铁磁性理论

姜寿亭 编著

科学出版社

铁磁性理论

姜寿亭 编著

科学出版社

1993

（京）新登字 092 号

内 容 简 介

本书系统地介绍了铁磁性量子理论的基本概念、模型和方法，重点介绍了近年来在磁性理论研究中所取得的新成果．全书分七章，其内容包括：自发磁化的量子理论、计算自发磁化随温度变化的各种近似方法、铁磁相变理论、巡游电子磁性理论、晶体场理论、磁晶各向异性的单离子模型计算方法等．书中对一些难以理解的物理概念作了较多的说明；对于一些复杂的数学过程作了较细致的推导，通篇写得比较通俗易懂．

本书可作为大专院校有关专业高年级学生和研究生的教材，也可作为从事磁学和固体物理研究工作的科技人员的参考和自学用书．

铁 磁 性 理 论

姜寿亭 编著

责任编辑 鄢德平

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1993 年 7 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1993 年 7 月第一次印刷 印张：18 7/8

印数：1—1 200 字数：501 000

ISBN 7-03-003346-9/O · 606

定价：19.60 元

序

近年来，磁性理论获得了惊人的发展，在许多方面实现了对磁性系统的微观量子理论的计算，并且取得了与实验相符合的结果．同时，随着实验技术的提高和实验设备的改进，已经可以对磁性系统进行多方面的微观测量，这些测量结果也迫切需要用磁性的量子理论来加以解释．因此，发展和普及关于磁性的量子理论已经成为当前我国广大磁学工作者一个亟待解决的课题．

为了适应这种形势，早在 1980 年我就建议姜寿亭同志撰写《铁磁性理论》一书．本书初稿于 1982 年完成，经我审查后作为研究生教材在山东大学试用，效果很好．后来，在广泛征集磁学界各位专家、教授意见的基础上，又作了许多重要的补充和修改．修改后作为教材在山东大学磁学专业使用．在这次出版前，我又对全书作了全面审查．

《铁磁性理论》一书在系统地总结磁性理论近期研究成果的基础上对铁磁性理论作了全面的、深入浅出的介绍．其内容包括各种铁磁物质自发磁化的量子理论、自发磁化的各种近似计算方法、铁磁相变理论、金属铁磁性理论、晶体场理论以及磁晶各向异性的单离子模型计算方法等．可以说，它是对我写的《铁磁学》(人民教育出版社，1965)一书在理论方面的深入和发展．同时，它又是固体理论在磁性系统方面的一种具体应用．因此，它可作为磁学专业和固体物理专业的理论指导用书．本书在写法上浅显易懂、概念清晰，理论系统完整，非常适合于作为高等院校磁学专业和固体物理专业的教学用书，特别适合于从事磁学和固体物理研究工作的同志学习铁磁性理论使用．

我期望本书的出版能为繁荣我国的铁磁性理论研究、发展我国的磁学事业作出贡献．由于作者和我的学术水平有限，书中一

定有不少缺点和错误，我们恳切地希望各位同志能随时给予批评、指正。

山东大学磁学教研室的同志们对本书的完成给予热情支持和帮助。在此，我代表作者和我本人向他们及对本书的出版给予支持和帮助的其他同志表示衷心的谢意。

郭贻诚

1987 年 5 月于济南

目　　录

序
第一章　铁磁物质自发磁化的量子理论…… 1
§1.1　铁磁性物质原子结构的特点 …… 2
§1.2　交换作用的物理图象 …… 7
§1.3　多原子系统的电子交换作用 …… 22
§1.4　超交换作用 …… 36
§1.5　RKKY 交换作用 …… 63
参考文献 …… 78
第二章　自旋波理论…… 79
§2.1　自旋波的经典理论 …… 80
§2.2　布洛赫自旋波理论 …… 88
§2.3　霍耳斯坦-普利马科夫二次量子化方法 …… 99
§2.4　自旋波相互作用理论 …… 117
§2.5　自旋动力学——从自旋波到孤子 …… 125
参考文献 …… 135
第三章　计算自发磁化的若干近似方法…… 137
§3.1　分子场近似方法 …… 137
§3.2　分子场近似方法的改进 …… 148
§3.3　贝特近似 …… 156
§3.4　高温展开方法 …… 171
§3.5　格林函数方法 …… 178
参考文献 …… 200
第四章　铁磁相变理论…… 202
§4.1　临界现象和临界指数 …… 202
§4.2　平均场理论 …… 206
§4.3　标度理论 …… 213
§4.4　重整化群理论 …… 220

§4.5 临界指数的计算 …… 226
参考文献 …… 251
第五章 金属铁磁性理论 …… 253
§5.1 引言 …… 253
§5.2 赫伯德模型 …… 257
§5.3 斯托纳理论——赫伯德模型的哈特利-福克近似 …… 273
§5.4 巡游电子磁性的唯象理论 …… 289
§5.5 金属中的自旋波理论——无规相近似中的集体激发 …… 313
§5.6 自旋涨落的自洽重整化理论 …… 326
参考文献 …… 340
第六章 晶体场理论 …… 343
§6.1 引言 …… 344
§6.2 晶体场 …… 347
§6.3 $3d^1$ 系统在晶体场中的能级分裂 …… 364
§6.4 $3d^2$ 系统的弱场近似 …… 380
§6.5 d^2 系统的强场近似 …… 394
§6.6 d^2 系统的严格计算 …… 415
§6.7 d^3 系统的严格计算 …… 429
§6.8 f^1 系统在晶体场中的能级分裂 …… 443
参考文献 …… 459
第七章 磁晶各向异性的单离子模型计算 …… 461
§7.1 磁晶各向异性 …… 462
§7.2 自旋哈密顿量 …… 469
§7.3 基态为轨道单重态的 3d 离子的磁晶各向异性的计算 …… 499
§7.4 基态为轨道简并态的 3d 离子的磁晶各向异性的计算 …… 507
§7.5 铁氧体中 4d,5d 离子磁晶各向异性的计算 …… 523
§7.6 4f 族离子磁晶各向异性的计算 …… 536
§7.7 磁晶各向异性常数随温度的变化 …… 543
参考文献 …… 549
附录一 有关点群的基本知识 …… 551
附录二 维格纳-埃伽定理和斯蒂芬等价算符 …… 564
附表 1 某些球谐函数的形式 …… 568

附表 2　某些类氢原子归一化径向波函数 …… 574
附表 3　关于 $\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_2^{m*}(\theta,\varphi)Y_1^{k}(\theta,\varphi)Y_2^{m'}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi$ 的积分值 …… 575
附表 4　由基 ϕ_{n,l,m_l} 所产生的 O_h, T_d, D_3, D_{4h}, C_{4v}, C_{2v} 群不可约表示的关系 …… 576
附表 5　O 群直积表示 $\Gamma_i\otimes\Gamma_j$ 的不可约成分 …… 577
附表 6　由球谐函数 Y_l^m 产生的 O 群的不可约表示的基函数 …… 578
附表 7　由 Y_l^m 所产生的 D_{4h} 群不可约表示的基函数 …… 581
附表 8　由 Y_l^m 所产生的 D_3 群不可约表示的基函数…… 583
附表 9　d 电子的 5 个 φ 函数在 O 群对称操作下的变换性质 …… 586
附表 10　某些常用点群的特征标表 …… 587
附表 11　$(3d)^n$ 自由离子的某些适用常数…… 590
附表 12　常用物理常数 …… 592
主要参考书目…… 593
索引…… 594

• ▼ •

第一章　铁磁物质自发磁化的量子理论

1928年海森伯（W. Heisenberg）把铁磁物质的自发磁化归结为原子磁矩之间的直接交换作用从而正确地揭示了自发磁化的量子本质．这一理论不但成功地解释了物质存在铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性等实验事实，而且为进一步导出低温自旋波理论、铁磁相变理论及铁磁共振理论奠定了基础．后来，克喇末（H. A. Kramers）提出、安德森（P. W. Anderson）进而完善了超交换作用理论，这一理论以氧离子为媒介正确地解释了磁性氧化物中所存在的反铁磁性和亚铁磁性．差不多与此同时，糟谷（T. Kasuya）和芳田（K. Yosida）在研究Mn在Cu中的稀释合金的超精细结构时推广了鲁德曼（M. A. Ruderman）和基特耳（C. Kittel）关于核磁矩之间的间接交换作用机制，提出了RKKY（Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida）交换作用理论．这一理论借传导电子的极化而实现了原子磁矩之间的交换作用，这就成功地解释了稀土金属及其合金中的复杂磁结构现象．

上述理论的一个共同出发点是假定承担磁性的d电子或f电子由于强烈的电子关联被局域于各个原子之中从而产生固有的原子磁矩．因此这一模型又称作局域电子模型．

近期研究表明，铁族金属中的磁电子状态不同于上面的模型．在这些金属中，承担磁性的d电子不是局域于各原子之中，而是在各原子的d轨道上依次游移．因此，研究这类金属的磁性需要采用巡游电子模型．

关于巡游电子理论，我们将在第五章进行专门讨论．在这一章里，我们将集中介绍局域电子模型的各种交换作用理论．在介绍这一问题之前，我们先讨论一下磁性原子的结构特点．

§1.1 铁磁性物质原子结构的特点

我们知道，虽然所有的原子在磁场中都表现出某种程度的磁性。但是，那些仅由封闭电子壳层(满壳层)构成的原子，由于

$$\mu_z = \frac{-e}{2mc}\sum_{i=1}^{N}[(J_z)_i + (S_z)_i]$$

$$= \frac{-e}{2mc}\sum_{n=1}^{n}\left[\sum_{l_i=0}^{n-1}\sum_{m_i=-l_i}^{l_i}2(m_l)_i\hbar + n^2\sum_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}2(S_z)_i\hbar\right]$$

$$= 0 \qquad (1.1\,1)$$

因而不具有固有磁矩。它们在磁场中由于各个壳层中的电子受感应而表现为抗磁性。如果有价电子，当它们形成金属时，价电子也仅表现出抗磁效应和顺磁效应。所以，仅由这样的原子组成的物质，只具有微弱的抗磁性或顺磁性，而不可能表现出铁磁性或亚铁磁性。

只有那些具有未满额内部电子壳层的原子，由于

$$\mu_z = \frac{-e}{2mc}\sum_{n=1}^{n}\left[\sum_{l_i=0}^{n-1}\sum_{m_i=-l_i}^{l_i}2(m_l)_i\hbar + n^2\sum_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}2(S_z)_i\hbar\right]$$

$$\neq 0 \qquad (1.1.2)$$

才具有固有磁矩。包含这样原子的物质，在一定条件下，方有可能形成铁磁性或亚铁磁性。因此，当我们研究物质的铁磁性时，我们应主要讨论那些具有未满额内部电子壳层的原子。这就是过渡族元素的原子。

过渡族元素有五类：铁族(3d 壳层未满)、钯族(4d 壳层未满)、稀土族(又叫镧族，4f 壳层未满)、铂族(5d 壳层未满)、锕族(5f，6d 壳层未满)。由于钯族和铂族属于顺磁性元素，很少在磁性材料中使用；锕族是放射性元素，到目前为止还未曾在磁性材料中使用过，所以有关这方面的理论不多。而目前应用最广、研究最多的是铁族元素和稀土族元素，下面我们着重介绍这两族元素的

原子结构特点.

一、铁族元素

铁族元素包括钪（Sc）、钛（Ti）、钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）等八种元素. 铁族元素的内层电子组态是 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$，都已满额. 铁族元素未满额的是 3d 壳层. 在 3d 壳层之外，还有两个 4s 电子. 由于在能量上 3d 态反而高于 4s 态，所以钪之前的元素钾和钙先逐个填充 4s 态，而不填充 3d 态. 到元素钙，4s 态已被填满，3d 态则是完全空着的. 从钪开始，电子被逐一填充到 3d 态. 但到了元素铬，又稍有变动. 这时，由于 3d 态上 4 个电子的影响，使一个 4s 电子转入了 3d 态. 所以，铬的 3d 态有 5 个电子，4s 态只有 1 个电子. 尔后的元素锰，4s 态又被填满. 铁、钴、镍则在锰的基础上，再继续填充 3d 态. 到元素铜，又出现了类似铬的情况，它的 4s 态的 1 个电子跑到 3d 态，使 3d 态变为 10 个电子，而 4s 态上只剩下 1 个电子.

铁族元素的固有磁矩来源于 3d 电子，其孤立原子或离子的磁矩大小可由洪德（Hund）定则确定. 铁族元素的化学性质主要取决于 4s 电子，同时也部分地取决于 3d 电子. 形成固有磁矩的 3d 电子，外围仅仅有两个 4s 电子. 所以当铁族元素同其他元素形成离子化合物时，由于 4s 电子的移去，3d 电子便暴露在最外边，使 3d 电子易于受晶体场的影响，轨道磁矩大部分被“冻结”. 这时，铁族元素的磁矩主要来自 3d 电子的自旋. 这是铁族元素的一个重要特征.

当铁族元素形成金属或合金时，其磁性与孤立原子状态有很大差异. 钪、钛、钒呈顺磁性；铁、钴、镍呈铁磁性，单个原子的平均磁矩分别为 $2.2\mu_B$，$1.7\mu_B$，$0.6\mu_B$；铬在低温下的磁矩排列为正弦形，振幅为 $0.6\mu_B$；锰是反铁磁性的；铜和锌是抗磁性的. 这时，4s 电子形成很宽的能带，近于自由状态. 3d 电子不仅易受晶体场的影响，而本身也处于局域态和扩展态之间，使之难于处理. 通常

可用两种方式来描写它.

(1) 局域电子模型: 3d 电子被局域于原子轨道,而把晶体场作为一个微扰.

(2) 巡游电子模型: 3d 电子不再局域于某一个原子,而可以在各个原子的 d 轨道上依次游移.

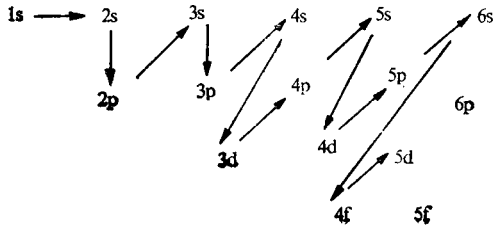
最近几年,巡游电子模型的研究取得了实质性的进展. 关于这方面的理论将在第五章讨论.

二、稀土元素

镧族的 15 种元素 (从原子序数 57 的镧到原子序数 71 的镥) 及原子序数为 39 的钇、原子序数为 21 的钪,统称为稀土元素. 后两种元素虽然在原子序数上与镧系并不衔接,但都属于第三副族,其化学性质同镧系相似,且又常常与镧系元素共存于矿物中,所以也被包括在稀土元素之列.

钪和钇都是三价元素,它们形成固体状态时,失掉 3 个价电子,其离子没有固有磁矩,因此在磁性上并不显得重要.

镧族元素的电子组态是: 从 1s 到 4d 的内部壳层全部满额,外壳层的 $5s^2,5p^6,6s^2$ 态也已填满,但处于 5s,5p,6s 态以内的 4f 壳层则刚刚开始填充. 填满 4f 壳层共需 14 个电子,镧的 4f 态还是空的,从铈开始在 4f 态上填充第一个电子,直至镱和镥才将 4f 态全部填满. 镧系的 15 种元素由于外层电子结构相同,因而有相似的化学性质,它们之间的差别主要是 4f 态电子数的不同. 关于镧族元素各壳层电子的填充规律可总结为如下形式:



个别元素的填充也有例外，如 4f 态和 5d 态的能级非常接近，故也有的元素（像 La，Ce，Gd，Lu）是先在 5d 态填一个电子，再填 4f 态。

镧族元素的固有磁矩来自 4f 态上的电子，其磁矩的大小可用洪德定则确定。需要注意的是，产生固有磁矩的 4f 电子是较内层的电子，外有 $5s^2$，$5p^6$ 电子作屏蔽，因此受晶体场的影响较小，在计算磁矩时，应按总角动量计算。

镧族元素按 4f 态电子的填充情况被分为两部分：4f 态的填充电子数在 7 以下者（从镧到铕）称为轻稀土元素；4f 态的填充电子数达到或超过 7 者（从钆到镥）称为重稀土元素。按洪德定则，轻稀土元素的原子磁矩为轨道总磁矩与自旋总磁矩之差，因而原子磁矩较小；重稀土元素的原子磁矩为轨道总磁矩与自旋总磁矩之和，因而原子磁矩较大。这是两者的重要差别。

当稀土元素与其他元素形成离子键化合物时，它最外层的 3 个价电子跑到另外元素上，稀土元素呈三价正离子状态。这时稀土离子间 4f 电子的交换作用，是通过中间负离子进行的，称为超交换作用。

当稀土元素形成金属或合金时，除个别情况（如 Eu^{2+}，Yb^{2+} 等）外，都显示三价状态。进入导带的 3 个电子，2 个来自 6s 态，1 个来自 5d 态或 4f 态。由于外部 $5s^2$，$5p^6$ 电子的屏蔽作用，所以近邻原子间 4f 电子的波函数重叠甚少，直接交换作用很弱。磁性原子之间的交换作用主要是通过传导电子的极化来进行的。这便是著名的 RKKY 交换作用。

由于稀土元素的原子序数远比铁族元素大，所以稀土元素的轨道磁矩和自旋磁矩要比铁族元素大得多，且轨道磁矩和自旋磁矩之间的耦合作用（L-S 耦合）也要比铁族元素强得多。这种强的 L-S 耦合再通过轨道与晶体场之间的静电相互作用，使稀土元素组成的合金或化合物具有很强的磁各向异性。这是稀土元素的一个重要特征。

铁族元素的 3d 电子或稀土元素的 4f 电子在晶体中存在着各

种相互作用，这些相互作用一般可用下面的哈密顿量来表示：

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_W + \mathscr{H}_V + \mathscr{H}_\lambda + \mathscr{H}_S + \mathscr{H}_H \quad (1.1.3)$$

其中 $\mathscr{H}_W$ 为原子内电子的库仑相互作用（W）；$\mathscr{H}_V$ 为周围的配位离子产生的晶体场（V）；$\mathscr{H}_\lambda$ 为同一原子内电子的自旋-轨道耦合作用（λ）；$\mathscr{H}_S$ 为电子的自旋-自旋相互作用，主要包括原子内电子自旋的磁偶极子相互作用及原子间电子的交换相互作用（S）；$\mathscr{H}_H$ 为与外磁场的相互作用（H）。除此之外，还有电子自旋与核自旋的相互作用（I）以及电子与核四极矩间的相互作用（Q）。

对于晶体内的 3d 电子和 4f 电子，以上各项的大小变化很大，其大致的数值范围如图 1.1 所示。

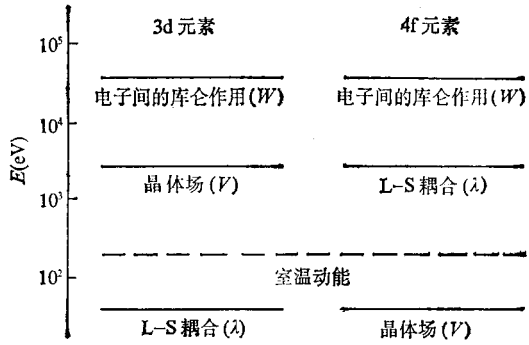


图 1.1　晶体内 3d 和 4f 电子的各种相互作用的大体比较

在以上各种相互作用中，对磁性产生主要影响的是 $\mathscr{H}_V$，$\mathscr{H}_\lambda$ 和 $\mathscr{H}_S$。下面仅就三种情况作一简单的说明：

（1）弱晶体场（$W > \lambda > V$）

这种情形可以按自由原子的情形考虑，其 L，S 和 J 可由洪德定则求出。晶体场 V 作用于由 J 指定的轨道-自旋状态，可作为微扰处理。稀土金属及其离子晶体可以作为属于该情况的一些例子。

（2）中间情形（$W > V > \lambda$）

在这种情况下洪德定则仍然成立，但晶体场使轨道态发生能级分裂，其结果使轨道角动量全部"冻结"或部分消失．在前一种情形下，可只考虑与自旋 S 有关的哈密顿量．某些铁族元素的卤化物、氧化物便可作为这一情形的典型例子．

(3) 强晶体场 ($V > W > \lambda$)

在这种情况下 L-S 耦合遭到破坏，L 和 M_L 不再是好量子数．电子占有被晶体场所分裂的轨道态．它们的排列不再遵守洪德定则，出现了所谓的低自旋态．作为例子，可以举出部分过渡金属的盐类，特别是铁族氰化物等．

有关磁性系统哈密顿量的计算，我们在后面将作详细讨论．现在我们来研究自发磁化的起源问题．

§1.2 交换作用的物理图象

上一节指出，表现为铁磁性的物质应当具有固有原子磁矩．但是，仅仅具有原子磁矩的物质还不足以表现为铁磁性．因为热运动使各个原子磁矩的方向趋于混乱排列．这样，尽管单个原子具有磁矩，但对整个系统来讲，总磁矩依然为零．那么，是什么作用对抗热运动的影响使各个原子的磁矩排列在一个方向从而使整个系统表现出强的磁性呢？早在 1907 年外斯 (P. Weiss)[1] 就正确地指出，在铁磁体内部存在强大的"分子场" (估计为 10^7 Oe*)，正是这种"分子场"克服热运动的作用使一个磁畴内的磁矩排列在一个方向，从而产生自发磁化．当时这只不过是一个唯象的假说．直到 1928 年弗伦克尔 (Я. И. Френкель)[2] 和海森伯[3]才各自独立地提出了交换作用的理论模型，从而正确地说明了铁磁体的自发磁化来源于电子之间的交换作用．海森伯的交换作用模型虽然过于简单，但有助于理解交换作用的物理图象，所以我们先从这一模型讲起．

---

* $1\text{Oe} \triangleq (1000/4\pi)\text{A/m}$.

一、氢分子模型[4,5]

考虑一个氢分子系统，它由两个氢原子 a，b 组成，其情形如图 1.2 所示. 当两个原子核之间的距离无限大时，它实际上是两个孤立的氢原子. 这时，每个氢原子的基态能量为 E_0，其相应的波函数分别为

$$\left.\begin{aligned}\phi_a(r_{a1}) = \phi_a(r_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_1/a_0}\\ \phi_b(r_{b2}) = \phi_b(r_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_2/a_0}\end{aligned}\right\} \tag{1.2.1}$$

其中 a_0 为原子的玻尔半径 ~ 0.529 Å.

显然，$\phi_a(r_1)$ 和 $\phi_b(r_2)$ 分别满足如下的单粒子薛定谔方程：

$$\left.\begin{aligned}\left(-\frac{\hbar^2\nabla_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{a1}}\right)\phi_a(r_1) = E_0\phi_a(r_1)\\ \left(-\frac{\hbar^2\nabla_2^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{b2}}\right)\phi_b(r_2) = E_0\phi_b(r_2)\end{aligned}\right\} \tag{1.2.2}$$

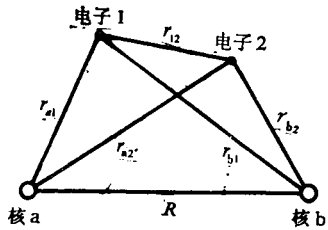


图 1.2 氢分子相互作用示意图

这样，当不考虑两个原子间的相互作用时，两个氢原子系统的电子波函数应为

$$\Psi_{\mathrm{I}} = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \tag{1.2.3}$$

但是，如果两个氢原子互相靠近，成为一个氢分子，由于电子的全同性，便不能确认哪一个电子属于原子 a，哪一个电子属于原子 b. 因此两个氢原子组成的系统还同样地存在着另一个波函数

$$\Psi_{\mathrm{II}} = \phi_a(r_2)\phi_b(r_1) \tag{1.2.4}$$

Ψ_{I} 和 Ψ_{II} 都满足下列的薛定谔方程：

$$\left.\begin{aligned}\hat{H}_0\Psi_{\mathrm{I}} = 2E_0\Psi_{\mathrm{I}}\\ \hat{H}_0\Psi_{\mathrm{II}} = 2E_0\Psi_{\mathrm{II}}\end{aligned}\right\} \tag{1.2.5}$$

其中

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \tag{1.2.6}$$

为两个孤立氢原子的共同哈密顿量．其实，由于两个电子的坐标 r_{a1} 和 r_{b2} 互换时哈密顿量 $\hat{H}_0$ 保持不变，所以该系统存在着两个波函数 Ψ_{I} 和 Ψ_{II} 则是必然的．因此，这样两个氢原子所组成的系统的波函数应为 Ψ_{I} 和 Ψ_{II} 的线性组合：

$$\left.\begin{aligned} u_{\mathrm{S}} &= \Psi_{\mathrm{I}} + \Psi_{\mathrm{II}} \\ u_{\mathrm{A}} &= \Psi_{\mathrm{I}} - \Psi_{\mathrm{II}} \end{aligned}\right\} \tag{1.2.7}$$

前者是对称的，后者是反对称的．两者是简并的，对应于同一能量 $2E_0$。

现在我们讨论氢分子问题．在略去电子的自旋与轨道以及自旋与自旋之间的磁耦合作用后，氢分子系统的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H} = &-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{R} \\ &- \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} = \hat{H}_0 + \hat{H}^{(1)} \end{aligned} \tag{1.2.8}$$

其中

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}$$

为两个原子之间的相互作用哈密顿量．一般有，$\hat{H}^{(1)} \ll \hat{H}_0$，因此可把 $\hat{H}^{(1)}$ 作为氢分子系统中的微扰项，而基态波函数取为两个氢原子的波函数．由于我们略去了轨道与自旋之间的耦合作用，所以其基态波函数可以描写为轨道波函数与自旋波函数的乘积：

$$\Phi = Cu\chi \tag{1.2.9}$$

其中 C 为归一化常数，u 为两个电子的轨道波函数，χ 为两个电子的自旋波函数．按照电子系统的波函数应为反对称波函数的要求，Φ 应有如下形式

$$\begin{aligned} \Phi_{\mathrm{I}} = C_{\mathrm{I}} u_{\mathrm{S}} \chi_{\mathrm{A}} = C_{\mathrm{I}}[&\phi_{\mathrm{a}}(r_1)\phi_{\mathrm{b}}(r_2) + \phi_{\mathrm{b}}(r_1)\phi_{\mathrm{a}}(r_2)] \\ &\cdot \chi_{\mathrm{A}}(S_{z1}, S_{z2}) \end{aligned} \tag{1.2.10a}$$

$$\Phi_{II} = C_{II}u_A\chi_S = C_{II}[\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_2) - \phi_b(\boldsymbol{r}_1)\phi_a(\boldsymbol{r}_2)] \cdot \chi_S(S_{z1}, S_{z2}) \tag{1.2.10b}$$

其中

$$\chi_A(S_{z1}, S_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(S_{z1})\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{z2}) - \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{z1})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{z2})] \tag{1.2.11}$$

为自旋反对称波函数. 它代表两电子自旋反平行，是自旋的单重态.

$$\chi_S(S_{z1}, S_{z2}) = \begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}}(S_{z1})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{z2}) & (1.2.12a) \\ \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{z1})\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{z2}) & (1.2.12b) \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(S_{z1})\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{z2}) + \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{z1})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{z2})] & (1.2.12c) \end{cases}$$

为自旋对称波函数. 它代表两电子自旋平行，是自旋的三重态. 在这种情况下，自旋角动量平方的本征值为 $2\hbar^2$，而式 (1.2.12a)、(1.2.12b) 和 (1.2.12c) 分别表示自旋角动量在 z 轴的投影为 $1\hbar$，0 和 $-1\hbar$.

式 (1.2.10) 中的 C_I 和 C_{II} 为归一化常数，容易证明

$$\left.\begin{aligned} C_I^2 &= \frac{1}{2(1+\Delta^2)} \\ C_{II}^2 &= \frac{1}{2(1-\Delta^2)} \end{aligned}\right\} \tag{1.2.13}$$

其中

$$\Delta^2 = \iint \Psi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\Psi_b(\boldsymbol{r}_1)\Psi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_a(\boldsymbol{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 = \left|\int \Psi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\Psi_b(\boldsymbol{r}_1)d\tau_1\right|^2 = \frac{1}{(\pi a_0^3)^2}\left|\int e^{-\frac{r_{a1}+r_{b1}}{a_0}}d\tau_1\right|^2 \tag{1.2.14}$$

即有

$$\Delta = \frac{1}{\pi a_0^3}\int e^{-\frac{r_{a1}+r_{b1}}{a_0}}d\tau_1 \tag{1.2.15}$$

Δ称为重叠积分，它代表原子 a 的电子波函数与原子 b 的电子波函数的重叠程度．当两波函数正交时，Δ为零；非正交时，

$$0 < \Delta \leqslant 1.$$

把式 (1.2.10a)、式 (1.2.10b) 和式 (1.2.8) 分别代入下面的方程：

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \tag{1.2.16}$$

可求出对应于波函数 Φ_{I} 的能量 E_{I} 以及对应于波函数 Φ_{II} 的能量 E_{II} 分别为

$$E_{\mathrm{I}} = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K + A}{1 + \Delta^2} \tag{1.2.17a}$$

$$E_{\mathrm{II}} = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K - A}{1 - \Delta^2} \tag{1.2.17b}$$

其中

$$K = \iint |\phi_a(r_1)|^2 \left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \right) |\phi_b(r_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \tag{1.2.18}$$

$$A = \iint \phi_a^*(r_1)\phi_b^*(r_2) \left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \right) \phi_a(r_2)\phi_b(r_1) d\tau_1 d\tau_2 \tag{1.2.19}$$

K 的物理意义比较明显，第一项代表氢分子的两个电子间的排斥势能，第二项

$$\begin{aligned} &\iint |\phi_a(r_1)|^2 e |\phi_b(r_2)|^2 e \frac{1}{r_{b1}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int e |\phi_b(r_2)|^2 d\tau_2 \int \frac{\rho_a(r_1)}{r_{b1}} d\tau_1 \\ &= \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_a(r_1) d\tau_1 \end{aligned}$$

代表原子核 b 对原子 a 中电子的吸引势能．同样，第三项代表原子核 a 对 b 中电子的吸引势能．这三项都是库仑能量．

A 的物理意义比较复杂，是一种量子效应．为了便于理解，令

$$\rho_{ab}(r_1) = -e\phi_a^*(r_1)\phi_b(r_1) \tag{1.2.20a}$$

$$\rho_{ab}^*(r_2) = -e\phi_a(r_2)\phi_b^*(r_2) \tag{1.2.20b}$$

$\rho_{ab}(r_1)$ 和 $\rho_{ab}(r_2)$ 通常称为"交换电荷密度". 其中 $\rho_{ab}(r_1)$ 代表电子 1 既以 $\phi_a(r_1)$ 的形式出现、又以 $\phi_b(r_1)$ 的形式出现所表现的电荷密度. 当然,这里所说的电荷密度只是从形式上谈的,因为实际上 $\rho_{ab}(r_1)$ 可能是复数. $\rho_{ab}(r_1)$ 的出现是全同性粒子交换波函数的结果,因而是一种量子效应. 同样, $\rho_{ab}(r_2)$ 是电子 2 既以 $\phi_a(r_2)$ 的形式出现, 同时又以 $\phi_b(r_2)$ 形式出现所表现的电荷密度. 因此,A 中的第一项是两个"交换电荷密度"之间静电排斥势能. 第二项

$$\int \frac{\rho_{ab}(r_1)}{r_{b1}} d\tau_1 \int e\phi_a^*(r_2)\phi_b(r_2)d\tau_2 = \Delta^* \int \frac{\rho_{ab}(r_1)}{r_{b1}} d\tau_1 \tag{1.2.21}$$

表示原子核 b 对"交换电荷密度" $\rho_{ab}(r_1)$ 的静电吸引势能乘以重叠积分 Δ^*. 同样,第三项表示原子核 a 对"交换电荷密度"$\rho_{ab}^*(r_2)$ 的静电吸引势能乘以重叠积分 Δ. 当两电子的轨道波函数 $\phi_a(r)$ 和 $\phi_b(r)$ 正交时,重叠积分Δ为零. 这时, A中的第二项和第三项也随之为零. 可见, 第二项及第三项的作用只出现在轨道非正交的情况下.

我们称A所表示的相互作用为"交换作用". 可见, 交换作用和库仑作用类似,是一种静电作用. 不过,交换电荷密度比普通电荷密度一般要小得多, 所以交换作用能A也比库仑作用能K小得多. 通常,A仅为K的十分之一左右.

为简单起见, 我们假设 $\Delta = 0$, 即 ϕ_a 和 ϕ_b 为正交波函数. 这时

$$E_I = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K + A \tag{1.2.22a}$$

$$E_{II} = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K - A \tag{1.2.22b}$$

E_I 和 E_{II} 分别为对应于自旋单重态和自旋三重态的能量.

以上是用亥特勒-伦敦（Heitler-London）近似对氢分子系统所作的计算．这一方法的特点是过分强调了电子之间的库仑排斥作用，因而只适合于原子核相距较远的情况．为了说明交换作用的物理图象，下面再用“分子轨道近似”对氢分子系统进行计算．与亥特勒-伦敦近似相反，分子轨道近似过分忽视了电子之间的库仑排斥作用，认为氢分子中的每一个电子围绕着两个原子核作同等的运动．因而，氢分子系统的哈密顿量可以写为如下的形式：

$$\left.\begin{aligned}\hat{H}_1 &= \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b1}}\right)\\ \hat{H}_2 &= \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \left(\frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b2}}\right)\\ \hat{H}_{12} &= \frac{e^2}{r}\end{aligned}\right\} \tag{1.2.23}$$

显然，单电子波函数应满足下面的薛定谔方程：

$$\left.\begin{aligned}\hat{H}_1\phi_n(\boldsymbol{r}_1) &= E_n\phi_n(\boldsymbol{r}_1)\\ \hat{H}_2\phi_m(\boldsymbol{r}_2) &= E_m\phi_m(\boldsymbol{r}_2)\end{aligned}\right\} \tag{1.2.24}$$

而根据前面的讨论，氢分子系统电子的空间波函数应为

$$u_S(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = N_S[\phi_n(\boldsymbol{r}_1)\phi_m(\boldsymbol{r}_2) + \phi_m(\boldsymbol{r}_1)\phi_n(\boldsymbol{r}_2)] \tag{1.2.25}$$

$$u_A(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = N_A[\phi_n(\boldsymbol{r}_1)\phi_m(\boldsymbol{r}_2) - \phi_m(\boldsymbol{r}_1)\phi_n(\boldsymbol{r}_2)] \tag{1.2.26}$$

其中 N_S，N_A 为归一化常数．方程 (1.2.24) 的一个近似解是将 ϕ_n 和 ϕ_m 取为两个氢原子波函数的线性组合．如设 ϕ_a 和 ϕ_b 分别为氢原子 a 和氢原子 b 的轨道波函数，则这样的组合有

$$\Psi_p(\boldsymbol{r}) = N_p[\phi_a(\boldsymbol{r}) + \phi_b(\boldsymbol{r})] \tag{1.2.27}$$

$$\Psi_q(\boldsymbol{r}) = N_q[\phi_a(\boldsymbol{r}) - \Psi_b(\boldsymbol{r})] \tag{1.2.28}$$

其中 $\Psi_p(\boldsymbol{r})$ 对于交换原子核 a，b 的坐标是对称的，$\Psi_q(\boldsymbol{r})$ 对于交换原子核 a，b 的坐标是反对称的；N_p，N_q 是归一化常数．在 $\phi_a(\boldsymbol{r})$，$\phi_b(\boldsymbol{r})$ 已经归一化的前提下，容易得到

$$\left.\begin{aligned}N_p^2 &= \frac{1}{2(1+\Delta)}\\ N_q^2 &= \frac{1}{2(1-\Delta)}\end{aligned}\right\} \tag{1.2.29}$$

其中

$$\Delta = \int \phi_a^*(r)\phi_b(r)d\tau \tag{1.2.30}$$

可以证明，$\Psi_p(r)$，$\Psi_q(r)$ 是方程(1.2.24)的相当好的近似解．在这样的近似下，根据式 (1.2.26)、式 (1.2.25) 可得氢分子系统的空间波函数为

$$u_A(r_1,r_2) = N_A[\Psi_p(r_1)\Psi_q(r_2) - \Psi_q(r_1)\Psi_p(r_2)] \tag{1.2.31}$$

$$u_S^{I}(r_1,r_2) = \Psi_p(r_1)\Psi_p(r_2) \tag{1.2.32a}$$

$$u_S^{II}(r_1,r_2) = \Psi_q(r_1)\Psi_q(r_2) \tag{1.2.32b}$$

$$u_S^{III}(r_1,r_2) = N_S[\Psi_p(r_1)\Psi_q(r_2) + \Psi_q(r_1)\Psi_p(r_2)] \tag{1.2.32c}$$

在以上 4 个波函数中，u_A 和 u_S^{I} 所对应的能量要比另外两个波函数所对应的能量小得多，而且 u_S^{I} 对应于系统的基态．为了说明 u_S^{I} 和 u_A 所表示的电子运动状态，可将它们展开：

$$u_S^{I}(r_1,r_2) = \Psi_p(r_1)\Psi_p(r_2) = \frac{1}{2(1+\Delta)}\{[\phi_a(r_1) + \phi_b(r_1)][\phi_a(r_2) + \phi_b(r_2)]\} = \frac{1}{2(1+\Delta)} \cdot \{\phi_a(r_1)\phi_a(r_2) + \phi_b(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_b(r_1)\phi_a(r_2)\} \tag{1.2.33}$$

$$u_A(r_1,r_2) = \sqrt{\frac{1}{2(1-\Delta^2)}}\{\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_b(r_1)\phi_a(r_2)\} \tag{1.2.34}$$

在 u_S^{I} 中所包含的 $\phi_a(r_1)\phi_a(r_2)$ 项及 $\phi_b(r_1)\phi_b(r_2)$ 项代表两个电子同时围绕着一个原子核运动，是氢分子的一种“极化”状态．这种“极化”状态的出现是由于在分子轨道近似中忽视了电子间库仑排斥作用的结果．而 u_A 的形式则与亥特勒-伦敦近似中的反对称轨道波函数完全相同，它不包含氢分子的“极化”状态项．

下面计算氢分子的能量．为此，需解如下的薛定谔方程：

$$E = \iint u^*(r_1,r_2)[\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}]u(r_1,r_2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{1.2.35}$$

其中 $u(r_1,r_2)$ 应为式(1.2.25)或式(1.2.26)所示.

对于 $u_S(r_1,r_2)$，得到

$$E_I = E_n + E_m + 2N_S^2(K + A) \tag{1.2.36}$$

对于 $u_A(r_1,r_2)$，得到

$$E_{II} = E_n + E_m + 2N_A^2(K - A) \tag{1.2.37}$$

其中

$$E_n = \int \phi_n^*(r_1)\hat{H}_1\phi_n(r_1)d\tau_1 \tag{1.2.38a}$$

$$E_m = \int \phi_m^*(r_2)\hat{H}_2\phi_m(r_2)d\tau_2 \tag{1.2.38b}$$

$$K = \iint |\phi_n(r_1)|^2 \frac{e^2}{r} |\phi_m(r_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \tag{1.2.39}$$

$$A = \iint \phi_n^*(r_1)\phi_m^*(r_2) \frac{e^2}{r} \phi_m(r_1)\phi_n(r_2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{1.2.40}$$

当 ϕ_n 和 ϕ_m 正交时，我们有

$$E_I = E_n + E_m + K + A \tag{1.2.41a}$$

$$E_{II} = E_n + E_m + K - A \tag{1.2.41b}$$

同亥特勒-伦敦近似一样，E_I 和 E_{II} 分别对应于自旋单重态和自旋三重态. K 是两电子间的库仑排斥势能，A 是两电子间的交换作用能. 但是，将式(1.2.18)、式(1.2.19)同式(1.2.39)、式(1.2.40)相比较可知，尽管亥特勒-伦敦近似和分子轨道近似都能成功地处理氢分子问题，但两者给出的 K 和 A 却明显不同. 由亥特勒-伦敦近似所得的交换积分 A 为 3 项之代数和，其值可能为正也可能为负；而由分子轨道近似所得的交换积分 A 总为正值. 这就是说，对同一个系统采用不同的近似方法所得的交换积分可能有很大差别. 这一点是不难理解的，因为交换能实际上是忽略对轨道波函数作对称性要求所计算的静电作用能与考虑进轨道波函数的某种对称性(对称或反对称)所计算的静电作用能之差. 所以，交换能的大小与构成系统近似波函数的单电子波函数有关. 对于某些所取的单电子波函数来说，通过考虑系统轨道波函数的对称性要求

进行修正后的能量比原来未作这种修正的能量要小；而对于另外某些所取的单电子波函数来说，通过考虑系统轨道波函数的对称性要求进行修正后的能量比原来未作这种修正的能量要大. 这就使 A 成为一个不是唯一确定的量. 应该说，对于同一电子系统，两种不同的近似方法所得的基态总能量是大体相等的. 问题是，对于不同的近似方法，总能量在单电子能量、库仑能量和交换能量三者之间的相对分布却不相同. 这就造成了交换能的不唯一性. 一个能够说明这一问题的例子是氢分子的自旋三重态. 正如前面所看到的，对于这一状态来说，亥特勒-伦敦近似与分子轨道近似得出了完全相同的轨道波函数，因而两种近似应该得出相同的总能量. 但是由式 (1.2.18)、式 (1.2.19) 及式 (1.2.39)、式 (1.2.40) 可知，总能量在各项之间的分配却不一样. 这就使两种近似下交换能的大小不同. 由于任何波函数可以按多种方式根据对称性的要求由单电子波函数重新构造，因此，交换积分的值便不是一个唯一定义的量. 对此，洛丁(P. O. Lowdin)建议将自旋三重态与自旋单重态所对应的能量之差的一半作为“交换积分”的定义. 这样，对于任何给定的轨道波函数而言(不论是近似的还是准确的)，“交换积分”便成为一个唯一被定义的量. 根据这一定义，交换积分应为

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E}{2} &= N_S^2(K+A) - N_A^2(K-A) \\ &= K(N_S^2 - N_A^2) + A(N_S^2 + N_A^2) \qquad (1.2.42)\end{aligned}$$

只有当单电子波函数正交时，$N_S = N_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$，洛丁所定义的交换积分才等于 A. 我们知道，严格的分子轨道近似的单电子波函数是正交的，但是亥特勒-伦敦近似的单电子波函数却一般是非正交的. 尽管如此，当我们研究铁磁体中的交换作用时，即使对于亥特勒-伦敦近似也往往把洛丁所定义的交换积分取为 A.

上面我们简单计算并讨论了氢分子系统中的能量. 根据上面的讨论，关于交换作用的概念可以归纳如下：

1. 交换作用来自对于电子系统波函数的反对称要求. 在这一

要求下，如不考虑电子自旋与轨道间的耦合作用，电子系统的轨道波函数应为对称或反对称的形式。 譬如说，$|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)|^2$ 对于 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 是对称的，那就是说，当 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 为某一确定值时(如 $\boldsymbol{r}_1=\boldsymbol{p}$，$\boldsymbol{r}_2=\boldsymbol{q}$) 所得的 $|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)|^2$ 值与 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2$ 互换(即 $\boldsymbol{r}_1=\boldsymbol{q}$，$\boldsymbol{r}_2=\boldsymbol{p}$) 时所得的 $|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)|^2$ 值相等。但由于电子的不可分辨性，因此 $|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)|^2$ 只能被解释为一个电子在 p 点、另一个电子在 q 点的概率，而不可能指出哪一个电子是电子 1 哪一个电子是电子 2 .如果我们仍然要保留关于电子不变性的概念并将各电子加以识别的话，那就必然得出如下的观念：同一个系统的电子在迅速地、不可觉察地交换着它们的状态。这就使电子的状态密度包括正常状态密度和“交换状态密度”两部分，而“交换状态密度”之间的静电相互作用便是“交换作用”。

2. 由前面的分子轨道近似计算可知，对于单电子波函数的对称组合与反对称组合所构成的两个波函数来说，其主要差别在于交换能的符号不同。这就意味着两种状态所对应的 $1/r$ 的平均值不同，即在一种状态下电子倾向于互相靠近，而在另一种状态下电子倾向于互相避开。电子的这一行为称为“交换关联”。由于分子轨道近似所得的交换积分恒为正值，这就表明所谓的“交换关联”实际上代表了电子的如下属性：自旋平行的电子具有互相避开的趋势；自旋反平行的电子具有互相接近的趋势。这一结论同样地可由亥特勒-伦敦近似得出。需要指出的是，“交换关联”是电子的空间波函数应具有某种对称性的结果而不是电子之间库仑排斥的动力学效应。但是，对于自旋平行的电子而言，“交换关联”与库仑关联却具有一致的效果。在这里我们看到，“交换关联”使电子系统的能量与电子自旋的相对取向有关。

二、海森伯的铁磁性理论[6,7]

下面用氢分子模型讨论系统的基态能量同自旋的关系。为此，姑且把自旋看作经典矢量，于是系统总自旋角动量的平方为

$$\sigma^2=(\sigma_1+\sigma_2)^2=\sigma_1^2+2\sigma_1\cdot\sigma_2+\sigma_2^2 \qquad (1.2.43)$$

由于 $\boldsymbol{\sigma}_1^2$ 和 $\boldsymbol{\sigma}_2^2$ 的本征值都是 $\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{2}\right)\hbar^2=\frac{3}{4}\hbar^2$，而 $\boldsymbol{\sigma}^2$ 的本征值可借助两个电子的总自旋量子数 S 求出：

$$\boldsymbol{\sigma}^2=S(S+1)\hbar^2=\begin{cases}0,\ (\text{自旋单重态},\ S=0)\\ 2\hbar^2,\ (\text{自旋三重态},\ S=1)\end{cases} \tag{1.2.44}$$

因此，有

$$\boldsymbol{\sigma}_1\circ\boldsymbol{\sigma}_2=\begin{cases}-\frac{3\hbar^2}{4},\ (S=0)\\ \frac{\hbar^2}{4},\ (S=1)\end{cases} \tag{1.2.45}$$

于是式(1.2.22a)、式(1.2.22b)或式(1.2.41a)、式(1.2.41b)可合并为

$$E=\text{常量}-A\frac{2\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2}{\hbar^2}=\text{常量}-2A\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2 \tag{1.2.46}$$

这样，氢分子的基态能量 E 便与两个电子的自旋矩 $\boldsymbol{S}_1$ 和 $\boldsymbol{S}_2$（以 $\hbar$ 为单位）的相对取向有关．如 $A>0$，显然 $\boldsymbol{S}_1$ 与 $\boldsymbol{S}_2$ 取相同方向时，氢分子能量较低，是稳定态．反之，如 $A<0$，则 $\boldsymbol{S}_1$ 与 $\boldsymbol{S}_2$ 取相反方向时，氢分子的能量较低，是稳定态．

海森伯最早把氢分子交换作用模型推广到多原子系统，从而解释了铁磁性的自发磁化问题．他指出，正是电子之间的交换作用使不同原子的电子自旋排在同一方向，使物质产生了铁磁性．这就为外斯的分子场假说提供了理论根据．下面简单介绍这一理论．

设有一 N 个原子组成的系统．为简单起见，设原子的未满壳层是最外层轨道，而且这个轨道上只有一个电子．对于这样的原子系统，我们讨论交换作用时，可以只讨论每个原子中最外层的那个电子．在原子无极化的情况下(即没有两个电子同处于一个原子的最外层轨道上)，我们只须考虑不同原子中电子的交换作用．把式(1.2.46)推广到这样一个 N 个原子的系统，得到

$$E=\text{常量}-\frac{1}{\hbar^2}\sum_{i<j}2A_{ij}\boldsymbol{\sigma}_i\cdot\boldsymbol{\sigma}_j \tag{1.2.47}$$

其中 A_{ij} 为第 i 个原子的电子与第 j 个原子的电子的交换积分，$\boldsymbol{\sigma}_i$ 和 $\boldsymbol{\sigma}_j$ 分别为第 i 个原子上和第 j 个原子上电子的自旋角动量。由于交换作用是一种近程作用(波函数必须重叠)，这样上式的求和可只限于近邻原子的电子对，如果假设

$$A_{i,i\pm1} = A \tag{1.2.48}$$

于是式(1.2.47)可写为

$$E = 常量 - \frac{2A}{\hbar^2} \sum_{i<j\,(近邻)} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j \tag{1.2.49}$$

式(1.2.49)中求和的项数等于 $\frac{1}{2}zN$，z 为配位数。对于简立方、体心立方和面心立方晶体而言，z 分别为 6,8,12。

根据狄拉克 (P. A. M. Dirac) 的自旋矢量模型，这样一个 N 原子系统的电子自旋总矢量的平方为

$$\left(\sum_i \boldsymbol{\sigma}_i\right)^2 = \sum_i \boldsymbol{\sigma}_i^2 + \sum_{i\neq j} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j = Ns(s+1)\hbar^2 + \sum_{i\neq j} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j \tag{1.2.50}$$

其中 s 为每个电子的自旋量子数。如设 S 为 N 原子系统的电子总自旋量子数，则

$$\left(\sum_i \boldsymbol{\sigma}_i\right)^2 = S(S+1)\hbar^2 \tag{1.2.51}$$

因此

$$\sum_{i\neq j} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j = N(N-1)|\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j|_{平均} = [S(S+1) - Ns(s+1)]\hbar^2 \tag{1.2.52}$$

将式(1.2.52)代入式(1.2.49)可得

$$E = 常量 - \frac{zNA}{\hbar^2} |\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j|_{平均} = 常量 - \frac{zA}{N-1}[S(S+1) - Ns(s+1)] \tag{1.2.53}$$

由于 s 的数量级为 1，而 S 的数量级与其磁化强度的数量级相同，

即 $S \approx Ny$(y 为相对磁化强度)．故得

$$E_{ex} \approx -NzAy^2 \tag{1.2.54}$$

这一公式的精确度为 $\frac{1}{N}$．可见，在这一近似下交换能相当于一个“分子场”对于磁矩的作用，“分子场”的大小为

$$H_m = -\frac{\partial E_{ex}}{\partial y} \approx 2NzAy \tag{1.2.55}$$

将交换作用等效于“分子场”实际上是平均场近似，这个问题后面还要讨论．现在我们讨论与交换积分有关的问题．

由式(1.2.49)可知，交换积分 A 的大小和符号决定了物质的磁性．如 $A>0$，则各近邻原子未满壳层的电子自旋取同一方向时系统的能量最低，因此物质呈铁磁性，而且 A 越大，铁磁性越强(即居里点越高)．如 $A<0$，则近邻原子未满壳层的电子自旋取相反方向时系统的能量最低，因此物质呈反铁磁性或亚铁磁性．如 $A \approx 0$，则系统的能量与近邻原子未满壳层电子自旋的相对取向无关，因此物质呈顺磁性．可见，A 是决定物质磁性的一个重要参量．

计算交换积分十分复杂，计算的准确性取决于所用波函数的近似程度．对于氢分子模型，亥特勒-伦敦近似比分子轨道近似更为准确一些．按照亥特勒-伦敦近似对于氢分子的处理结果，对于任意两个原子中电子的交换积分，有

$$A_{ij} = \int \phi_i^*(\boldsymbol{r}_i)\phi_j^*(\boldsymbol{r}_j)V_{ij}\phi_i(\boldsymbol{r}_j)\phi_j(\boldsymbol{r}_i)d\tau_1 d\tau_2 \tag{1.2.56}$$

其中

$$V_{ij} = \left(\frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{e^2}{r_i} - \frac{e^2}{r_j}\right) \tag{1.2.57}$$

式中 $\boldsymbol{r}_{ij}$ 是电子 i 和电子 j 间的距离，$\boldsymbol{r}_i$，$\boldsymbol{r}_j$ 分别为电子 i，电子 j 各自与其原子核之间的距离．可见，A_{ij} 的大小和符号主要依赖于电子 i 和电子 j 的波函数的性质．关于这个问题，贝特 (H. A. Bethe)[8] 曾进行过定性分析．他得出 $A>0$ 的条件是：

(1) 在两个原子之间的中间区域内电子波函数 ϕ_i 和 ϕ_j 有较

大的数值，使 e^2/r_{ij} 项的贡献增强；而在其原子核附近，ϕ_i 和 ϕ_j 数值较小，使 $\left(-\frac{e^2}{r_i}-\frac{e^2}{r_j}\right)$ 相对变小．这样使 A 为正值．

(2) 只有当近邻原子的距离 R_{ij} 大于电子的轨道半径 r_i 或 r_j 时，条件 (1) 方可满足． 角量子数 l 大的电子如 3d 或 4f 电子的波函数正好满足这些条件．这就解释了铁、钴、镍为铁磁性的问题．当然，贝特的考虑是极其粗略的．因此只具有定性的意义．

奈耳 (L. Néel)[9] 根据贝特所提出的两个条件总结了 3d，4d 和 4f 等元素的金属和合金的交换积分与 $(a-2r)$ 之间的关系，得到如图 1.3 所示的结果． 图中的曲线基本可以解释各种金属和合金的实验事实．

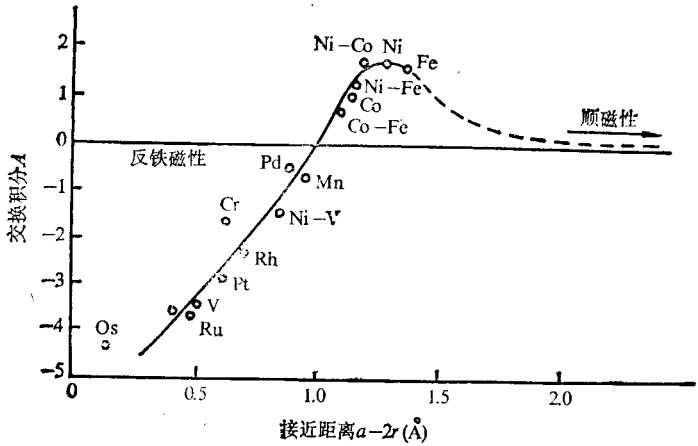


图 1.3 奈耳总结的交换积分 A 与 $(a-2r)$ 的关系曲线．
a 为原子间的距离，r 为 3d 或 4f 电子的轨道半径

斯陶特 (R. Stuart)[10] 和弗里曼 (J. Freeman)[11] 曾各自用式 (1.2.56)、式 (1.2.57) 计算过铁的交换积分，所得的数值都非常小，远不能解释铁的实验事实．原因是海森伯的交换作用模型是局域电子模型，而铁的 3d 电子却具有巡游的性质，因此无法用单纯的海森伯模型解释铁族金属的磁性．尽管如此，作为唯象论意义的海森伯模型在解释物质的磁性方面依然取得了巨大成功．它

不仅可以阐明物质呈现铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性等各种磁结构的原因，而且根据这一模型所建立的低温自旋波理论、二级相变理论、铁磁共振理论都得到了实验证实．因之，这一模型仍然得到广泛的应用．

§1.3 多原子系统的电子交换作用

实际的铁磁晶体都是多原子系统．在这个系统中，各个原子的内层电子紧紧束缚于原子核周围几乎不受近邻原子的影响．这些电子和原子核一起形成了“离子实”，“离子实”的规则排列组成了晶格．具有较大能量的外层电子在“离子实”的周围运动，其波函数和邻近原子的电子波函数往往发生交叠，所以这些电子的运动状态易受周围原子的影响．一些能量特别大的最外层电子还会脱离“离子实”的束缚在整个晶体中相当自由的运动，它们组成了固体中的传导电子．磁有序是电子的一种“集体”效应，因此只与后两类电子有关．

离子电场的周期性简化了电子受周围原子影响的计算，但是电子之间的库仑关联效应却是一个棘手的问题，因为这一效应会造成电子波函数本身的变形．最近这方面的理论发展还不能用来系统地处理磁性金属的问题，所用的方法主要是单电子近似，即亥特勒-伦敦近似或分子轨道近似对于多电子系统的推广．在广义的亥特勒-伦敦近似中把电子的排斥作用归结为每个原子带有同样数目的电子因而不会发生电荷在某一个原子上的过量聚集，这种近似的缺点是完全排除了电子在原子之间的运动，因而适合于能量较低的电子．而在广义的分子轨道近似中，电子在原子间的巡游特性得到充分考虑，但是把电子之间的相互作用等效为一个静电场对电子的作用，从而抹去了关联效应的细微之处．这样，原子核周围的瞬时电荷涨落就比实际情形要大，因而对能量较高的电子较为适合．至于能量居于中间的电子，理论处理则更为困难．此外，即使对能量较低的电子或能量较高的电子，当用局域电子理

论或巡游电子理论计算稠密电子系统的磁有序问题时仍然存在着许多难以解决的问题．例如，对局域电子理论来说，当考虑两个原子之间的电子交换作用时，必须要求近邻原子的电子波函数有明显的重叠．但这样又损坏了局域电子模型的精度．对于巡游电子理论来说，在一对自旋平行的电子中必须有一个占据较高的动能态，这就要求交换作用的大小高于所增加的动能．而这恰恰是关联效应变得明显的情形．

综上所述，目前关于固体中的磁有序理论仍然是不系统、不完整的，有待于进一步发展．下面我们应用单电子近似方法来讨论一下多原子系统中的交换作用问题．

一、多体量子力学方法

我们研究由N个磁性原子组成的结晶系统．为简便计，略去晶格热振动，并假设每个原子上只有一个对磁性有贡献的电子，以i标记．这样一个系统的哈密顿量可写为

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V(i)\right]+\sum_{i>j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{1.3.1}$$

其中 $V(i)$ 为各个原子核对电子 i 的平均作用势．记

$$\hat{H}_0=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V(i)\right]=\sum_{i=1}^{N}\hat{H}_i \tag{1.3.2}$$

$$\hat{H}_I=\sum_{i>j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{1.3.3}$$

在忽略 $\hat{H}_I$ 的情况下系统的一级近似波函数应满足如下的薛定谔方程

$$\sum_{i=1}^{N}\hat{H}_i\psi=E_0\psi \tag{1.3.4}$$

显然，如下形式的单电子波函数的乘积满足式(1.3.4)：

$$\Psi_p=\phi_a(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_2,\sigma_2)\phi_c(\boldsymbol{r}_3,\sigma_3)\cdots\phi_N(\boldsymbol{r}_N,\sigma_N) \tag{1.3.5}$$

其中 $\phi_a,\phi_b,\cdots$ 是单电子波函数，它是下列形式N个单电子薛定

谔方程之一的解：

$$\hat{H}_i\phi_a(\boldsymbol{r}_i,\sigma_i)=E_a\phi_a(\boldsymbol{r}_i,\sigma_i) \tag{1.3.6}$$

由于函数 Ψ_p 对于两个电子的交换不满足反对称要求，因此不能作为电子系统的波函数。而对于一组给定的N个单电子波函数来说，唯一的反对称组合是如下形式的 $N\times N$ 行列式

$$\Psi_N=\mathcal{N}_N\begin{vmatrix}\phi_a(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1) & \phi_b(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1)\cdots\phi_N(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1)\\ \phi_a(\boldsymbol{r}_2,\sigma_2) & \phi_b(\boldsymbol{r}_2,\sigma_2) \quad \phi_N(\boldsymbol{r}_2,\sigma_2)\\ \phi_a(\boldsymbol{r}_3,\sigma_3) & \phi_b(\boldsymbol{r}_3,\sigma_3) \quad \phi_N(\boldsymbol{r}_3,\sigma_3)\\ \vdots\\ \phi_a(\boldsymbol{r}_N,\sigma_N) & \phi_b(\boldsymbol{r}_N,\sigma_N) \quad \phi_N(\boldsymbol{r}_N,\sigma_N)\end{vmatrix} \tag{1.3.7}$$

这一行列式称为斯莱特（Slater）行列式。显然，它可以作为上述N电子系统的一级近似波函数。但是，满足式(1.3.6)的解有无限多个。如何从这无限多个分离的解中找出N个来构成一个较好的一级近似波函数呢？这是一个需要解决的问题。通常我们是计算系统的基态。在这种情况下，我们可以选取对应较低能量的N个单电子波函数。但是，对应于同一未微扰能量通常存在着许多单电子波函数，因此这种选择不是唯一的。这就是说，可以构成若干个行列式对应于同样的总能量，而且这些行列式的任何线性组合也同样是式(1.3.4)的解。但是在这些行列式的各种组合中确实存在某些组合是对严格本征函数的更好近似。关于如何计算这些最佳线性组合的系数问题，读者可以参考有关量子力学的微扰理论。

在此，我们略去电子的自旋与轨道的耦合作用并且只考虑自旋简并的情况。这样，我们对每一个行列式便可选择同样的空间波函数，而各行列式的区别仅仅在于自旋函数的不同。这样的行列式有 2^N 个。因此，系统的波函数可写为

$$\Psi=a_1\Psi_1+a_2\Psi_2+a_3\Psi_3+\cdots+a_{2^N}\Psi_{2^N} \tag{1.3.8}$$

其中 $a_1,a_2,a_3,\cdots$为数值系数，可由某种微扰计算求出；Ψ_1，Ψ_2，$\Psi_3,\cdots$为斯莱特行列式。为方便起见，将其改写为

$$\Psi_X = \mathcal{N}_N \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \boldsymbol{P}_{\nu} \Psi_p^X \tag{1.3.9}$$

其中 $\boldsymbol{P}_{\nu}$ 为置换算符，ν 为完成这种置换所需要的电子坐标互换次数；$\mathcal{N}_N$ 为归一化常数，当单电子波函数 ϕ 正交归一时，

$$\mathcal{N}_N = \frac{1}{\sqrt{N!}}.$$

而 Ψ_p^X 是单电子波函数的乘积. 为求这一电子系统的总能量，需要计算如下的积分

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \sum_{X,Y} a_X^* a_Y \int \Psi_X^* \hat{H} \Psi_Y d\tau \tag{1.3.10}$$

考虑到式(1.3.9)后，式(1.3.10)中的积分为

$$\int \Psi_X^* \hat{H} \Psi_Y d\tau = \frac{1}{N!} \sum_{\omega,\nu} \int (-1)^{\omega} (\boldsymbol{P}_{\omega} \Psi_p^X)^* \hat{H} \cdot (-1)^{\nu} (\boldsymbol{P}_{\nu} \Psi_p^Y) d\tau \tag{1.3.11}$$

再将式(1.3.1)代入式(1.3.11)，于是有

$$\int \Psi_X^* \hat{H} \Psi_Y d\tau = \frac{1}{N!} \sum_{i} \sum_{\omega,\nu} \int (-1)^{\omega} (\boldsymbol{P}_{\omega} \Psi_p^{X*}) \hat{H}_i \cdot (-1)^{\nu} (\boldsymbol{P}_{\nu} \Psi_p^Y) d\tau + \frac{1}{N!} \sum_{i>j} \sum_{\omega,\nu} \int (-1)^{\omega} (\boldsymbol{P}_{\omega} \Psi_p^{X*}) \cdot \frac{e^2}{r_{ij}} (-1)^{\nu} (\boldsymbol{P}_{\nu} \Psi_p^Y) d\tau \tag{1.3.12}$$

其中 Ψ_p^X 和 Ψ_p^Y 的区别仅在于自旋函数的置换. 由于我们没有考虑电子的自旋-轨道耦合，故可将 Ψ_p^X，Ψ_p^Y 表示为电子系统的空间波函数与自旋波函数的乘积，即

$$\Psi_p^X = U_p^X X_p^X$$

$$\Psi_p^Y = U_p^Y X_p^Y$$

相应地，将置换算符 $\boldsymbol{P}$ 也分为对空间坐标的置换和对自旋坐标的置换两部分，即

$$P = P^r P^{\sigma}$$

于是，式 (1.3.12) 变为

$$\int \Psi_X^* \hat{H} \Psi_Y d\tau = \frac{1}{N!} \sum_i \sum_{\omega,\nu} \int (-1)^{\omega}(\boldsymbol{P}_\omega^r U_p^{X*}) \hat{H}_i (-1)^{\nu}(\boldsymbol{P}_\nu^r U_p^Y) d\boldsymbol{r}$$
$$\cdot \sum_\sigma \boldsymbol{P}_\omega^\sigma X_p^{X*} \boldsymbol{P}_\nu^\sigma X_p^Y + \frac{1}{N!} \sum_{i>j} \sum_{\omega,\nu} \int (-1)^{\omega}(\boldsymbol{P}_\omega^r U_p^{X*}) \frac{e^2}{r_{ij}}$$
$$\cdot (-1)^{\nu}(\boldsymbol{P}_\nu^r U_p^Y) d\boldsymbol{r} \cdot \sum_\sigma \boldsymbol{P}_\omega^\sigma X_p^{X*} \boldsymbol{P}_\nu^\sigma X_p^Y \qquad (1.3.13)$$

上式中的 U_p^X 和 U_p^Y 代表电子系统的空间波函数，在此，它应为 N 个单电子空间波函数的乘积；X_p^X 和 X_p^Y 代表电子系统的自旋波函数，在此，它应为 N 个单电子自旋波函数的乘积；而 $\sum_\sigma$ 代表对函数 X_p^X 和 X_p^Y 中的所有自旋坐标求和. 由于我们这里没有考虑空间简并的问题，因此 U_p^X 和 U_p^Y 应具有相同的形式，记为 U_p. 假定构成 U_p 的各单电子空间波函数互不相同并且互为正交. 不难看出，式 (1.3.13) 中的第一项只有当 $\boldsymbol{P}_\omega^r U_p$ 和 $\boldsymbol{P}_\nu^r U_p$ 完全相同时其值方不为零. 而第二项也只有在下面两种情况下，其值不为零：(i) $\boldsymbol{P}_\omega^r U_p$ 和 $\boldsymbol{P}_\nu U_p$ 完全相同；(ii) $\boldsymbol{P}_\omega^r U_p$ 与 $\boldsymbol{P}_\nu^r U_p$ 的差别仅在于电子 i 和电子 j 的置换. 显然，与情况 (i) 相对应的是电子间的库仑作用，与情况 (ii) 相对应的是电子间的交换作用. 由上面的讨论知道，电子的单体能量和电子间的库仑能量与电子坐标的交换无关，姑且认为是一常量，记为 E_0. 对于电子间的交换作用，考虑到 (ii) 中的条件，$\boldsymbol{P}_\nu$ 可由 $\boldsymbol{P}_{ij}\boldsymbol{P}_\omega$ 代替，于是有

$$\int \Psi_X^* \hat{H} \Psi_Y d\tau = E_0 + \frac{1}{N!} \sum_{i>j} \sum_\omega \int (-1)(\boldsymbol{P}_\omega^r U_p^*)$$
$$\cdot \frac{e^2}{r_{ij}} (\boldsymbol{P}_{ij}^r \boldsymbol{P}_\omega^r U_p) d\boldsymbol{r} \sum_\sigma (\boldsymbol{P}_\omega^\sigma X_p^{X*})(\boldsymbol{P}_{ij}^\sigma \boldsymbol{P}_\omega^\sigma X_p^Y) \qquad (1.3.14)$$

注意到 $\boldsymbol{P}_\omega^r U_p$ 是 N 个电子在 N 个空间波函中 $N!$ 种置换之一，因此对 ω 求和包括了所有的置换，所以最后结果应与积分中的 $\boldsymbol{P}_\omega^r$ 无关. 这一规则对 $\boldsymbol{P}_\omega^\sigma$ 也同样适用. 于是，交换能的表达式可简化为

$$\frac{1}{N!} \sum_{i>j} \sum_\omega \int (-1) U_p^* \frac{e^2}{r_{ij}} (P_{ij}^r U_p) d\boldsymbol{r} \cdot \sum_\sigma X_p^{X*} P_{ij}^\sigma X_p^Y \qquad (1.3.15)$$

由于对空间的积分和对 σ 的求和都与 ω 的选择无关，因此对 ω 的求和相当于乘以因子 $N!$. 另外，如设 u_i 和 u_j 分别为第 i 个电子和第 j 个电子的空间波函数并利用单电子空间波函数的正交归一性，可将式(1.3.15)化为

$$\begin{aligned}
&-\sum_{i>j}\int u_i^*(i)u_j^*(j)\frac{e^2}{r_{ij}}[\boldsymbol{P}_{ij}^r u_i(i)u_j(j)]d\boldsymbol{r}\cdot\sum_{\sigma}X_\rho^{X*}\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}X_\rho^{Y}\\
&=-\sum_{i>j}\int u_i^*(i)u_j^*(j)\frac{e^2}{r_{ij}}u_j(i)u_i(j)d\boldsymbol{r}\cdot\sum_{\sigma}X_\rho^{X*}\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}X_\rho^{Y}\\
&=-\sum_{i>j}\sum_{\sigma}X_\rho^{X*}(J_{ij}\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma})X_\rho^{Y}
\end{aligned}\tag{1.3.16}$$

其中

$$J_{ij}=\int u_i^*(i)u_j^*(j)\frac{e^2}{r_{ij}}u_j(i)u_i(j)d\boldsymbol{r}\tag{1.3.17}$$

为第 i 个电子和第 j 个电子之间的交换积分. 如令

$$\mathscr{H}=-\sum_{i>j}J_{ij}\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}\tag{1.3.18}$$

则由式(1.3.16)可见，它相当于自旋空间的等效哈密顿量. 而系统的总能量可写为

$$E=\sum_{X\,Y}a_X^*a_Y\left[E_0+\sum_{\sigma}X_\rho^{X*}\mathscr{H}X_\rho^{Y}\right]\tag{1.3.19}$$

关于计算系数 $a_X, a_Y, \cdots$的问题需要采用微扰方法. 对于孤立原子中的电子和某些简单分子的电子，这一问题已经得到解决. 狄拉克[12]曾提出一个计算自旋简并情况下电子系统能量的简单方法，这一方法略去了对波函数的反对称要求. 人们常用这一方法来计算电子系统的磁性.

在这里，我们最感兴趣的是将交换能表示成自旋算符的形式. 为此，需要在电子的自旋空间中建立起置换算符与自旋算符的等效关系. 如将 $S_i=\frac{1}{2}$, $S_i=-\frac{1}{2}$ 的自旋函数分别记为 $\alpha(i)$和 $\beta(i)$，则下列 4 个自旋函数

$$\left.\begin{aligned}
X_1&=\alpha(i)\alpha(j) \quad X_2=\alpha(i)\beta(j)\\
X_3&=\beta(i)\alpha(j) \quad X_4=\beta(i)\beta(j)
\end{aligned}\right\}\tag{1.3.20}$$

构成一完备系. 在此完备系中,以此 4 个自旋波函数为基,置换算符 $\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}$ 的矩阵形式可表示为

$$\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}=\begin{bmatrix}1&0&0&0\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\0&0&0&1\end{bmatrix} \tag{1.3.21}$$

关于这一点,证明如下:

因为

$$\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}X_m=\sum_{n=1}^{4}X_nD_{nm}$$

故当 $m=1$ 时,有

$$\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}X_1=\sum_{n=1}^{4}X_nD_{n1}=X_1$$

当 $m=2$ 时,有

$$\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}X_2=\sum_{n=1}^{4}X_nD_{n2}=X_3$$

当 $m=3$ 时,有

$$\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}X_3=\sum_{n=1}^{4}X_nD_{n3}=X_2$$

当 $m=4$ 时,有

$$\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma}X_4=\sum_{n=1}^{4}X_nD_{n4}=X_4$$

而这种变化正是电子 i 和电子 j 互换时所要求的结果.

另一方面,我们注意到

$$\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j=\frac{1}{2}(S_i^+S_j^-+S_i^-S_j^+)+S_i^zS_j^z \tag{1.3.22}$$

其中

$$\left.\begin{aligned}S_i^+&=S_i^x+iS_i^y\\S_i^-&=S_i^x-iS_i^y\end{aligned}\right\} \tag{1.3.23}$$

分别为自旋的上升和下降算符.

在以 X_1, X_2, X_3, X_4 为基的完备系中

$$S_i^z S_i^z = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} \end{bmatrix} \tag{1.3.24a}$$

这可从

$$S_i^z S_j^z X_1 = S_i^z S_j^z \alpha(i)\alpha(j) = \frac{1}{4} X_1$$

$$S_i^z S_j^z X_2 = S_i^z S_j^z \alpha(i)\beta(j) = -\frac{1}{4} X_2$$

证实.

$$\frac{1}{2} S_i^+ S_j^- = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{1.3.24b}$$

$$\frac{1}{2} S_i^- S_j^+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{1.3.24c}$$

这可从

$$\frac{1}{2} S_i^+ S_j^- X_3 = \frac{1}{2} S_i^+ S_j^- \beta(i)\alpha(j) = \frac{1}{2} X_2$$

$$\frac{1}{2} S_i^- S_j^+ X_2 = \frac{1}{2} S_i^- S_j^+ \alpha(i)\beta(j) = \frac{1}{2} X_3$$

证实. 由式 (1.3.22), (1.3.24a,b,c) 可知

$$\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} \end{bmatrix} \tag{1.3.25}$$

将式 (1.3.21) 与式 (1.3.25) 相比较，得

$$\boldsymbol{P}_{ij}^{\sigma} = \frac{1}{2}(I + 4\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j) \tag{1.3.26}$$

其中 I 为单位矩阵，形式为

$$I = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{1.3.27}$$

于是，式 (1.3.18) 可写为

$$\mathscr{H} = -\sum_{i>j} J_{ij}(I + 4\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j) \tag{1.3.28}$$

略去常量项，得

$$\mathscr{H}_{ex} = -\sum_{i>j} 2J_{ij}\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{1.3.29}$$

此即自旋空间的等效哈密顿量．以上是考虑电子轨道波函数正交的情况．而当轨道波函数非正交时，式 (1.3.17) 所示的 J_{ij} 应为下式所代替

$$J_{ij} = \int u_i^*(r_i)u_j^*(r_j)\left[\frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{e^2}{|R_i - r_j|} - \frac{e^2}{|R_j - r_i|}\right] \cdot u_i(r_j)u_j(r_i)dr_i dr_j \tag{1.3.30}$$

其中 $\boldsymbol{R}_i$，$\boldsymbol{R}_j$ 分别为第 i 个原子和第 j 个原子的坐标位置．

以上讨论仅限于每个原子只包含一个电子．如每个原子含有多个电子，并设第 i 个原子的电子以 $p, p', \cdots$ 区分，第 j 个原子的电子以 q，$q', \cdots$ 区分，由于每两个电子之间都存在着形 如 式

(1.3.29)的交换作用，因此第 i 个原子和第 j 个原子间的交换作用应为

$$\mathscr{H}_{ex} = -\sum_{p>p'} 2J_{ip,ip'}(\boldsymbol{S}_{ip}\cdot\boldsymbol{S}_{ip'}) - \sum_{q>q'} 2J_{iq,iq'} \cdot(\boldsymbol{S}_{iq}\cdot\boldsymbol{S}_{iq'}) - \sum_{p,q} 2J_{ip,iq}(\boldsymbol{S}_{ip}\cdot\boldsymbol{S}_{iq}). \quad (1.3.31)$$

式中第一项为第 i 个原子内电子间的交换作用，第二项为第 j 个原子内电子间的交换作用，这两项称为原子的交换作用；第三项为第 i 个原子的电子同第 j 个原子的电子间的交换作用．同一个原子内的交换作用一般比原子间的交换作用强得多，即

$$J_{ip,ip'} \text{ 和 } J_{iq,iq'} > J_{ip,iq}$$

而且，同一原子内电子的交换作用恒为正，正是这种交换作用使原子基态的总自旋取泡利原理许可下的最大值，这就是洪德定则第一条所陈述的内容．而原子间的电子交换作用形成磁有序，这正是本章所要讨论的内容．

若将原子 i 和原子 j 的总自旋分别记为 $\boldsymbol{S}_i$ 和 $\boldsymbol{S}_j$，则式(1.3.31)中的第三项可写为

$$H_{ex}(i,j) = -2J_{ij}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j \quad (1.3.32)$$

不难看出，J_{ij} 应为 $J_{ip,iq}$ 的下述平均

$$J_{ij} = \frac{1}{(2S)^2}\sum_{p,q} J_{ip,iq} \quad (1.3.33)$$

式(1.3.32)为两原子间的交换作用．考虑到这一交换作用的近程性质，故在多原子系统中的求和可限于近邻原子．于是得到

$$H_{ex} = -2\sum_{i>j\,(近邻)} J_{ij}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j \quad (1.3.34)$$

此即为多原子系统的海森伯交换作用，又叫直接交换作用．它与海森伯把氢分子模型中的交换作用推广到多原子系统的结果完全相同．

由上面的推导过程还可以看出，由于电子为全同性粒子，当计算电子间的相互作用时，只要考虑泡利不相容原理因而波函数具有反对称的性质，就必然得出交换相互作用．这正是上一节我们

分析过的.

二、二次量子化方法

上面我们用多体量子力学方法讨论了电子之间的交换作用.但是,如果采用二次量子化方法来处理这一问题,则要简单得多.

考虑由N个原子所组成的系统.每个原子只有一个电子,且被束缚于原子的周围,不能在原子之间跃迁.取N个原子所形成的N个正交轨道态 $f_n(\boldsymbol{r})$,这样每个轨道态只允许有一个电子.

在不考虑电子的轨道-自旋及自旋-自旋相互作用的情况下,上述系统的哈密顿量应为

$$\hat{H}=\sum_i\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V(i)\right]+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} \tag{1.3.35}$$

采用二次量子化方法,把多粒子体系由原来的坐标表象变换为粒子数表象.为此,将单电子波函数 $\phi(\boldsymbol{r})$ 视为场算符 $\hat{\phi}(\boldsymbol{r})$ 并用本征轨道态 $f_n(r)$ 展开:

$$\hat{\phi}(\boldsymbol{r})=\sum_n C_n f_n(\boldsymbol{r}) \tag{1.3.36a}$$

取其共轭式,有

$$\hat{\phi}^\dagger(\boldsymbol{r})=\sum_n C_n^\dagger f_n^\dagger(\boldsymbol{r}) \tag{1.3.36b}$$

这里,C_n 和 $C_n^\dagger$ 分别为湮没算符和产生算符.对于费米子系统,容易证明它们满足下面的对易关系:

$$\left.\begin{aligned}[C_n,C_{n'}^\dagger]&=C_nC_{n'}^\dagger+C_{n'}^\dagger C_n=\delta_{nn'}\\ [C_n,C_{n'}]&=C_nC_{n'}+C_{n'}C_n=0\\ [C_n^\dagger,C_{n'}^\dagger]&=C_n^\dagger C_{n'}^\dagger+C_{n'}^\dagger C_n^\dagger=0\end{aligned}\right\} \tag{1.3.37}$$

并且有

$$C_n^\dagger C_n=n_n \tag{1.3.38}$$

其中 n_n 为占据 f_n 轨道态的电子数.由于这里只限于讨论每个轨道上有一个电子的情况,所以有

$$C_n^\dagger C_n = 1 \tag{1.3.39}$$

考虑到电子的自旋时，波函数还应包括自旋变量，式(1.3.36a，b)应变为

$$\left.\begin{aligned}\hat{\phi}(\boldsymbol{r},\sigma) &= \sum_n C_n(\sigma) f_n(\boldsymbol{r},\sigma)\\ \hat{\phi}^\dagger(\boldsymbol{r},\sigma) &= \sum_n C_n^\dagger(\sigma) f_n^\dagger(\boldsymbol{r},\sigma)\end{aligned}\right\} \tag{1.3.40}$$

由此可得多粒子系统哈密顿量的二次量子化形式

$$\hat{H} = \sum_\sigma \int \hat{\phi}^\dagger(\boldsymbol{r},\sigma)\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\boldsymbol{r})\right]\hat{\phi}(\boldsymbol{r},\sigma)d\boldsymbol{r} + \frac{1}{2}\sum_{\sigma,\sigma'}\int \hat{\phi}^\dagger(\boldsymbol{r}',\sigma')\hat{\phi}^\dagger(\boldsymbol{r},\sigma)\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\hat{\phi}(\boldsymbol{r},\sigma)\hat{\phi}(\boldsymbol{r}',\sigma')d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' \tag{1.3.41}$$

其中第一项与自旋取向无关，暂不讨论．将式(1.3.40)代入第二项得

$$V = \frac{1}{2}\sum_{\sigma,\sigma'}\sum_{\substack{n_1,n_2\\ n_3,n_4}} C^\dagger_{n_1,\sigma'}C^\dagger_{n_2,\sigma}C_{n_3,\sigma}C_{n_4,\sigma'}\int f^\dagger_{n_1}(\boldsymbol{r}') \cdot f^\dagger_{n_2}(\boldsymbol{r})\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}f_{n_3}(\boldsymbol{r})f_{n_4}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'. \tag{1.3.42}$$

显然，上式表示在 f_{n_4} 轨道上湮没了一个自旋为 σ' 的电子，在 f_{n_3} 轨道上湮没了一个自旋为 σ 的电子；同时在 f_{n_2} 轨道上产生了一个自旋为 σ 的电子，在 f_{n_1} 轨道上产生了一个自旋为 σ' 的电子．但是根据上面的假设，每个轨道上只能有一个而且一定有一个电子．所以 f_{n_1}，f_{n_2} 轨道也就是 f_{n_3}，f_{n_4} 轨道．下面分两种情况来讨论：

(1) $n_1 = n_4 = n'$，$n_2 = n_3 = n$．这表示在 $f_{n'}$ 轨道上湮没一个自旋为 σ' 的电子，同时又在该轨道上产生一个自旋为 σ' 的电子；在 f_n 轨道上湮没一个自旋为 σ 的电子，同时又在该轨道上产生一个自旋为 σ 的电子．这实际上相当于两个轨道上的电子状态未变．在这种情况下，两电子间的相互作用是单纯的库仑作用，我们以 $K_{n,n'}$ 表示．

(2) $n_1 = n_3 = n'$, $n_2 = n_4 = n$. 这表示在 $f_{n'}$ 轨道上湮没一个自旋为 σ 的电子，同时又在该轨道上产生一个自旋为 σ' 的电子. 这相当于该轨道上电子自旋的反向. 对 f_n 轨道来说，同样，也相当于电子自旋的反向. 在这种情况下，两电子间的相互作用为交换作用，我们以 $J_{nn'}$ 表示.

于是，式(1.3.42)简化为

$$V = \frac{1}{2}\sum_{\sigma,\sigma'}\sum_{n,n'}\left(n_{n',\sigma'}n_{n,\sigma}K_{nn'} + C^{\dagger}_{n',\sigma'}C^{\dagger}_{n,\sigma}C_{n',\sigma}C_{n,\sigma'}J_{nn'}\right) \tag{1.3.43}$$

其中

$$K_{nn'} = \int |f_n(\boldsymbol{r})|^2 \cdot |f_{n'}(\boldsymbol{r}')|^2 \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' \tag{1.3.44}$$

$$J_{nn'} = \int f^{\dagger}_{n'}(\boldsymbol{r}')f^{\dagger}_{n}(\boldsymbol{r})f_{n'}(\boldsymbol{r})f_n(\boldsymbol{r}') \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r} \tag{1.3.45}$$

下面把交换作用表示成我们所熟悉的形式. 对于电子自旋

$$S = \frac{1}{2},$$

自旋函数是

$$\left.\begin{aligned} X_{\frac{1}{2}} &= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ X_{-\frac{1}{2}} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned}\right\} \tag{1.3.46}$$

而自旋算符的分量可写为下列的矩阵形式

$$S^{+}_n = S^x_n + iS^y_n = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{1.3.47a}$$

$$S^{-}_n = S^x_n - iS^y_n = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{1.3.47b}$$

$$2S^z_n = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{1.3.47c}$$

我们注意到，$C^{\dagger}_{n,\sigma}+C_{n,\sigma}-$，$C^{\dagger}_{n,\sigma}-C_{n,\sigma}+$ 及

$$(C^{\dagger}_{n,\sigma}+C_{n,\sigma}+ - C^{\dagger}_{n,\sigma}-C_{n,\sigma}-)$$

对于自旋函数 $(X_{\frac{1}{2}},\ X_{-\frac{1}{2}})$ 的作用同 S_n^+，S_n^- 及 S_n^z 对于自旋函数 $(X_{\frac{1}{2}},X_{-\frac{1}{2}})$ 的作用具有等效性。不难证明这种等效性可表示为如下的关系：

$$S_n^+ = C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^-} \tag{1.3.48a}$$

$$S_n^- = C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^+} \tag{1.3.48b}$$

$$2S_n^z = C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^+} - C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^-} = n_{n,\sigma^+} - n_{n,\sigma^-} \tag{1.3.48c}$$

另一方面，将式 (1.3.43) 中的交换能部分展开，得

$$\begin{aligned} V_{ex} &= \frac{1}{2}\sum_{n,n'}\sum_{\sigma,\sigma'} J_{nn'} C_{n',\sigma'}^\dagger C_{n,\sigma}^\dagger C_{n',\sigma} C_{n,\sigma'} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{n,n'} J_{nn'}\left(-\sum_{\sigma,\sigma'} C_{n',\sigma'}^\dagger C_{n',\sigma} C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma'}\right) \\ &= \frac{1}{2}\sum_{n,n'} J_{nn'}(-C_{n',\sigma}^\dagger C_{n',\sigma^-} C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^+} - C_{n',\sigma}^\dagger C_{n',\sigma^+} \\ &\quad \cdot C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^-} - C_{n',\sigma}^\dagger C_{n',\sigma^-} C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^-} \\ &\quad - C_{n',\sigma}^\dagger C_{n',\sigma^+} C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^+}) \end{aligned} \tag{1.3.49}$$

考虑到

$$\begin{aligned} &C_{n',\sigma}^\dagger C_{n',\sigma^-} C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^+} + C_{n',\sigma}^\dagger C_{n',\sigma^-} C_{n',\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^-} \\ &\quad = S_{n'}^+ S_n^- + S_{n'}^- S_n^+ \end{aligned} \tag{1.3.50}$$

$$\begin{aligned} &C_{n',\sigma}^\dagger C_{n',\sigma} C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^+} + C_{n',\sigma}^\dagger C_{n',\sigma^-} C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma^-} \\ &= n_{n',\sigma^+} n_{n,\sigma^+} + n_{n',\sigma^-} n_{n,\sigma^-} = \frac{1}{2}[2n_{n',\sigma^+} n_{n,\sigma^+} \\ &\quad + 2n_{n',\sigma^-} n_{n,\sigma^-} - n_{n',\sigma^+}(n_{n,\sigma^+} + n_{n,\sigma^-}) - n_{n',\sigma^-}(n_{n,\sigma^-} \\ &\quad + n_{n,\sigma^+})] + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(n_{n',\sigma^+} n_{n,\sigma^+} + n_{n',\sigma^-} n_{n,\sigma^-} \\ &\quad - n_{n',\sigma^+} n_{n,\sigma^-} - n_{n',\sigma^-} n_{n,\sigma^+}) = \frac{1}{2} \\ &\quad + \frac{1}{2}(n_{n',\sigma^+} - n_{n',\sigma^-})(n_{n,\sigma^+} - n_{n,\sigma^-}) \\ &= \frac{1}{2} + 2S_{n'}^z S_n^z \end{aligned} \tag{1.3.51}$$

于是，式 (1.3.49) 可化为

$$V_{ex} = -\frac{1}{2}\sum_{n,n'} J_{nn'}\left(S_{n'}^{+}S_{n}^{-} + S_{n'}^{-}S_{n}^{+} + \frac{1}{2} + 2S_{n'}^{z}S_{n}^{z}\right)$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{n,n'} J_{nn'}\left(\frac{1}{2} + 2\boldsymbol{S}_{n}\cdot\boldsymbol{S}_{n'}\right)$$

$$= 常量 - \sum_{\substack{n,n'\\(n\neq n')}} J_{nn'}\boldsymbol{S}_{n}\cdot\boldsymbol{S}_{n'} \qquad (1.3.52)$$

此即通常所见的海森伯交换作用形式. 上面的证明仅限于

$$S = \frac{1}{2}$$

的特殊情况. 实际上,对于 $S \geqslant 1$ 也可以得到同样的结果.

这里所考虑的轨道波函数是正交的，所以交换作用仅限于两电子之间的作用. 当轨道波函数非正交时，电子同原子核的作用也对交换作用有贡献,此时交换积分为

$$J_{nn'} = \int f_{n'}^{\dagger}(\boldsymbol{r}')f_{n}(\boldsymbol{r}')f_{n}^{\dagger}(\boldsymbol{r})f_{n'}(\boldsymbol{r})\left[\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right.$$

$$\left. - \frac{e^2}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}'|} - \frac{e^2}{|\boldsymbol{R}'-\boldsymbol{r}|}\right] d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' \qquad (1.3.53)$$

这正是我们在式 (1.3.30) 中所看到的形式.

上面关于多原子系统交换作用的形式是狄拉克首先导出的. 他最初用的是正交轨道波函数,所以交换积分恒大于零,这显然是不合理的.

还需要指出，在上面用二次量子化方法处理多体问题的过程中,由于引用了费米子系统的对易关系,因而导出了交换作用. 但是费米子系统的对易关系正是它遵守泡利原理的结果. 所以说，由全同性粒子所组成的系统,只要它遵守泡利原理,就必然产生交换作用. 因而交换作用完全是费米子系统的一种内禀性质.

§1.4 超交换作用

众所周知，在某些过渡族金属的硫族化合物、氟族化合物(如

MnO，MnS，MnF_2 等)以及铁氧体中，会出现反铁磁性和亚铁磁性．这类化合物的晶体结构中，金属阳离子之间都被具有闭合壳层电子结构的抗磁性阴离子所隔开，因而磁性离子之间的距离较大，根据海森伯的直接交换作用模型，交换积分主要由磁性离子间电子波函数的重叠程度决定．因此，这类化合物中的直接交换作用极其微弱，不可能成为磁有序的主要原因．究竟是一种什么类型的作用使这类物质表现出反铁磁性或亚铁磁性呢？本节就来讨论这个问题．

克喇末[13]最早提出了超交换作用(又叫间接交换作用)模型来说明这类化合物中的磁有序状态．后来，奈耳[14]、安德森等人[15,16]又对这个模型作了详细说明．其基本点是从构成晶体的离子的自由状态出发，然后考虑组成晶体时离子间的波函数重叠和共价键效应，以求出与磁性离子的自旋状态有关的能量．此后，安德森[17]又对该模型作了重要改进．他以磁性离子的波函数因共价键或重叠而与周围阴离子的波函数相混合的配位场分子轨道状态为出发点，计算了与自旋有关的微扰能量，他的计算很好地说明了绝缘体中的磁有序状态．因此这一交换作用又称为安德森交换模型．由于这一模型最容易理解，并且在后来的定量计算中也最为成功[18]．因此，我们将主要讨论这一模型．至于超交换作用的其他模型及其与安德森交换模型的关系，权平（K. Gondaira）和田边（Y. Tanabe)[19] 曾进行过深入分析，本书不再介绍．

一、超交换作用的物理图象

我们以具有 NaCl 型晶体结构的 MnO 作为研究的例子．MnO 具有面心立方结构，其中氧离子和锰离子又各自组成面心立方结构．因此，整个晶体实际上是两套面心立方叠加所组成的复合结构．Mn^{2+} 的最近邻是 6 个 O^{2-}；O^{2-} 的最近邻是 6 个 Mn^{2+}．这样，Mn^{2+}—O^{2-}—Mn^{2+} 耦合有两种键角：180° 和 90°．其情形如图 1.4 所示．

MnO 是离子键化合物．锰原子失去了两个 4s 态电子，它的

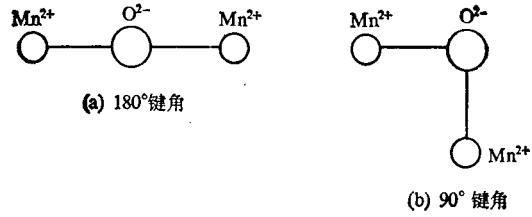


图 1.4 $Mn^{2+}—O^{2-}—Mn^{2+}$ 键的两种键角示意图

最外层的电子组态是 $3d^5$. 按洪德定则，5 个 3d 电子的自旋是平行的，而总的轨道角动量为零. 氧原子获得两个电子，它的最外层的电子组态是 $2p^6$. 因此其自旋角动量、轨道角动量均为零. 按照这样一种纯粹的离子键模型，磁性金属离子 Mn^{2+} 是不可能通过 O^{2-} 发生相互作用的. 但这只是系统的基态，作为激发态，O^{2-} 中的一个 2p 电子可能会跃迁到邻近的 Mn^{2+} 中去. 而最易跃迁的电子应是在 Mn^{2+} 离子方向具有伸展波函数的 2p 电子. 当 O^{2-} 的一个 2p 电子跃迁到邻近的 Mn^{2+} 上后，O^{1-} 的 2p 轨道便成为未满壳层，它的总自旋角动量和轨道角动量便不再为零. 因此，它可以和邻近的 Mn^{2+} 的 3d 电子发生直接交换作用. 注意到 2p 电子的波函数为哑铃形，因此上述的过程最易发生在 180° 的键上. 为了使所讨论的问题简化，考虑一个 180° 键的 $Mn^{2+}—O^{2-}—Mn^{2+}$ 三离子系统. 在 O^{2-} 的 6 个 2p 电子中取磁量子数相同的一对电子以 p′，p 表示，在两个 Mn^{2+} 中各取一个 3d 电子分别以 d_1，d_2 表示，这便构成了三中心四电子模型，其基态如图 1.5(a) 所示. 当 O^{2-} 的一个 2p 电子(例如 p 电子)跃迁到 Mn^{2+} 的 3d 态后，系统处于激发态. 这时，O^- 中不成对的 p′ 电子便与邻近的 Mn^{2+} 的 3d 电子产生直接交换作用，其情形如图 1.5(b) 所示. 这种激发态的存在已在实验上得到证明，例如通过核磁共振实验对于 MnF_2 的观察表明，F^- 的 2p 电子有 2.5% 的概率处于 Mn^{2+} 的 3d 轨道态.

两个 Mn^{2+} 的电子自旋通过中间 O^{2-} 的激发态而产生的耦

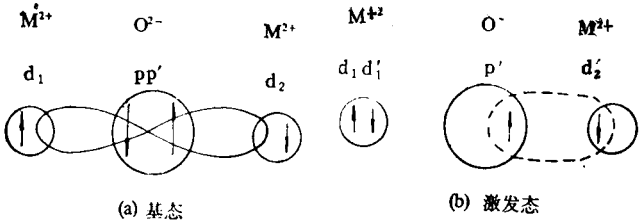


图 1.5 MnO 中四电子系统的基态和激发态示意图

合作用称为超交换作用. 为了说明这一作用的物理过程，有两个问题必须注意：第一，O^{2-} 的一个 2p 电子跃迁到 Mn^{2+} 的 3d 轨道态从而使 3d 轨道多了一个电子，这个电子的自旋状态可由洪德定则确定. 同时考虑到电子在跃迁过程中自旋不变. 因此，这样就可以决定跃迁 p 电子的自旋取向. 譬如说，如果 3d 轨道原来的电子数已经达到或超过半满(像 Mn^{2+})，则跃迁到 3d 轨道的 p 电子必然是自旋与原来 3d 电子的净自旋 (在此以 d_t 电子的自旋表示)反平行的电子. 反之，如果 3d 轨道原来的电子数不到半满(像 Cr^{2+})，则跃迁到 3d 轨道的 p 电子必然是自旋与原来 3d 电子的净自旋平行的电子. 第二，O^{-} 中不成对的 p' 电子与 Mn^{2+} 中 3d 电子间的交换作用是直接交换作用. 其交换积分与两原子间的距离及电子波函数的分布密切相关. 对于我们这里所研究的化合物 (具有正常的自旋饱和化学键)来说，交换积分通常为负值. 所以，留在 O^{-} 中的 p' 电子，其自旋一定与 Mn^{2+} 中 3d 轨道的净自旋 (在此以 d_2 电子的自旋表示)反平行. 如果我们进一步注意到 p' 电子与 p 电子的自旋反平行，那么就不难得出如下的规律：

(1) 如果磁性金属离子 3d 轨道态的电子数达到或超过半满(如 Mn^{2+},Fe^{2+},Co^{2+},Ni^{2+} 等)，那么由它所构成的离子型化合物应具有反铁磁性.

(2) 如果磁性金属离子 3d 轨道态的电子数不到半满(如V^{2+},Cr^{2+},Cr^{3+},Cr^{4+} 等)，那么由它所构成的离子型化合物应具有铁磁性.

关于第一条已为大量实验所证明，如 MnO，FeO，CoO，NiO，MnF_2，FeF_2，$CoCl_2$，$NiCl_2$ 等都是反铁磁性的，第二条也已得到部分实验证明，如 VCl_2，$CrCl_2$，CrO_2 都表现为铁磁性；但例外的是 CrO_3，MnO_2，CrS 等许多 3d 轨道不足 5 个电子的金属离子却形成了反铁磁性的化合物．这一矛盾现象反映了安德森模型的不足．关于这一问题后面还要讨论．

二、超交换作用的理论分析

在对超交换作用进行严格的理论计算之前先对它作一分析，以便于理解计算过程中的物理概念．仍采用三中心四电子模型，设两个金属磁性离子 M^{2+} 各含有一个 d 电子．O^{2-} 离子介于两个 M^{2+} 离子之间，含有两个 p 电子．系统的基态如图 1.6(a) 所示．

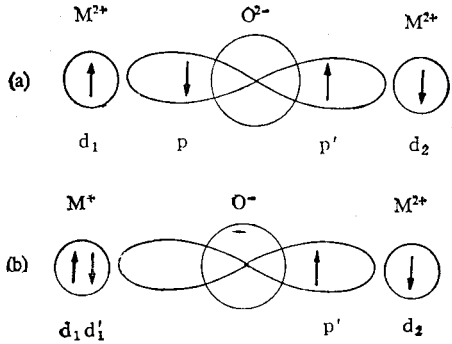


图 1.6　超交换作用示意图

(a) 基态；(b) 激发态

这一系统的基态波函数应为

$$\psi_g^{(1)} = [(pp')^1(d_1d_2)^1]^{(1)} \qquad (1.4.1a)$$

(对应 d_1，d_2 电子自旋反平行，自旋单重态)

$$\psi_g^{(3)} = [(pp')^1(d_1d_2)^3]^{(3)} \qquad (1.4.1b)$$

(对应 d_1，d_2 电子自旋平行，自旋三重态)

当 O^{2-} 的一个 p 电子跃迁到 M^{2+} 的 d 轨道后，成为 d_1' 电子．

这时系统处于激发态(如图 1.6(b) 所示),其波函数为

$$\left.\begin{aligned}
\phi_a^{(1)} &= [(d_1d_1')^3(p'd_2)^3]^{(1)} \text{ (自旋单重态)}\\
\phi_a^{(3)} &= [(d_1d_1')^3(p'd_2)^3]^{(3)} \text{ (自旋三重态)}\\
\phi_b^{(1)} &= [(d_1d_1')^1(p'd_2)^1]^{(1)} \text{ (自旋单重态)}\\
\phi_c^{(3)} &= [(d_1d_1')^1(p'd_2)^3]^{(3)} \text{ (自旋三重态)}\\
\phi_d^{(3)} &= [(d_1d_1')^3(p'd_2)^1]^{(3)} \text{ (自旋三重态)}
\end{aligned}\right\} \quad (1.4.2)$$

这里,自旋单重态和自旋三重态是由于体系中 4 个电子自旋的不同取向而造成的. 为了计算方便起见,取基态能量 $E_g = 0$,则激发态的能量应分别为

$$\left.\begin{aligned}
E_a^{(1)} &= E_a^{(3)} = E(\uparrow\uparrow) - J\\
E_b^{(1)} &= E(\uparrow\downarrow) + J\\
E_c^{(3)} &= E(\uparrow\downarrow) - J\\
E_d^{(3)} &= E(\uparrow\uparrow) + J
\end{aligned}\right\} \quad (1.4.3)$$

其中

$$J = \iint \phi_{d_2}^*(r)\phi_p(r)\frac{e^2}{r - r'}\phi_p^*(r')\phi_{d_1}(r')dr dr' \quad (1.4.4)$$

是 p′ 电子和 d_2 电子间的直接交换积分. 安德森把这种直接交换叫做位势交换. $E(\uparrow\uparrow)$ 和 $E(\uparrow\downarrow)$ 是 P 电子在跃迁过程中的能量变化,它实际是 P 电子跃迁到 d 轨道所需的迁移能与 d_1' 电子同 d_1 电子间的直接交换能之和. $E(\uparrow\uparrow)$, $E(\uparrow\downarrow)$ 分别对应 d_1 和 d_1' 电子自旋平行与反平行.

由式 (1.4.1) 可知,系统存在着两个基态波函数 $\phi_g^{(1)}$ 和 $\phi_g^{(3)}$. 当不考虑离子之间的静电场相互作用时,两者在能量上是简并的. 但是,当考虑到晶体场作用后,两者的简并解除. 为了确定这种情况下两种基态在能量上的差别,我们将晶体场势 $V(r)$ 作为微扰,计算由它所引起的两种基态的能量变化.

由量子力学的定态微扰理论可知,对自旋单态的能量修正为

$$E_1 = \langle\phi_g^{(1)}|V|\phi_g^{(1)}\rangle - \sum_i \frac{\langle\phi_g^{(1)}|V|\phi_i\rangle\langle\phi_i|V|\phi_g^{(1)}\rangle}{E_i - E_g} \quad (1.4.5)$$

对于自旋三重态的能量修正为

$$E_3 = \langle \psi_g^{(3)} | V | \psi_g^{(3)} \rangle - \sum_i \frac{\langle \psi_g^{(3)} | V | \phi_i \rangle \langle \phi_i | V | \psi_g^{(3)} \rangle}{E_i - E_g} \quad (1.4.6)$$

我们在这里采用了狄拉克符号．其中第一项为一级微扰项，第二项为二级微扰项，i 代表 a,b,c,d 5 种激发态．可以证明，

$$\langle \psi_g^{(1)} | V | \psi_g^{(1)} \rangle = \langle \psi_g^{(3)} | V | \psi_g^{(3)} \rangle,$$

即一级微扰项和自旋取向无关．这是容易理解的，因为在基态情况下 O^{2-} 中的两个 p 电子是自旋反向的，所以离子之间的静电场作用与 M^{2+} 中 d 电子的自旋取向无关．为了计算二级微扰项，我们将基态波函数按 $[(d,p)^S(p'd_2)^{S'}]^{(1),(3)}$ 形式展开，其中 S, S' 均可取为 1 或 3．于是有

$$\psi_g^{(1)} = c_1[(pd_1)^3(p'd_2)^3]^{(1)} + c_2[(pd_1)^1(p'd_2)^1]^{(1)} \quad (1.4.7)$$

$$\psi_g^{(3)} = b_1[(pd_1)^1(p'd_2)^3]^{(3)} + b_2[(pd_1)^3(p'd_2)^1]^{(3)} + b_3[(pd_1)^3(p'd_2)^3]^{(3)} \quad (1.4.8)$$

为了确定展开系数，我们计算 $(\boldsymbol{S}_p \cdot \boldsymbol{S}_{d_1})$，$(\boldsymbol{S}_{p'} \cdot \boldsymbol{S}_{d_2})$ 在上述状态中的平均值．对于 $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$，我们注意到

$$\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 = \frac{1}{2}[(\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2)^2 - (\boldsymbol{S}_1)^2 - (\boldsymbol{S}_2)^2]$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{(自旋三重态)} \\ -\frac{3}{4} & \text{(自旋单重态)} \end{cases}$$

而在基态情况下，p 电子与 d 电子的自旋是不相关的，因此 $(\boldsymbol{S}_p \cdot \boldsymbol{S}_{d_1})$，$(\boldsymbol{S}_{p'} \cdot \boldsymbol{S}_{d_2})$ 在基态的平均值为零．于是得到

$$0 = \frac{1}{4} C_1^* C_1 - \frac{3}{4} C_2^* C_2 \quad (1.4.9)$$

再运用归一化条件

$$C_1^* C_1 + C_2^* C_2 = 1 \quad (1.4.10)$$

容易得出

$$\psi_g^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{4}}[(pd_1)^3(p'd_2)^3]^{(1)} + \frac{1}{2}[(pd_1)^1(p'd_2)^1]^{(1)} \quad (1.4.11)$$

类似地可以得到

$$\phi_g^{(3)} = \frac{1}{2}[(pd_1)^1(p'd_2)^3]^{(3)} + \frac{1}{2}[(pd_1)^3(p'd_2)^1]^{(3)} + \sqrt{\frac{1}{2}}[(pd_1)^3(p'd_2)^3]^{(3)} \tag{1.4.12}$$

由式(1.4.11)、式(1.4.12)及式(1.4.2)计算得出

$$\left.\begin{aligned} \langle\phi_g^{(1)}|V|\phi_a^{(1)}\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4}}\,b \\ \langle\phi_g^{(3)}|V|\phi_a^{(3)}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}}\,b \\ \langle\phi_g^{(1)}|V|\phi_b^{(1)}\rangle &= \frac{1}{2}\,b \\ \langle\phi_g^{(3)}|V|\phi_c^{(3)}\rangle &= \langle\phi_g^{(3)}|V|\phi_d^{(3)}\rangle = \frac{1}{2}\,b \end{aligned}\right\} \tag{1.4.13}$$

其中

$$b = \langle\phi_{d_1}(\boldsymbol{r})|V(\boldsymbol{r})|\phi_p(\boldsymbol{r})\rangle \tag{1.4.14}$$

称为跃迁积分.

将式(1.4.3)、式(1.4.13)分别代入式(1.4.5)和式(1.4.6),得到基态能量的修正值为

$$\Delta E_g^{(1)} = -\frac{1}{4}b^2\left[\frac{3}{E(\uparrow\uparrow)-J} + \frac{1}{E(\uparrow\downarrow)+J}\right] + c \tag{1.4.15}$$

$$\Delta E_g^{(3)} = -\frac{1}{4}b^2\left[\frac{2}{E(\uparrow\uparrow)-J} + \frac{1}{E(\uparrow\downarrow)-J} + \frac{1}{E(\uparrow\uparrow)+J}\right] + c \tag{1.4.16}$$

式中

$$c = \langle\phi_g^{(1)}|V|\phi_g^{(1)}\rangle - \langle\phi_g^{(3)}|V|\phi_g^{(3)}\rangle \tag{1.4.17}$$

两种基态的能量差为

$$\Delta E_g = \Delta E_g^{(1)} - \Delta E_g^{(3)} = \frac{b^2}{4}\left[\frac{1}{E(\uparrow\uparrow)+J} - \frac{1}{E(\uparrow\uparrow)-J}\right.$$

$$+\frac{1}{E(\uparrow\downarrow)-J}-\frac{1}{E(\uparrow\downarrow)+J}\Bigg]$$

$$=-\frac{b^2J}{2}\left[\frac{1}{E(\uparrow\uparrow)^2-J^2}-\frac{1}{E(\uparrow\downarrow)^2-J^2}\right] \tag{1.4.18}$$

如果进一步考虑到 $E(\uparrow\uparrow)$，$E(\uparrow\downarrow)$ 代表同一原子内电子间的交换作用；而 J 代表不同原子间电子的交换作用．一般说来，J 要比 $E(\uparrow\uparrow)$、$E(\uparrow\downarrow)$ 小得多．这样，式 (1.4.18) 还可以化简．下面分两种情况来讨论：

(1) 对于 3d 轨道的电子数少于半满的情况，

$$E(\uparrow\downarrow)\gg E(\uparrow\uparrow),$$

有

$$\Delta E_g\approx-\frac{1}{2}\frac{b^2J}{E(\uparrow\uparrow)^2} \tag{1.4.19}$$

(2) 对于 3d 轨道的电子数等于或多于半满的情况，$E(\uparrow\downarrow)\ll E(\uparrow\uparrow)$，

有

$$\Delta E_g\approx\frac{1}{2}\frac{b^2J}{E(\uparrow\downarrow)^2} \tag{1.4.20}$$

如果 $J<0$，对于情况 (1) 有 $\Delta E_g>0$，即自旋三重态是稳定的，这相当于铁磁性；对于情况 (2) 有 $\Delta E_g<0$，即自旋单重态是稳定的，这相当于反铁磁性．可见，这里所得到的结果与前面的讨论是一致的．

一般地，考虑到 $E(\uparrow\uparrow)$，$E(\uparrow\downarrow)\gg J$，(1.4.18) 式可化为

$$\Delta E_g=\frac{1}{2}b^2J\left[\frac{1}{E(\uparrow\downarrow)^2}-\frac{1}{E(\uparrow\uparrow)^2}\right] \tag{1.4.21}$$

由于 ΔE_g 代表 d_1,d_2 自旋反平行(自旋单重态)与 d_1,d_2 自旋平行(自旋三重态)之间的能量差，因此可以形式地写为

$$H_{ex}=-\frac{1}{2}A_{超}\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2 \tag{1.4.22}$$

其中

$$A_{超}=\left[\frac{1}{(E\uparrow\downarrow)^2}-\frac{1}{E(\uparrow\uparrow)^2}\right]b^2J \tag{1.4.23}$$

如果考虑到 O^{2-} 中的 p 电子以同样的概率向另一侧的 M^{2+} 跃迁，上面所得的交换能应乘以 2，于是得到

$$H_{ex} = -A_{超} S_1 \cdot S_2 \qquad (1.4.24)$$

此即 4 电子系统的交换能量. $A_{超}$ 被称为超交换积分，它由两部分能量所决定: 一部分是 p 电子跃迁到 d 轨道所需要的能量以及 d_1, d_1' 电子间的交换能，即 b^2 和 $E(\uparrow\uparrow)$, $E(\uparrow\downarrow)$; 另一部分是 p' 电子和 d_2 电子间的直接交换能，即 J. 这两部分能量都与 O^{2-} 中 p 电子的跃迁有关. 因此在形式上虽然超交换作用与海森伯的结果相同，但两者的物理过程却不一样.

三、超交换作用的理论计算

超交换作用的严格理论计算是安德森首先建立的. 这一理论的要点包括如下两个步骤:

首先，实验证明，金属磁性离子具有完全确定的电子波函数. 这种波函数即不容易受周围环境的影响，也不容易受磁性离子之间交换作用的影响. 因此，可以在忽略磁性离子之间交换作用的情况下按配位场理论来确立磁性离子的电子波函数.

其次，在确立磁性离子电子波函数的基础上，再计算磁性离子之间的相互作用. 而这种计算已勿需考虑非磁性阴离子的参与. 由于磁性离子之间的相互作用能较小，因而可以采用微扰理论. 下面我们详细地介绍安德森的理论.

(一) 金属磁性离子的 d 电子波函数

如何确立金属磁性离子的 d 电子波函数是一个关键问题. 为简单计，设每个磁性离子只带一个 d 电子并且处于不带 d 电子的同类离子的包围之中. 这样，“磁性”电子便可以沿晶格传播，而“非磁性”电子则处于封闭的磁中性的离子实之中，两者的波函数是正交的. 这样的“磁性”电子波函数实际上应是金属离子的 d 轨道同相邻阴离子的 p 轨道所组成的一种反键混合波函数. 安德森是这样选取这一波函数的: 首先用晶体中的单电子近似方法求出

d 能带的布洛赫（Bloch）函数，然后再利用傅里叶变换建立具有定域特点的旺尼尔（Wannier）函数，以此作为“磁性”电子(以下简称电子)的轨道波函数，并把电子逐个填入它的各个状态。

这样所建立的旺尼尔函数是

$$\omega(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \qquad (1.4.25)$$

其中 $\boldsymbol{R}_l$ 代表离子格点的位置，$\boldsymbol{r}$ 代表电子的位置，$\boldsymbol{k}$ 为波矢量，$\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 为布洛赫函数

$$\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \qquad (1.4.26)$$

式中 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 是晶格的周期函数．考虑到电子自旋时，表示电子基态的旺尼尔函数应为

$$\omega_{n\uparrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l) \text{ 和 } \omega_{n\downarrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)$$

此处 n 是注示基态的脚标，↑和↓分别表示自旋基本向上和自旋基本向下的状态．所谓“基本”是指考虑到原子内电子的自旋-轨道耦合后，自旋向上或向下的基态是由具有不同方向的自旋的激发态混合组成的．比如，由于存在 l^+s^- 项，在↑自旋的基态中就混有几分↓自旋的激发态；而 l^-s^+ 项又会使↓自旋的基态中混有几分↑自旋的激发态．$\omega_{n\uparrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})$ 和 $\omega_{n\downarrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})$ 正是表示混有这样激发态的波函数．

下面用二次量子化方法来讨论这一问题．如果晶体中电子的波函数束缚于各磁性离子的周围，则体系的波函数可用互为正交的旺尼尔函数 $\omega_{n\uparrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)$ 和 $\omega_{n\downarrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)$ 来展开：

$$\phi(\boldsymbol{r})=\sum_l\sum_n\{C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)\omega_{n\uparrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l) + C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)\omega_{n\downarrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)\} \qquad (1.4.27)$$

其共轭函数为

$$\phi^\dagger(\boldsymbol{r})=\sum_l\sum_n\{C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)\omega^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l) + C^\dagger_{n\downarrow}(R_l)\omega^\dagger_{n\downarrow}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)\} \qquad (1.4.28)$$

这里，$C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)$ 和 $C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)$ 分别表示格点为 $\boldsymbol{R}_l$、状态为 n、自旋向上的电子的产生和湮没算符，它们满足费米子对易关系。

（二）体系的哈密顿量

上述电子系统的哈密顿量应为

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \tag{1.4.29}$$

其中 $\hat{H}_1$ 为单电子哈密顿量:

$$\hat{H}_1 = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}_i) \right\} \tag{1.4.30}$$

式中 $V(\boldsymbol{r}_i)$ 代表电子所受到的哈特利-福克 (Hartree-Fock) 周期势. 在此略去了同一原子内电子的自旋-轨道耦合作用,关于这一作用的影响，我们将在反对称交换作用及各向异性交换作用中讨论.

$\hat{H}_2$ 为电子之间相互作用哈密顿量

$$\hat{H}_2 = \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{1.4.31}$$

在二次量子化表象中，可将哈密顿量用电子的产生算符和湮没算符表示:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 = \int \phi^\dagger(\boldsymbol{r}) \hat{H}_1 \phi(\boldsymbol{r}) d\tau = & \sum_l \sum_n \varepsilon_n(\boldsymbol{R}_l) [C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l) C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l) \\ & + C^\dagger_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l) C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)] \\ & + \sum_{l \neq m} \sum_n \sum_{n'} \{ b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l) [(C^\dagger_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m) C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l) \\ & + C^\dagger_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m) C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)] \} \end{aligned} \tag{1.4.32}$$

其中，$\int d\tau$ 表示对空间坐标积分和对自旋坐标求和，$\varepsilon_n(\boldsymbol{R}_l)$ 为电子在格点 $\boldsymbol{R}_l$ 处、状态为 n 的能量. 而

$$b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l) = \int \omega^*_{n'}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m) V(\boldsymbol{r}) \omega_n(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l) d\boldsymbol{r} \tag{1.4.33}$$

表示由周期势 $V(\boldsymbol{r})$ 所引起的电子从格点 $\boldsymbol{R}_l$ 到格点 $\boldsymbol{R}_m$ 的跃迁积分. 由于 $V(\boldsymbol{r})$ 与自旋无关，故这种跃迁不改变自旋的方向.

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2}\iint \phi^{\dagger}(\boldsymbol{r}_1)\phi^{\dagger}(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\phi(\boldsymbol{r}_2)\phi(\boldsymbol{r}_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\substack{n_1,n_2\\ n_3,n_4}}\sum_{\sigma_1,\sigma_2}\iint \omega^*_{n_1}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_i)\omega^*_{n_2}(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_j)\frac{e^2}{r_{12}}$$
$$\cdot\,\omega_{n_3}(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_l)\omega_{n_4}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 C^{\dagger}_{n_1,\sigma_1}(\boldsymbol{R}_i)$$
$$\cdot\,C^{\dagger}_{n_2,\sigma_2}(\boldsymbol{R}_j)C_{n_3,\sigma_3}(\boldsymbol{R}_l)C_{n_4,\sigma_4}(\boldsymbol{R}_m) \qquad (1.4.34)$$

在得出哈密顿量的二次量子化表示形式后，便可按照微扰理论计算由于电子迁移以及电子间的相互作用所引起的系统基态能量的变化.

(三) 微扰计算

假设处于基态的电子被束缚于各磁性离子的周围，取式(1.4.32)中的第一项为未微扰系统的哈密顿量，把给出电子跃迁的式(1.4.32)中的第二项和电子间的相互作用哈密顿量(1.4.34)作为微扰，计算其微扰能量.

1. 一级微扰

一级微扰能量即微扰哈密顿量在基态的期待值. 显然，式(1.4.32)的第二项在基态的期待值为零，因为它实际上已被考虑进系统的基态能量. $\hat{H}_2$ 的一级微扰能就是系统的库仑能和交换能. 不难看出，只有 $\boldsymbol{R}_i=\boldsymbol{R}_m$, $\boldsymbol{R}_j=\boldsymbol{R}_l$ 或 $\boldsymbol{R}_i=\boldsymbol{R}_l$, $\boldsymbol{R}_j=\boldsymbol{R}_m$ 时其值才不为零. 这就使计算变得简单.

(1) $\boldsymbol{R}_i=\boldsymbol{R}_m$, $\boldsymbol{R}_j=\boldsymbol{R}_l$. 这时

$$E^{(1)}_{12} = \frac{1}{2}\sum_{l}\sum_{m}\sum_{n,n'}\iint \omega^*_n(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_l)\omega^*_{n'}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)\frac{e^2}{r_{12}}$$
$$\cdot\,\omega_{n'}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)\omega_n(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_l)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$
$$\cdot\left\{\sum_{\sigma_1,\sigma_2} C^{\dagger}_{n,\sigma_1}(\boldsymbol{R}_l)C^{\dagger}_{n',\sigma_2}(\boldsymbol{R}_m)C_{n',\sigma_2}(\boldsymbol{R}_m)C_{n,\sigma_1}(\boldsymbol{R}_l)\right\}$$
$$= \frac{1}{2}\sum_{l}\sum_{m}\sum_{n,n'}\iint \omega^*_n(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_l)$$
$$\cdot\,\omega^*_{n'}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)\frac{e^2}{r_{12}}\omega_{n'}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)\omega_n(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_l)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$$\cdot\{[C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)+C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)]$$

$$\cdot[C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)+C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)]\} \quad (1.4.35)$$

由于

$$C^{\dagger}_{n\uparrow}C_{n\uparrow}+C^{\dagger}_{n\downarrow}C_{n\downarrow}=1$$

故有

$$E^{(1)}_{12}=\frac{1}{2}\sum_{l}\sum_{m}\sum_{n,n'}K_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m) \quad (1.4.36)$$

其中

$$K_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)=\iint|\omega_n(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_l)|^2\frac{e^2}{r_{12}}|\omega_{n'}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)|^2d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \quad (1.4.37)$$

在这里可以清楚地看出它是一种库仑作用能.

(2) $\boldsymbol{R}_i=\boldsymbol{R}_l$, $\boldsymbol{R}_j=\boldsymbol{R}_m$, 这时

$$\begin{aligned}E^{(1)}_{12}=&-\frac{1}{2}\sum_{l,m}\sum_{n,n'}\iint\omega^*_n(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_l)\omega^*_{n'}(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_m)\frac{e^2}{r_{12}}\\&\cdot\omega_n(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_l)\omega_{n'}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\\&\cdot\left\{\sum_{\sigma_1,\sigma_2}C^{\dagger}_{n\sigma_1}(\boldsymbol{R}_l)C_{n,\sigma_2}(\boldsymbol{R}_l)C^{\dagger}_{n',\sigma_2}(\boldsymbol{R}_m)C_{n',\sigma_1}(\boldsymbol{R}_m)\right\}\\=&-\frac{1}{2}\sum_{l,m}\sum_{n,n'}\iint\omega^*_n(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_l)\omega^*_{n'}(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_m)\\&\cdot\frac{e^2}{r_{12}}\omega_n(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_l)\omega_{n'}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\\&\cdot\left\{\frac{1}{2}[C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)+C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)]\right.\\&\cdot[C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)+C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)]\\&+\frac{1}{2}[C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)-C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)]\\&\cdot[C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)-C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)]\\&+C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)\\&\left.+C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)\right\}\end{aligned} \quad (1.4.38)$$

令

$$J_{nn'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)=\iint\omega_n^*(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_l)\omega_{n'}^*(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_m)\frac{e^2}{r_{12}}\cdot\omega_{n'}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)\omega_n(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_l)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \tag{1.4.39}$$

并利用费米算符和自旋算符在自旋空间中的如下等效关系：

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{2}[C_{n\uparrow}^{\dagger}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)-C_{n\downarrow}^{\dagger}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)]\\&\quad=S_n^z(\boldsymbol{R}_l)\\&C_{n\uparrow}^{\dagger}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)=S_n^+(\boldsymbol{R}_l)\\&C_{n\downarrow}^{\dagger}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)=S_n^-(\boldsymbol{R}_l)\end{aligned}\right\} \tag{1.4.40}$$

可以得到

$$E_{12}^{(1)}=-\frac{1}{2}\sum_l\sum_m\sum_{n,n'}J_{nn'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)\cdot\left[\frac{1}{2}+2\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\cdot\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)\right] \tag{1.4.41}$$

容易看出，它是格点为 $\boldsymbol{R}_l$、状态为 n、自旋为 $\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)$ 的电子同格点为 $\boldsymbol{R}_m$、状态为 n'、自旋为 $\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)$ 的电子之间的交换能．安德森称这种直接交换为位势交换．因为旺尼尔函数是互相正交的，所以这一交换能中只包含电子之间的相互作用项，交换积分恒大于零．所以位势交换通常对产生铁磁性是有利的．

将式 (1.4.36) 和式 (1.4.41) 相加得总的一级微扰能量为

$$E^{(1)}=\frac{1}{2}\sum_l\sum_m\sum_{n,n'}\left\{K_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)-J_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)\cdot\left[\frac{1}{2}+2\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\cdot\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)\right]\right\} \tag{1.4.42}$$

2. 二级微扰

在一级微扰中所求得的能量，仅仅是束缚电子系统在基态的静电作用能，它包括库仑能和位势交换能，完全没有考虑电子跃迁所引起的能量变化，这种跃迁过程是电子在周期性晶体场 $V(\boldsymbol{r})$ 的作用下引起的．由于 $V(\boldsymbol{r})$ 与电子自旋无关（在此我们略去了电子的自旋-轨道耦合作用），故电子在跃迁过程中不改变自旋方向．

而当电子由 $\boldsymbol{R}_l$ 格点的 n 状态跃迁到 $\boldsymbol{R}_m$ 格点的 n' 状态后，n' 状态便同时有两个电子．按泡利原理，这两个电子的自旋必定是反平行的．由此得到结论：这种电子的跃迁过程只允许发生在自旋反平行的电子之间．我们用 U 表示电子跃迁后能量的增加值．显然，它是系统的激发态（n' 状态有两个电子）与基态（n' 状态只有一个电子）的能量差．这个能量实际上就是同一格点上、同一状态中两个自旋反平行的电子之间的库仑作用能，即

$$U=\iint|\omega_{n'}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_m)|^2\frac{e^2}{r_{12}}|\omega_{n'}(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_m)|^2d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \tag{1.4.43}$$

下面计算 $V(\boldsymbol{r})$ 所产生的二级微扰能量．根据上面的讨论，这一微扰相应于电子从 $\boldsymbol{R}_l$ 格点的 n 状态跃迁到 $\boldsymbol{R}_m$ 格点的 n' 状态，然后再从 $\boldsymbol{R}_m$ 格点的 n' 状态返回 $\boldsymbol{R}_l$ 格点的 n 状态的过程．而代表这样一个过程的二级微扰能量是

$$E^{(2)}=-\sum_{l,m}\sum_{n,n'}\frac{|b_{n'n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)|^2}{E_{n'}-E_n}\cdot\sum_{\sigma_1,\sigma_2}C^{\dagger}_{n,\sigma_2}(\boldsymbol{R}_l)C_{n',\sigma_2}(\boldsymbol{R}_m)C^{\dagger}_{n',\sigma_1}(\boldsymbol{R}_m)C_{n,\sigma_1}(\boldsymbol{R}_l) \tag{1.4.44}$$

其中

$$b_{n'n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)=\int\omega^*_{n'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)V(\boldsymbol{r})\omega_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)d\boldsymbol{r} \tag{1.4.45}$$

为电子的跃迁积分．而

$$E_{n'}-E_n=U \tag{1.4.46}$$

式(1.4.44)清楚地表现了这一微扰的动力学过程：先在 $\boldsymbol{R}_l$ 格点上消失了一个 n 状态的电子，接着在 $\boldsymbol{R}_m$ 格点上产生了一个 n' 状态的电子，然后在 $\boldsymbol{R}_m$ 格点上又消失了一个 n' 状态的电子，这个电子可能是刚刚来自 $\boldsymbol{R}_l$ 格点的电子（自旋为 σ_1），也可能是原来在 $\boldsymbol{R}_m$ 格点上的电子（自旋与 σ_1 相反）．与此同时，在 $\boldsymbol{R}_l$ 格点上又产生了一个 n 状态的电子．于是，恢复到这一动力学过程的最初状态．在这里 σ_1 和 σ_2 的取向可能相同也可能不同，因此式

(1.4.44)中对 σ_1, σ_2 的求和应包括 4 项:

$$\begin{aligned}
&\sum_{\sigma_1,\sigma_2} C^{\dagger}_{n,\sigma_2}(\boldsymbol{R}_l)C_{n',\sigma_2}(\boldsymbol{R}_m)C^{\dagger}_{n',\sigma_1}(\boldsymbol{R}_m)C_{n,\sigma_1}(\boldsymbol{R}_l)\\
&\quad = C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)\\
&\qquad + C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)\\
&\qquad + C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)\\
&\qquad + C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)
\end{aligned} \tag{1.4.47}$$

应用费米算符的对易关系:

$$\left.\begin{aligned}
C^{\dagger}_{i\sigma_1}C_{j\sigma_2} + C_{j\sigma_2}C^{\dagger}_{i\sigma_1} &= \delta_{ij}\delta_{\sigma_1\sigma_2}\\
C^{\dagger}_{i\sigma_1}C^{\dagger}_{j\sigma_2} + C^{\dagger}_{j\sigma_2}C^{\dagger}_{i\sigma_1} &= 0\\
C_{i\sigma_1}C_{j\sigma_2} + C_{j\sigma_2}C_{i\sigma_1} &= 0
\end{aligned}\right\} \tag{1.4.48}$$

式(1.4.47)可化为

$$\begin{aligned}
&\sum_{\sigma_1,\sigma_2} C^{\dagger}_{n\sigma_2}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\sigma_2}(\boldsymbol{R}_m)C^{\dagger}_{n'\sigma_1}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\sigma_1}(\boldsymbol{R}_l)\\
&\quad = [C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m) + C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)]\\
&\qquad \cdot [C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l) + C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)]\\
&\quad = [C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l) + C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)]\\
&\qquad - \frac{1}{2}[C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l) + C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)]\\
&\qquad \cdot [C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m) + C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)]\\
&\qquad - \frac{1}{2}[C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l) - C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)]\\
&\qquad \cdot [C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m) - C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)]\\
&\qquad - C^{\dagger}_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)\\
&\qquad - C^{\dagger}_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m).
\end{aligned} \tag{1.4.49}$$

利用关系式 (1.4.40) 并注意到

$$C^{\dagger}_{\uparrow}C_{\uparrow} + C^{\dagger}_{\downarrow}C_{\downarrow} = 1$$

则式 (1.4.49) 可以简单地化为

$$\begin{aligned}
&\sum_{\sigma_1,\sigma_2} C^{\dagger}_{n,\sigma_2}(\boldsymbol{R}_l)C_{n',\sigma_2}(\boldsymbol{R}_m)C^{\dagger}_{n'\sigma_1}(\boldsymbol{R}_m)C_{n,\sigma_1}(\boldsymbol{R}_l)\\
&\quad = \frac{1}{2} - 2\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\cdot\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)
\end{aligned} \tag{1.4.50}$$

所以二级微扰能量为

$$E^{(2)} = -\sum_{l}\sum_{m}\sum_{n,n'}\frac{|b_{n'n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)|^2}{U}\cdot\left[\frac{1}{2}-\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\cdot\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)\right] \tag{1.4.51}$$

上式是位于 $\boldsymbol{R}_l$ 格点、占据 n 状态的电子自旋 $\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)$ 与位于 $\boldsymbol{R}_m$ 格点、占据 n' 状态的电子自旋 $\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)$ 之间的间接交换作用，通常叫运动交换. 它是由电子在格点间的迁移所产生的. 由式(1.4.51)可知，当 $\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)$ 平行于 $\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)$ 时，运动交换为零. 其原因在于按泡利原理不允许发生平行自旋间的电子跃迁. 由于 U 恒大零，故可由式(1.4.51)看出，运动交换有利于反铁磁性的形成.

把一级微扰能量和二级微扰能量相加，得到

$$\Delta E = E^{(1)}+E^{(2)} = \sum_{l}\sum_{m}\sum_{n,n'}\left\{\left[\frac{1}{2}K_{nn'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)-\frac{1}{4}J_{nn'}(R_l,R_m)-\frac{1}{2}\frac{b^2_{n'n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)}{U}\right]+\left[\frac{2b^2_{n'n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)}{U}-J_{nn'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)\right]\cdot\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\cdot\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)\right\} \tag{1.4.52}$$

其中与自旋取向有关的部分为

$$E_{ex} = \sum_{l}\sum_{m}\sum_{n,n'}\left\{\left[\frac{2b^2_{n'n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)}{U}-J_{nn'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)\right]\cdot\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\cdot\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)\right\} \tag{1.4.53}$$

如果同时还考虑到电子从 $\boldsymbol{R}_m$ 格点、n' 状态向 $\boldsymbol{R}_l$ 格点、n 状态的跃迁过程，上面所得的交换能应该加倍. 于是得到 $\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m$ 两个格点间电子的交换能为

$$E_{ex} = \sum_{n,n'}\left[\frac{4|b_{n'n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)|^2}{U}-2J_{nn'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)\right]\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\cdot\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m) \tag{1.4.54}$$

若每个格点上不只有一个磁电子，可按洪德定则求出各磁性离子的总自旋．这时

$$\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)=\frac{1}{2S}\boldsymbol{S}(\boldsymbol{R}_l),\quad \boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)=\frac{1}{2S}\boldsymbol{S}(\boldsymbol{R}_m)$$

则 $\boldsymbol{R}_l$ 格点和 $\boldsymbol{R}_m$ 格点的磁性离子间的交换能应为

$$H_{ex}=-2J_{间接}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)\boldsymbol{S}(\boldsymbol{R}_l)\cdot\boldsymbol{S}(\boldsymbol{R}_m) \qquad (1.4.55)$$

其中

$$J_{间接}=\frac{1}{(2S)^2}\sum_{n,n'}\left[\frac{2|b_{n'n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)|^2}{U}-J_{nn'}(\boldsymbol{R}_l,\boldsymbol{R}_m)\right] \qquad (1.4.56)$$

显然，对于 d 轨道的电子数未达到半满者，$\sum_{n,n'}$ 应对被电子占据的轨道求和；而对于 d 轨道的电子数达到或超过半满者，$\sum_{n,n'}$ 应对未被电子占据的轨道求和．

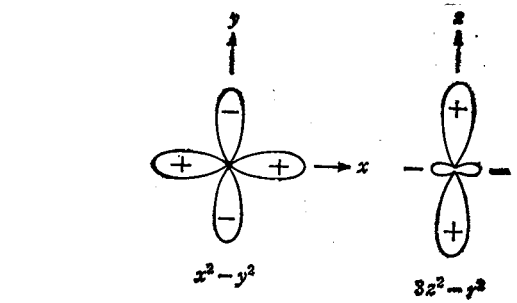
对于安德森理论的运用要具体地考虑到晶体中磁性离子间的键性和磁性离子 d 轨道的对称性．关于这个问题，金森(J. Kanamori)[20] 和古迪纳夫 (J. B. Goodenough)[21] 作了进一步论述，下面我们介绍他们的理论要点．

(四) 交换作用的金森-古迪纳夫法则

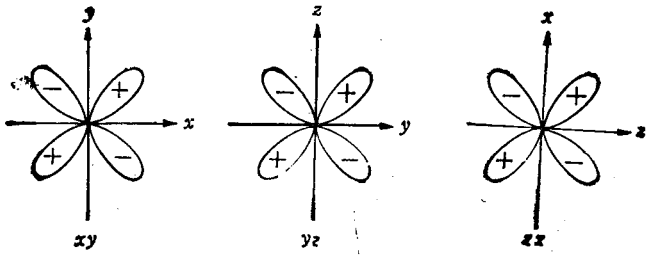
(I) 两个磁性离子的电子波函数成角对接有很大的跃迁积分 b 时，运动交换起作用，有利于反铁磁性的形成．对于具有立方晶体结构的铁族金属的氧化物而言，可作如下说明：

我们知道，处于体心立方中心或八面体中心的 d 轨道被分裂为二重简并的 $d\gamma$ 轨道 ($d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$) 和三重简并的 $d\varepsilon$ 轨道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})，如图 1.7 所示．O^{2-} 的 P 轨道又有 p_x, p_y, p_z 三种形式．按照对称性的要求，$d\gamma$ 轨道可以和 $p\sigma(p_z)$ 轨道混合；$d\varepsilon$ 轨道可以和 $p\pi(p_x,p_y)$ 轨道混合．因而如要求有较大的 b 值，有如下三种情况．

① 两个磁性离子为 180° 耦合，当其 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道成角对接



dγ轨道



d_ε 轨道

图 1.7　在体心立方晶场或八面体晶体场中 d 轨道的分裂示意图

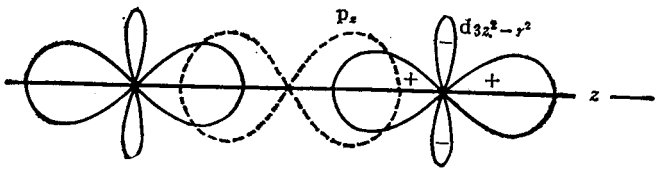


图 1.8　$d_{3z^2-r^2}$ 轨道间为 180° 耦合的情形，中间部分表示配位子的 p_z 轨道

时，有非常大的跃迁积分 b。这时，混合配位子轨道为 pσ 和s。如图 1.8 所示。

② 两磁性离子为 180° 耦合，当其 d_{xy} 轨道成角对接，也有较大的跃迁积分 b。这时，混合配位子轨道为 pπ，如图 1.9 所示。

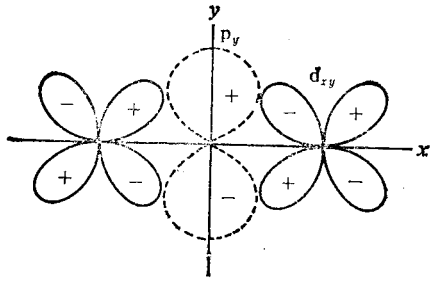


图 1.9　d_{xy} 轨道之间为 180° 耦合的情形

③ 两磁性离子为 90° 耦合，一个是 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道，另一个是 d_{xz} 轨道时，也有较大的跃迁积分 b。这时，混合配位子轨道也为 $p\sigma$，如图 1.10 所示。

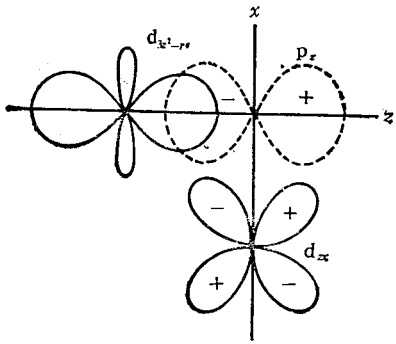


图 1.10　$d_{3z^2-r^2}$ 轨道与 d_{xz} 轨道之间为 90° 耦合的情形

(II) 在 180° 耦合情况下，当不存在像 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道和 d_{xz} 轨道那样的跃迁积分时，也就不存在运动交换。而根据势交换应呈铁磁性，但不及情况 (I) 那样强。

下面试以处于八面体中心的 d^3，d^5，d^8 电子组态为例作一说明。先讨论 180° 耦合情况：

(1) 组态 d^3 (Cr^{3+}, V^{2+})。3 个 d 电子分别占据 d_{xy}，d_{yz}，d_{zx}。3 个轨道；$d_{3z^2-r^2}$，$d_{x^2-y^2}$ 两个轨道是空的。从 z 轴方向看来，d_{zx} 和 d_{yz} 分别与 $p_x\pi$，$p_y\pi$ 轨道混合。其运动交换积分为

$$\frac{2(b_\pi)^2}{U} \times 2 \qquad (1.4.57a)$$

此外，在 d_{zx}—d_{yz} 间及 d_{yz}—d_{zx} 间还存在着位势交换 J_π，因此总的交换积分为

$$\frac{4(b_\pi)^2}{U} - 2J_\pi \qquad (1.4.57b)$$

(2) 组态 d^5 (Mn^{2+}, Fe^{3+})。这时 5 个电子占据 d_{xy}，d_{yz}，

d_{xz}, $d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$ 5个轨道态. 其中 $d_{3z^2-r^2}$—$d_{3z^2-r^2}$ 的贡献最大. 总交换积分应为

$$\frac{2b_\sigma^2}{U}+\frac{4b_\pi^2}{U}-4J_{\pi\sigma}-2J_x \tag{1.4.58}$$

(3) 组态 d^8 (Ni^{2+}). 它相当于在 $d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$ 轨道态各有一个电子. 因而总的交换积分应为

$$\frac{2b_\sigma^2}{U} \tag{1.4.59}$$

下面再讨论 90° 耦合的情况:

对于 d^8 电子组态的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道, 虽然配位子的 s 轨道和 pσ 轨道相混合,但通过 s 轨道的运动交换似乎很小,而通过 pσ 轨道的运动交换又由于对称性的原因其值为零.因此,主要是位势交换起作用,表现为铁磁性. 对于 d^5 电子组态,主要是 d_{xz}—$d_{3z^2-r^2}$ 间的运动交换起作用,因而是反铁磁性的. 对于 d^3 电子组态, 由于 d_{xy}—d_{xy} 间的跃迁积分为零, 因而不存在运动交换; 而位势交换作用使其表现为铁磁性. 但实际上, 由于在这种情况下磁性离子 d 轨道的互相重叠而使问题变得复杂起来, 交换积分的符号难以确定. 黄 (N. L. Huang) 和奥巴赫 (R. Orbach) 对这一情形进行了计算[22],其结果是: 通过配位子的机制产生的是铁磁性,而由磁性离子直接重叠产生的是反铁磁性. 阴离子从 $O^{2-}\rightarrow S^{2-}\rightarrow Se^{2-}$ 时,共价键性增强,铁磁性机理起主要作用. 另外,随着阴离子从 $O^{2-}\rightarrow S^{2-}\rightarrow Se^{2-}$ 的变化,离子半径变大,使晶体的点阵常数变大,所以磁性离子间的距离变大,因而使反铁磁性的相互作用变弱. 这就解释了随着 $O^{2-}\rightarrow S^{2-}\rightarrow Se^{2-}$ 的变化磁性离子间铁磁性相互作用变强的实验事实[23,24].

四、反对称交换作用及各向异性交换作用

在上面介绍的安德森严格理论计算中,没有计入电子的自旋-轨道耦合作用, 因而得到的超交换作用是各向同性的. 守谷 (T. Moriya)[25] 首先把电子的自旋-轨道耦合作用引进了安德森模型,

得到了一种较弱的反对称交换作用，从而成功地解释了 α-Fe_2O_3 和 $MnCO_3$ 等材料的弱铁磁性起源. 不仅如此，把电子的自旋-轨道耦合作用考虑进安德森理论，还可以得到一种弱的各向异性交换作用. 用这种交换作用可以说明 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 等反铁磁性材料的自旋各向异性. 下面我们介绍这一理论.

考虑到电子的自旋-轨道耦合作用，式(1.4.29)所表示的哈密顿量需改为

$$\hat{H} = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}_i) \right\} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \hat{H}_{s-o} \quad (1.4.60)$$

其中 $\hat{H}_{s-o}$ 为各电子的自旋-轨道耦合哈密顿量，按照相对论量子力学，其形式应为

$$\hat{H}_{s-o} = \sum_i \left\{ \frac{\hbar}{2m^2c^2} \boldsymbol{S}_i \cdot [\nabla V(\boldsymbol{r}_i) \times \boldsymbol{P}_i] \right\} \quad (1.4.61)$$

所以 d 电子系统的哈密顿量可写为

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (1.4.62a)$$

其中 $\hat{H}_1$ 为单电子哈密顿量

$$\hat{H}_1 = \sum_i \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\boldsymbol{r}_i) + \frac{\hbar}{2m^2c^2} \boldsymbol{S}_i \cdot [\nabla V(\boldsymbol{r}_i) \times \boldsymbol{P}_i] \right\} \quad (1.4.62b)$$

$\hat{H}_2$ 为电子间相互作用哈密顿量

$$\hat{H}_2 = \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.4.62c)$$

关于 $\hat{H}_2$，前面已经做过计算，这里不再讨论. 为计算 $\hat{H}_1$，应先将它表示为二次量子化形式. 不过，需要注意的是，由于计入自旋-轨道的耦合作用，不同自旋间的矩阵元不再为零；同时，正向自旋间的矩阵元也不同于反向自旋间的矩阵元. 因而同式 (1.4.32) 相比，又增加几项

$$\hat{H}_1 = \int \phi^\dagger(\boldsymbol{r}) \hat{H}_1 \phi(\boldsymbol{r}) d\tau = \sum_l \sum_n \varepsilon_n(\boldsymbol{R}_l) [C_{n\uparrow}^\dagger(\boldsymbol{R}_l) C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l) + C_{n\downarrow}^\dagger(\boldsymbol{R}_l) C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)] + \sum_{l \neq m} \sum_n \sum_{n'} \{ [b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l)$$

$$
\begin{aligned}
&+ C^{z}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l)]C^{\dagger}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l) \\
&+ [b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l) \\
&- C^{z}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l)]C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l) \\
&+ C^{-}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l) \\
&+ C^{+}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l)C^{\dagger}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)\}
\end{aligned}
\tag{1.4.63}
$$

这里，$\int d\tau$ 表示对空间坐标积分和对自旋坐标求和，$\varepsilon_n(\boldsymbol{R}_l)$ 为电子在 $\boldsymbol{R}_l$ 格点、在 n 状态的能量，b,c 可由下面的积分给出

$$
\begin{aligned}
b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l) + C^{z}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l) = \int \omega^{*}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m) \\
\cdot \hat{H}_1 \omega_{n\uparrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l)d\boldsymbol{r}
\end{aligned}
\tag{1.4.64a}
$$

$$
\begin{aligned}
b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l) - C^{z}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l) = \int \omega^{*}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m) \\
\cdot \hat{H}_1 \omega_{n\downarrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l)d\boldsymbol{r}
\end{aligned}
\tag{1.4.64b}
$$

$$
C^{-}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l) = \int \omega^{*}_{n'\uparrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)\hat{H}_1 \omega_{n\downarrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l)d\boldsymbol{r}
\tag{1.4.64c}
$$

$$
C^{+}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l) = \int \omega^{*}_{n'\downarrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)\hat{H}_1 \omega_{n\uparrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l)d\boldsymbol{r}
\tag{1.4.64d}
$$

由式(1.4.64)可见，$C^{+}_{n',n}$，$C^{-}_{n',n}$ 的出现乃是由于不同自旋间的矩阵元不为零的结果；而 $C^{z}_{n',n}$ 的出现乃是由于正向自旋间的矩阵元不同于反向自旋间的矩阵元的结果.

关于 $b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l)$ 的物理意义前面已经介绍过，它代表不计入电子的自旋-轨道耦合时电子的跃迁积分，因而也就是不改变自旋取向的跃迁积分. 当计入电子的自旋-轨道耦合作用后，由于 $V(\boldsymbol{r})$ 的存在，当电子从 $\omega_{n\uparrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l)$ 跃迁到 $\omega_{n'\uparrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)$ 时，在 $\omega_{n'\uparrow}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)$ 态中就混有由自旋-轨道耦合所产生的激发态，因此它含有跃迁到此激发态的部分，这部分跃迁以 C 来表示. 具体地说，$C^{-}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l)$ 或 $C^{+}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_l)$ 表示电子从一个离子的基态向另一个离子的 $l^{-}S^{+}$ 或 $l^{+}S^{-}$ 混杂的激发态跃迁

的矩阵元;而 $\omega_{n\uparrow}$ 所含的基态和 $\omega_{n'\uparrow}$ 中所含的使 l^zS^z 混杂的激发态之间的矩阵元，其逆的部分则以 $C^z_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)$ 表示. 可以证明，$C^+_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)$，$C^-_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)$ 和 $C^z_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)$ 构成一个形如下式的矢量:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{C}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)=\frac{-\lambda}{2}\Bigg\{&\sum_{m'}\frac{\boldsymbol{l}^*_{m',n'}(\boldsymbol{R}_m)}{\varepsilon_{m'}(\boldsymbol{R}_m)-\varepsilon_{n'}(\boldsymbol{R}_m)}\\&\cdot b_{m',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)+\sum_{m}\frac{\boldsymbol{l}_{m,n}(\boldsymbol{R}_l)}{\varepsilon_m(\boldsymbol{R}_l)-\varepsilon_n(\boldsymbol{R}_l)}\\&\cdot b_{n',m}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)\Bigg\}+f(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)\end{aligned}\tag{1.4.65}$$

其中 λ 为原子内自旋-轨道耦合系数，$\boldsymbol{l}_{mn}(\boldsymbol{R}_l)$ 为位于 $\boldsymbol{R}_l$ 格点电子的轨道角动量的矩阵，n，n' 分别表示位于 $\boldsymbol{R}_l$，$\boldsymbol{R}_m$ 格点的轨道基态，m，m' 分别表示位于 $\boldsymbol{R}_l$，$\boldsymbol{R}_m$ 格点的轨道激发态，最后一项 $f(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)$ 表示由于原子之间的自旋-轨道耦合所产生的电子跃迁:

$$\begin{aligned}f(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)=\frac{\hbar}{4m^2c^2}\int\omega_{n'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)[\nabla V(\boldsymbol{r})\\\times\boldsymbol{P}]\omega_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)d\tau\end{aligned}\tag{1.4.66}$$

它比 b 和 C 都要小.

我们把 $V(\boldsymbol{r})$ 和 $\hat{H}_{s-o}$ 作为系统的微扰，计算其微扰能量.显然，一级微扰能量为零，因为已将它作为系统的基态能量. 下面计算二级微扰.

由于在式 (1.4.63) 所示的微扰哈密顿量中存在着与

$$b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)$$

成正比的 b 项和与 $C^z_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)$，$C^{\pm}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)$ 成正比的 c 项，故二级微扰能应包括分别与 b^2，bc，c^2 成正比的三部分. 其中与 b^2 成正比的部分已经讨论过，它产生了各向同性的运动交换. 这里只计算后面两部分.

(1) 与 bc 成正比的二级微扰能量.

它可分为与 bc^z，bc^+ 和 bc^- 有关的三部分. 下面分别计算.

按照微扰理论，与 bc^z 有关的微扰能量应为

$$
\begin{aligned}
E^{(2)}(bc^z) = &-\frac{1}{U}\sum_{l,m}\sum_{n,n'}\{[b_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)C^z_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)\\
&+C^z_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)]C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)\\
&\cdot C^\dagger_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)-[b_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)C^z_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)\\
&+C^z_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)]C^\dagger_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)\\
&\cdot C^\dagger_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)-[b_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)C^z_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)\\
&-C^z_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)]C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)\\
&\cdot C^\dagger_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)+[b_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)C^z_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)\\
&-C^z_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)]C^\dagger_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)\\
&\cdot C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C^\dagger_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)\}
\end{aligned}
\tag{1.4.67}
$$

将上式中第一、二项之和改写成

$$
\begin{aligned}
&-\frac{1}{U}\sum_{l,m}\sum_{n,n'}\{-[b_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)C^z_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)\\
&+C^z_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)]\\
&\cdot[C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C^\dagger_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)\\
&-C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)-C^\dagger_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C^\dagger_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)\\
&-C^\dagger_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)]\}
\end{aligned}
\tag{1.4.68}
$$

并利用关系

$$
\begin{aligned}
C^\dagger_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m) &= C^\dagger_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\uparrow}(\boldsymbol{R}_m)+C^\dagger_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)\\
&\cdot C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)-C^\dagger_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)\\
&=1-C^\dagger_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)C_{n'\downarrow}(\boldsymbol{R}_m)
\end{aligned}
\tag{1.4.69a}
$$

$$
\begin{aligned}
C^\dagger_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l) &= C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)+C^\dagger_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\downarrow}(\boldsymbol{R}_l)\\
&-C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)=1-C^\dagger_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)C_{n\uparrow}(\boldsymbol{R}_l)
\end{aligned}
\tag{1.4.69b}
$$

可知式 (1.4.67) 中的第一、二项之和为零。

利用式 (1.4.40) 的关系，可求得式 (1.4.67) 的第三、第四项为

$$
\begin{aligned}
&-\frac{1}{U}\sum_{l,m}\sum_{n,n'}[b_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)C^z_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)\\
&\quad-C^z_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)]\\
&\quad\cdot[S^+_n(\boldsymbol{R}_l)S^-_{n'}(\boldsymbol{R}_m)-S^-_n(\boldsymbol{R}_l)S^+_{n'}(\boldsymbol{R}_m)]
\end{aligned}
$$

$$-\frac{2i}{U}\sum_{l,m}\sum_{n,n'}\boldsymbol{D}_{R_l,R_m}\cdot[\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\times\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)] \qquad (1.4.70)$$

按同样方法可计算出与 bc^+ 和 bc^- 有关的二级微扰能量。将 bc^z，bc^+ 和 bc^- 三项合在一起，得与 bc 成正比的二级微扰能量为

$$E^{(2)}(bc)=\sum_{l,m}\sum_{n,n'}\boldsymbol{D}^{n,n'}_{R_l,R_m}\cdot[\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\times\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m)] \qquad (1.4.71)$$

其中

$$\boldsymbol{D}^{n,n'}_{R_l,R_m}=\frac{2i}{U}[b_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)\boldsymbol{C}_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)-\boldsymbol{C}_{n,n'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)b_{n',n}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)] \qquad (1.4.72)$$

为一向量。

式(1.4.71)给出了与自旋的矢量积成比例的一种反对称相互作用，称为齐亚洛欣斯基-守谷(Dzyaloshinsky-Moriya)相互作用。齐亚洛欣斯基[26]在详细地考察了包含自旋构型在内的晶体对称性之后指出，当晶体具有 D^6_{3d} 型对称时，存在着上述形式的相互作用。守谷则做了上述的理论计算，说明了这种作用的来源。由式(1.4.72)可知，当格点 $\boldsymbol{R}_l$ 和格点 $\boldsymbol{R}_m$ 的连线中点是反演中心时，$\boldsymbol{D}_{R_l,R_m}$ 为零，齐亚洛欣斯基-守谷相互作用消失。因此这种相互作用不存在于具有反演中心的自旋之间。向量 $\boldsymbol{D}$ 的取向决定于晶体的对称性，当两个自旋在垂直于 $\boldsymbol{D}$ 的平面内互相"反平行"时，这种反平行由于受齐亚洛欣斯基-守谷相互作用的影响而不再是严格的，这就解释了在 α-Fe_2O_3，NiF_2，$MnCO_3$，$CoCO_3$ 等材料中所存在的弱铁磁性现象。

(2) 与 c^2 成正比的二级微扰能量。

通过类似于 bc 项的计算，可得与 c^2 成正比的二级微扰能量为

$$E^{(2)}(c^2)=\sum_{l,m}\sum_{n,n'}\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_i)\cdot\Gamma^{n,n'}_{R_l,R_m}\cdot\boldsymbol{S}_{n'}(\boldsymbol{R}_m) \qquad (1.4.73)$$

其中

$$\Gamma^{\alpha,\alpha'}_{R_l,R_m}=\frac{2}{U}[\boldsymbol{C}_{\alpha,\alpha'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)\boldsymbol{C}_{\alpha',\alpha}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)+\boldsymbol{C}_{\alpha',\alpha}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)\boldsymbol{C}_{\alpha,\alpha'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)-|\boldsymbol{C}_{\alpha,\alpha'}(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m)\cdot\boldsymbol{C}_{\alpha',\alpha}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_l)|] \quad (1.4.74)$$

为一张量. $E^{(2)}(c^2)$ 为一种各向异性的交换作用. 如果我们只考察 $\boldsymbol{R}_l$ 和 $\boldsymbol{R}_m$ 两个格点,那么根据式(1.4.73)可得

$$H^{(4)}_{ex}=2\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_l)\cdot\Gamma_{R_l,R_m}\cdot\boldsymbol{S}_n(\boldsymbol{R}_m) \quad (1.4.75)$$

它给出两电子自旋之间的各向异性交换能. 特别是,对于 Cu^{2+} 那样 $S=\frac{1}{2}$、其单离子各向异性为零的情形,式(1.4.75)所表示的各向异性交换作用便成为产生各向异性的主要原因. 用这一机制可以解释反铁磁体 $CuCl_2\cdot 2H_2O$ 中所存在的自旋各向异性.

§1.5 RKKY 交换作用

我们知道,稀土金属及其合金表现出多种的磁结构,从简单的铁磁结构到复杂的正弦型结构和螺旋型结构,有时甚至包含着几个次晶格.稀土金属的原子磁矩来自未满壳层的 4f 电子. 4f 电子是内层电子,它们深深地"隐居"于原子之中,外面有 $5s^2$ 电子和 $5p^6$ 电子作屏蔽. 因此,4f 电子的波函数被紧紧地局限于原子核的周围,不同原子的 4f 电子波函数几乎不发生重叠,因而海森伯的直接交换作用极其微弱. 那么,稀土金属及其合金中的磁有序状态是如何产生的呢? 本节即讨论这一问题.

早在 1954 年,鲁德曼和基特尔[27]为了解释在核磁共振实验中所观察到的 Ag 的吸收线增宽现象,曾引入了核自旋与传导电子自旋间的交换作用. 他们认为,这种交换作用使传导电子的自旋发生极化,并以这种极化为媒介导致了核自旋间的相互作用,从而增加了共振吸收线的宽度. 后来,糟谷[28]、芳田[29]在研究 Mn-Cu 合金的核磁共振超精细结构时采用了鲁德曼-基特尔所引入的机

制，认为 Mn 原子中的 d 电子与传导电子之间的交换作用（s-d 交换作用）使传导电子的自旋发生极化，从而导致了不同 Mn 原子的 d 电子间的间接交换作用．后来，人们便把局域电子通过传导电子的极化而发生的交换作用称为 RKKY 交换作用．

更早一些，曾讷 (C. Zener)[30,31] 和冯索夫斯基 (C. B. Вонсовский)[32,33] 也曾对 s-d 交换作用进行过研究．他们把 d 电子看作局域电子，把 s 电子看作传导电子，试图通过计算 s-d 交换作用并把它作为海森伯直接交换作用的一种补充来解释 Fe，Co，Ni 金属的铁磁性．但是，他们的计算并未取得令人满意的结果，因为 d 电子实际上并不是完全局域的电子．

RKKY 理论在解释稀土金属及其合金的磁有序方面取得了成功．因为稀土金属的 4f 电子属于局域电子，不同原子的 4f 电子通过 5d，6s 传导电子作媒介可以实现交换作用．这一点已为在实验上观察到传导电子的自旋极化所证明．下面介绍这一理论．

一、系统的哈密顿量

在 RKKY 理论中，为了计算方便起见，将模型简化如下：

(1) 假定电子系统仅由局域电子和传导电子组成；局域电子被束缚于格点的周围，它在空间的运动用原子轨道波函数 $\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})$ 来描写，并且假设每个原子上只有一个轨道．不同原子的局域电子波函数不相重叠，因此可以不考虑不同格点电子的直接交换作用，也不必考虑局域电子在不同格点间的跃迁．

(2) 传导电子形成能带结构，它在空间的运动可以用布洛赫函数 ψ_k 来描写．

(3) 为简单起见，我们仅考虑局域电子和传导电子之间的相互作用，略去传导电子之间的相互作用，略去局域电子之间的相互作用，略去电子在原子的局域态与导带之间的跃迁．

对于这样一个电子系统，其哈密顿量可写为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_1 \tag{1.5.1}$$

其中

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(i) \right] \tag{1.5.2}$$

为单电子哈密顿量，$V(i)$ 是正离子所产生的周期势。

$$\hat{H}_1 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{1.5.3}$$

是各个电子之间的相互作用。

取 $\hat{H}_0$ 为未微扰系统的哈密顿量。按二次量子化方法将系统的波函数展开

$$\begin{aligned} \phi(\boldsymbol{r}) &= \sum_{t,\sigma} C_{t,\sigma}\varphi_{t,\sigma}(\boldsymbol{r}) \\ \phi^\dagger(\boldsymbol{r}) &= \sum_{t,\sigma} C^\dagger_{t,\sigma}\varphi^*_{t,\sigma}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{1.5.4}$$

其中 $\varphi_{t,\sigma}(\boldsymbol{r})$ 为单电子波函数，t，σ 分别表示电子的轨道态和自旋取向。φ_{t_1,σ_1}，φ_{t_2,σ_2}，$\cdots$构成一完备的正交系并且满足如下的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) \right] \varphi_{t,\sigma}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_t \varphi_{t,\sigma}(\boldsymbol{r}) \tag{1.5.5}$$

将 $\hat{H}_1$ 取为微扰并表示为二次量子化的形式

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= \iint \phi^\dagger(\boldsymbol{r}_1)\phi^\dagger(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\phi(\boldsymbol{r}_2)\phi(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \\ &= \sum_{\substack{t_1,t_2 \\ t_3,t_4}} \sum_{\sigma_1,\sigma_2} C^\dagger_{t_1,\sigma_1} C^\dagger_{t_2,\sigma_2} \left\langle t_1, t_2 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| t_3, t_4 \right\rangle C_{t_3,\sigma_2} C_{t_4,\sigma_1} \end{aligned} \tag{1.5.6}$$

由于只讨论局域电子和传导电子的相互作用，$C^\dagger_{t_1,\sigma_1}$ 和 $C^\dagger_{t_2,\sigma_2}$ 之中必有一个为局域电子的产生算符，一个为传导电子的产生算符。对于 C_{t_3,σ_2} 和 C_{t_4,σ_1} 亦然。如以原子波函数 $\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 表示位于格点 $\boldsymbol{R}_n$ 的局域电子的波函数，相应的产生算符和湮没算符以 $C^\dagger_n$ 和 C_n 表示；以布洛赫函数 $\varphi_k(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_k(\boldsymbol{r})$ 表示传导电子的波函数，相应的产生算符和湮没算符以 $C^\dagger_k$ 和 C_k 表示。考虑到局域电子不能在格点之间跃迁的要求，式 (1.5.6) 中与交换作用有关的项可化为

$$\hat{H}_{ex}=\sum_{k}\sum_{k'}\sum_{n}(C^{\dagger}_{k'\uparrow}C_{k\uparrow}C^{\dagger}_{n\uparrow}C_{n\uparrow}+C^{\dagger}_{k'\downarrow}C_{k\downarrow}C^{\dagger}_{n\downarrow}C_{n\downarrow}$$
$$+C^{\dagger}_{k'\downarrow}C_{k\uparrow}C^{\dagger}_{n\uparrow}C_{n\downarrow}+C^{\dagger}_{k'\uparrow}C_{k\downarrow}C^{\dagger}_{n\downarrow}C_{n\uparrow})J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) \quad (1.5.7)$$

其中

$$J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})=\iint\varphi^{*}_{n}(\boldsymbol{r}_1)\varphi^{*}_{k'}(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_{n}(\boldsymbol{r}_2)\varphi_{k}(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \quad (1.5.8)$$

为交换积分.

也可将 $J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$ 改写为

$$J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})=\iint\varphi^{*}_{n}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_n)\varphi^{*}_{k'}(\boldsymbol{r}_2)$$
$$\cdot\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_{n}(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_n)\varphi_{k}(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\cdot e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n} \quad (1.5.9)$$

如果以 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{S}_n$ 分别表示传导电子和局域电子的自旋，考虑算符

$$-\frac{1}{2}(1+4\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S}_n)j(\boldsymbol{r})$$
$$=-\left(\frac{1}{2}+2S^{z}S^{z}_{n}+S^{-}S^{+}_{n}+S^{+}S^{-}_{n}\right)j(\boldsymbol{r}) \quad (1.5.10)$$

其中 $j(\boldsymbol{r})$ 与式(1.5.9)中的 $J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$ 有如下关系

$$\int\varphi^{*}_{k'}(\boldsymbol{r})j(\boldsymbol{r})\varphi_{k}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}=J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) \quad (1.5.11)$$

则不难看出式(1.5.10)在 $(\boldsymbol{k}'\uparrow,n\uparrow)$ 和 $(\boldsymbol{k}\uparrow,n\uparrow)$,$(\boldsymbol{k}'\downarrow,n\downarrow)$ 和 $(\boldsymbol{k}\downarrow,n\downarrow)$，$(\boldsymbol{k}'\downarrow,n\uparrow)$ 和 $(\boldsymbol{k}\uparrow,n\downarrow)$,$(\boldsymbol{k}'\uparrow,n\downarrow)$ 和$(\boldsymbol{k}\downarrow,n\uparrow)$状态间的矩阵元大小为 $J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$. 另一方面，式(1.5.7)中的 $\hat{H}_{ex}$ 在上述状态间也有同样大小的矩阵元，故式(1.5.7)和式(1.5.10)所示的是等效算符，因而可把式(1.5.10)看成表示传导电子和局域电子间的交换作用哈密顿量.

上面所考虑的是每个磁性原子有一个局域电子的情形，也可以将其结果推广到每个磁性原子有多个局域电子的情形. 这时，传导电子的自旋 $\boldsymbol{S}$ 和位于格点 $\boldsymbol{R}_n$ 周围的局域电子的总自旋 $\boldsymbol{S}_n$ 间的交换作用哈密顿量应为(略去常量项)

$$\hat{H}_{ex} = -2\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S}_n j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \tag{1.5.12}$$

若以

$$J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) = \left\langle \iint \varphi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{k'}^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\varphi_k(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \right\rangle \tag{1.5.13}$$

表示交换积分对于局域电子所占状态的平均值，则不难看出，$j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 与 $J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$ 之间应满足如下的关系

$$\int \varphi_{k'}^*(\boldsymbol{r})j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\varphi_k(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n}J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) \tag{1.5.14}$$

通常称式(1.5.12)为 s-f 哈密顿量或 s-d 哈密顿量。下面将它取为微扰，计算微扰能量及由此引起的电子状态的变化。

二、传导电子的均匀极化

将传导电子假设为自由电子，其能带效应简单地用有效质量 m^* 计入，即

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{1.5.15}$$

0K 时，费米球内一种自旋的电子数为

$$n = \int_0^{k_F} \frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2 dk = \frac{V}{6\pi^2}k_F^3 \tag{1.5.16}$$

其中 k_F 为费米能级的波矢量。当不考虑 $\hat{H}_{ex}$ 对于传导电子的作用时，两种自旋的电子数均为 n，总自旋为零；而当考虑这一作用时，这种状态便发生了变化。由于

$$\begin{aligned}
&\langle \boldsymbol{k}'\uparrow | -2\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S}_n j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)|\boldsymbol{k}\uparrow\rangle \\
&\quad = -e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})S_n^z \\
&\langle \boldsymbol{k}'\downarrow | -2\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S}_n j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)|\boldsymbol{k}\downarrow\rangle \\
&\quad = e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})S_n^z \\
&\langle \boldsymbol{k}'\downarrow | -2\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S}_n j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)|\boldsymbol{k}\uparrow\rangle \\
&\quad = -e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})S_n^+ \\
&\langle \boldsymbol{k}'\uparrow | -2\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S}_n j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)|\boldsymbol{k}\downarrow\rangle \\
&\quad = -e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})S_n^-
\end{aligned} \tag{1.5.17}$$

其中

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'$$

所以，对于一级微扰（$q = 0$），传导电子在 $\hat{H}_{ex}$ 作用下的能量变化应由下面的久期方程求出

$$\begin{bmatrix} -J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\sum_n S_n^z - \Delta\varepsilon & -J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\sum_n S_n^- \\ -J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\sum_n S_n^+ & J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\sum_n S_n^z - \Delta\varepsilon \end{bmatrix} = 0 \tag{1.5.18}$$

解之得

$$\Delta\varepsilon = \pm J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\left[\left(\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1.5.19}$$

对应（$\boldsymbol{k}\uparrow$）态，$\Delta\varepsilon$ 取负值，表示能量降低；对应（$\boldsymbol{k}\downarrow$）态，$\Delta\varepsilon$ 取正值，表示能量升高。这样，原来自旋简并的能级便发生了分裂。分裂后的能量大小为

$$\begin{aligned} E(\uparrow) &= \frac{\hbar^2k^2}{2m^*} - J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\left[\left(\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ E(\downarrow) &= \frac{\hbar^2k^2}{2m^*} + J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\left[\left(\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{1.5.20}$$

由于这一能量差别，使一部分自旋向下的电子转变成为自旋向上的电子。设经这一转变后自旋向上、向下的电子费米面波矢量分别为

$$\begin{aligned} k_F(\uparrow) &= k_F + \Delta k \\ k_F(\downarrow) &= k_F - \Delta k \end{aligned} \tag{1.5.21}$$

则由

$$\Delta\varepsilon = \Delta\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}\right) = \frac{2\hbar^2k}{2m^*}\Delta k \tag{1.5.22}$$

可得

$$\begin{aligned} E_F(\uparrow) &= E_F + 2E_F\left(\frac{\Delta k}{k_F}\right) - J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\left[\left(\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ E_F(\downarrow) &= E_F - 2E_F\left(\frac{\Delta k}{k_F}\right) + J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\left(\left[\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{1.5.23}$$

平衡时，$E_F(\uparrow)=E_F(\downarrow)$，得

$$\frac{\Delta k}{k_F}=J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\left[\left(\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\Big/2E_F \tag{1.5.24}$$

于是

$$\begin{aligned}n(\uparrow)&=\left(\frac{V}{6\pi^2}\right)[k_F(\uparrow)]^3=\frac{V}{6\pi^2}(k_F+\Delta k)^3\\&\doteq\frac{V}{6\pi^2}(k_F^3+3k_F^2\Delta k)=n+3n\frac{\Delta k}{k_F}\\&=n+3n\left\{J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\left[\left(\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\Big/2E_F\right\}\end{aligned} \tag{1.5.25}$$

$$\begin{aligned}n(\downarrow)&=\left(\frac{V}{6\pi^2}\right)[k_F(\downarrow)]^3=\frac{V}{6\pi^2}(k_F-\Delta k)^3\\&\doteq\frac{V}{6\pi^2}(k_F^3-3k_F^2\Delta k)=n-3n\frac{\Delta k}{k_F}\\&=n-3n\left\{J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\left[\left(\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\Big/2E_F\right\}\end{aligned}$$

两种自旋的电子数之差为

$$n(\uparrow)-n(\downarrow)=\frac{3n}{E_F}J(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})\left[\left(\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1.5.26}$$

可见，传导电子的自旋发生了极化．但是，这种极化只会使传导电子系统的总磁矩不再为零，还不会导致局域电子的磁有序化．

三、波函数的一级微扰

前面只讨论了由于 s-f 电子的交换作用所引起的两种自旋数目的变化，而未涉及电子自旋数目的变化同位置的关系．现在讨论这个问题．为此，需要计算传导电子波函数的一级微扰．

假定传导电子是完全自由的，电子的波函数以平面波表示

$$\phi_k^0(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1.5.27}$$

其中 V 为体积．在 $\hat{H}_{ex}$ 作用下传导电子的一级微扰波函数为

$$\phi_{k,\sigma}=\phi^0_{k,\sigma}+\sum_{k'}{}'\sum_{\sigma'}\frac{\langle k',\sigma'|H_{ex}|k,\sigma\rangle}{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}\phi^0_{k',\sigma'} \tag{1.5.28}$$

其中 $\sum_{k'}{}'$ 表示对 k' 的求和不包括 $k'=k$ 的项。将式(1.5.12)所示的 H_{ex} 代入，并注意到波函数 $|\boldsymbol{k},\sigma\rangle$ 的正交关系，于是得到

$$\phi_{k\pm}=\phi^0_{k\pm}-\sum_{k'}{}'\sum_n\frac{J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})}{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n}\cdot(\pm S^z_n\phi^0_{k'\pm}+S^\pm_n\phi^0_{k'\mp}) \tag{1.5.29}$$

其中 $\phi_{k\pm}$ 的脚标±分别表示传导电子的自旋向上和向下。

由上式得正、负自旋的电子密度分别为

$$\rho_\pm(\boldsymbol{r})=\sum_k^{k^\pm_F}\phi^*_{k\pm}\phi_{k\pm}=\sum_k^{k^\pm_F}\left\{\phi^0_{k\pm}-\sum_{k'}{}'\sum_n\frac{J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})}{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}\cdot e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n}(\pm S^z_n\phi^0_{k'\pm}+S^\pm_n\phi^0_{k'\mp})\right\}^*\cdot\left\{\phi^0_{k\pm}-\sum_{k'}{}'\sum_n\frac{J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})}{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n}\cdot(\pm S^z_n\phi^0_{k'\pm}+S^\pm_n\phi^0_{k'\mp})\right\} \tag{1.5.30}$$

利用自旋函数的正交归一性质，得

$$\rho_\pm(\boldsymbol{r})=\sum_k^{k^\pm_F}\frac{1}{V}\mp\frac{1}{V}\sum_k^{k^\pm_F}\sum_{k'}{}'\frac{J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})}{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}\sum_n\{e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)}+e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)}\}S^z_n \tag{1.5.31}$$

假设 $J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$ 是 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'$ 的函数并记为 $J(\boldsymbol{q})=J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$。利用式(1.5.25)，上式第一项可化为

$$\sum_k^{k^\pm_F}\frac{1}{V}=\frac{n_\pm}{V}=\frac{1}{V}\left[n\pm\frac{3n}{2E_F}J(0)\sum_n S^z_n\right] \tag{1.5.32}$$

计算式(1.5.31)的第二项时，略去 k^+_F 和 k^-_F 的区别并利用关系式

$$\sum_k^{k_F}\frac{1}{\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k}=\left(\frac{3}{8}\frac{n}{E_F}\right)f(q) \tag{1.5.33}$$

其中

$$f(q)=1+\left(\frac{4k_F^2-q^2}{4k_Fq}\right)\ln\left|\frac{2k_f+q}{2k_F-q}\right| \tag{1.5.34}$$

可将其化为

$$\pm\frac{3}{8}\frac{n}{E_F}\frac{1}{V}\sum_q{}' J(q)f(q)\sum_n\left[e^{iq\cdot(r-R_n)}+e^{-iq\cdot(r-R_n)}\right] \tag{1.5.35}$$

注意到 $q=0$ 时，$f(q)=2$. 所以式 (1.5.31) 中的第一项和第二项可合并写为

$$\rho_\pm(r)=\frac{1}{V}\left[n\pm\frac{3}{8}\frac{n}{E_F}\sum_q J(q)f(q)\sum_n\left[e^{iq\cdot(r-R_n)}+e^{-iq\cdot(r-R_n)}\right]S_n^z\right. \tag{1.5.36}$$

假定 $J(q)\doteqdot J(0)=$ 常量，并利用关系式

$$\sum_q f(q)e^{iq\cdot R}=-24\pi\left(\frac{n}{N}\right)F(2k_FR) \tag{1.5.37}$$

其中

$$F(x)=\frac{x\cos x-\sin x}{x^4}\underset{(\text{当 }x\text{ 足够大时})}{\doteqdot}\frac{\cos x}{x^3} \tag{1.5.38}$$

为一长程振荡函数，称为鲁德曼-基特尔函数，可得

$$\rho_\pm(r)=\frac{n}{V}\mp\frac{1}{V}\frac{(3n)^2}{E_F}2\pi J(0)\sum_n F(2k_F|r-R_n|)S_n^z \tag{1.5.39}$$

由此可得两种自旋的电子密度差为

$$\begin{aligned}\Delta\rho(r)&=\rho_+(r)-\rho_-(r)\\&=-\frac{1}{V}\frac{(3n)^2}{E_F}4\pi J(0)\sum_n F(2k_F|r-R_n|)S_n^z\end{aligned} \tag{1.5.40}$$

图 1.11 示出了按上式计算的 $\Delta\rho(r)$ 随 $(r-R_n)$ 的变化. 由图可见，随着 $(r-R_n)$ 的增大，$\Delta\rho(r)$ 振荡式地衰减；当 $(r-R_n)$ 趋于无限大时，$\Delta\rho$ 衰减到零. 但当 $(r-R_n)$ 趋于零时，按式 (1.5.40) 的计算结果 $\Delta\rho$ 趋于无限大. 这是因为我们将 $J(q)$ 近似地取为常量造成的；实际上，$J(q)$ 随 q 的增大而变小. 并且，

$f(q)$ 在 q 接近 $2k_F$ 时也有一突然下降．考虑到这些情况后，可将 $J(q)f(q)$ 修正为

$$J(q)f(q)=\begin{cases}2J(0), & q\leqslant 2k_F\\ 0, & q>2k_F\end{cases} \tag{1.5.41}$$

将这一结果代入后得到

$$\Delta\rho(r)=-\frac{1}{V}\frac{8\times(3n)^2}{E_F}J(0)$$
$$\sum_n 2k_F|r-R_n|F(2k_F|r-R_n|)S_n^z \tag{1.5.42}$$

按照这一修正后的表达式，当 $r-R_n=0$ 时，$\Delta\rho$ 为一有限值．

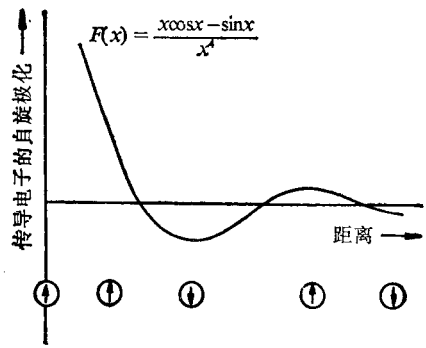


图 1.11　传导电子的自旋极化密度随距离的变化．
图中用箭头标出了若干个离中心离子 ($r=0$) 不同距离处局域矩的位置

四、微扰能量的计算

在这一部分，我们计算 $\hat{H}_{ex}$ 的一级微扰 ($q=0$) 能量和二级微扰 ($q\neq 0$) 能量．前面已经指出，在一级微扰近似下 $\hat{H}_{ex}$ 使传导电子的能量变化为

$$\Delta\varepsilon=\pm J(0)\left[\left(\sum_n S_n\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1.5.43}$$

在那里我们还指出，由于这一能量变化，($\boldsymbol{k}\uparrow$) 态的传导电子能量降低 $\Delta\varepsilon$，($\boldsymbol{k}\downarrow$) 态的传导电子能量升高 $\Delta\varepsilon$，造成 ($\boldsymbol{k}\downarrow$) 态

的一部分电子向（$\boldsymbol{k}\uparrow$）态迁移，从而出现了电子的“填充变化”。如令费米能级的电子密度为 $N(\varepsilon_F)$，则高能态（$\boldsymbol{k}\downarrow$）迁移到低能态（$\boldsymbol{k}\uparrow$）的电子数近似为 $\Delta\varepsilon N(\varepsilon_F)$。由于这种迁移使传导电子系统的能量变化为

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= -\Delta\varepsilon[\Delta\varepsilon N(\varepsilon_F)] = -N(\varepsilon_F)(\Delta\varepsilon)^2 \\ &= -N(\varepsilon_F)|J(0)|^2\left(\sum_n \boldsymbol{S}_n\right)^2 \end{aligned} \tag{1.5.44}$$

这就是一级微扰能量。利用自由电子的如下关系

$$N(\varepsilon_F) = \frac{3N}{4\varepsilon_F} \tag{1.5.45}$$

并注意到 $f(q=0)=2$。于是可将式(1.5.44)改写为

$$E^{(1)} = -\frac{3}{8}\frac{N}{\varepsilon_F}|J(0)|^2 f(0)\sum_m\sum_n \boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n \tag{1.5.46}$$

下面计算二级微扰（$q\neq 0$）。根据二级微扰公式

$$E^{(2)} = -\sum_k\sum_\sigma\sum_{k'}{}'\sum_{\sigma'}\frac{\langle k,\sigma|H_{ex}|k',\sigma'\rangle\langle k',\sigma'|H_{ex}|k,\sigma\rangle}{\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k} \tag{1.5.47}$$

并利用式(1.5.12)，可求出($\boldsymbol{k}\uparrow$)态的二级微扰能量为

$$\begin{aligned} E^{(2)}(\boldsymbol{k}\uparrow) &= -\sum_{k'}{}'\left[\frac{|J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})|^2\left(\sum_m e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_m}S_m^z\right)\left(\sum_n e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}S_n^z\right)}{\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k}\right. \\ &\quad \left.+\frac{|J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})|^2\left(\sum_m e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_m}S_m^-\right)\left(\sum_n e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}S_n^+\right)}{\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k}\right] \\ &= -\sum_{k'}{}'|J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})|^2\frac{\sum_m\sum_n e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{mn}}(S_m^zS_n^z+S_m^-S_n^+)}{\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k} \end{aligned} \tag{1.5.48}$$

对于（$\boldsymbol{k}\downarrow$）态同样可得

$$E^{(2)}(\boldsymbol{k}\downarrow) = -\sum_{k'}{}'|J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})|^2\frac{\sum_m\sum_n e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{mn}}(S_m^zS_n^z+S_m^+S_n^-)}{\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k} \tag{1.5.49}$$

其中 $\boldsymbol{R}_{mn}=\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m$ 代表第m个格点和第n个格点间的位移矢量. 显然

$$E^{(2)}=\sum_{k(\text{占有态})}[E^{(2)}(\boldsymbol{k}\uparrow)+E^{(2)}(\boldsymbol{k}\downarrow)]$$

$$=-\sum_{k}\sum_{k'}{}'|J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})|^2\frac{2\sum_m\sum_n e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{mn}}\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n}{\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k} \tag{1.5.50}$$

如前所述,将 $J(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$ 设为 $(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$ 的函数并记为 $J(\boldsymbol{q})$; 引入函数 $f(\boldsymbol{q})$, 使

$$\sum_{k=0}^{k_f}\frac{1}{\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k}=\frac{3N}{16\varepsilon_F}f(\boldsymbol{q}) \tag{1.5.51}$$

于是式(1.5.50)变为

$$E^{(2)}=-\frac{3N}{8\varepsilon_F}\sum_m\sum_n\left[\sum_{q(\neq0)}|J(\boldsymbol{q})|^2f(\boldsymbol{q})e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{mn}}\right]\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n \tag{1.5.52}$$

我们注意到一级微扰能量对应 $q=0$, 所以可将一级微扰能量与二级微扰能量合在一起有

$$\Delta E=E^{(1)}+E^{(2)}$$

$$=-\frac{3}{8}\frac{N}{\varepsilon_F}\sum_m\sum_n\left[\sum_q|J(\boldsymbol{q})|^2f(\boldsymbol{q})e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{mn}}\right]\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n \tag{1.5.53}$$

这就是位于格点 $\boldsymbol{R}_m$, $\boldsymbol{R}_n$ 的局域电子之间的交换能,通常称这种交换作用为 RKKY 交换作用. 其中

$$J(\boldsymbol{R}_{mn})=\frac{3N}{8\varepsilon_F}\sum_q|J(q)|^2f(\boldsymbol{q})e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{mn}} \tag{1.5.54}$$

为交换积分,称为 RKKY 交换积分.

一般说,计算 $J(\boldsymbol{R}_{mn})$ 是很困难的. 在假设传导电子为自由电子的情况下,可以证明(证明在本节末)

$$f(\boldsymbol{q})=1+\frac{4k_F^2-q^2}{4k_Fq}\ln\left|\frac{2k_F+q}{2k_F-q}\right| \tag{1.5.55}$$

如果进一步认为 $J(q)\doteq J(0)$，(这对于稀土金属离子是一种较好的近似.)可以证明(1.5.54)式中的求和为(其证明过程附后)

$$\sum_q |J(q)|^2 f(q) e^{iq\cdot R_{mn}} = |J(0)|^2 \sum_q f(q) e^{iq\cdot R_{mn}}$$

$$= -\frac{V|J(0)|^2}{2\pi}\cdot\frac{\cos(2k_F R_{mn}) - \sin(2k_F R_{mn})/2k_F R_{mn}}{R_{mn}^3} \tag{1.5.56}$$

由此所得的交换积分为

$$J(R_{mn}) = -\frac{3NV}{16\pi\varepsilon_f}|J(0)|^2\frac{\cos(2k_F R_{mn}) - \dfrac{\sin(2k_F R_{mn})}{2k_F R_{mn}}}{R_{mn}^3} \tag{1.5.57}$$

由上式可以得出两点结论：(1)随着 R_{mn} 的变化，$J(R_{mn})$ 可正可负;当 R_{mn} 逐渐增大时，$J(R_{mn})$ 振荡式地衰减. 这可以说明稀土金属及合金的原子磁矩排列在空间的周期性变化，如螺旋型磁有序等. 关于稀土金属及合金的磁有序结构可参考有关专著[34]. (2) $J(R_{mn})$ 在空间的振荡周期为 $R=\pi/k_F$，而 k_F 与传导电子数 N 有关. 因而 $J(R_{mn})$ 改变符号的节点位置与传导电子的密度有关. 传导电子的密度越大，第一个节点的位置也越近. 可见，稀土金属及合金的磁结构与传导电子的密度及晶格常数有关.

当然,在确定磁性物质原子磁矩的排列时,除了考虑自旋间的交换作用外,还要考虑自旋-轨道间的耦合作用及晶场效应. 对于稀土元素来说,其自旋-轨道的耦合作用较强，因之形成一个固有总磁矩 $\boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_S + \boldsymbol{\mu}_L$. 交换作用要求自旋磁矩保持某种相对取向，而晶场又要求轨道动量矩具有一定的方向. 因此具体地计算稀土金属中原子磁矩取向是一个很复杂的问题，这个问题后面还要讨论.

证　　明

(1) 证明式(1.5.55):

对于自由电子，$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$。将此值代入式(1.5.33)左端得

$$\sum_{k=0}^{k_F} \frac{1}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k} = \sum_{k=0}^{k_F} \frac{2m}{\hbar^2(k'^2 - k^2)} = \sum_{k=0}^{k_F} \frac{2m}{\hbar^2[(k-q)^2 - k^2]}$$

$$= \sum_{k=0}^{k_F} \frac{2m}{\hbar^2(q^2 - 2k\cdot q)} = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{k^2 \sin\theta dk d\theta d\varphi}{q^2 - 2kq\cos\theta}$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_1^{-1} \frac{-d(\cos\theta)}{q^2 - 2kq\cos\theta} = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{4\pi^2}$$

$$\cdot \int_0^{k_F} k^2 dk \frac{1}{2kq} \ln\left|\frac{q+2k}{q-2k}\right| = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{k_F} \frac{k dk}{2q}$$

$$\cdot \ln\left|\frac{q+2k}{q-2k}\right| = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{4\pi^2} \left[\frac{k_F}{4} + \frac{4k_F^2 - q^2}{16q} \cdot \ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right|\right]$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{k_F}{4}\left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right|\right] \qquad (1.5.58)$$

利用 $N = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ 和 $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$，得

$$\sum_{k=0}^{k_F} \frac{1}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k} = \frac{3N}{16\varepsilon_F}\left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln\left|\frac{1 + \frac{q}{2k_F}}{1 - \frac{q}{2k_F}}\right|\right] \qquad (1.5.59)$$

(2) 证明式 (1.5.56).

$$\sum_q f(q) e^{iq\cdot R_{mn}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint q^2 \sin\theta dq d\theta d\varphi e^{iqR_{mn}\cos\theta}$$

$$\cdot \left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right|\right]$$

$$= \frac{2\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} q^2 dq \int_1^{-1} e^{iqR_{mn}\cdot\cos\theta} d(-\cos\theta)$$

$$\cdot \left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln\left|\frac{q+2k_F}{q-4k_F}\right|\right] = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{iR_{mn}} \int_0^{\infty} q dq (e^{iqR_{mn}}$$

$$- e^{-iqR_{mn}}) \left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right|\right] \qquad (1.5.60)$$

利用被积函数的偶函数性质，上式可改写为

$$\sum_q f(q) e^{iq\cdot R_{mn}} = \frac{V}{4\pi^2 iR_{mn}} \int_{-\infty}^{\infty} dq q e^{iqR_{mn}} \left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q}\right.$$

$$\left. \cdot \ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right|\right] \qquad (1.5.61)$$

我们另外定义一个积分

$$I = \frac{V}{4\pi^2 i R_{mn}} \int_{-\infty}^{\infty} dq q e^{iqR_{mn}} \left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F}\right] \quad (1.5.62)$$

为了确定这一积分的数值，在 $|q| \gg 2k_F$ 条件下，展开下式

$$q\left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F}\right] = q + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F} \times 2 \times \left\{\frac{2k_F}{q} + \frac{1}{3}(2k_F + q)^{-3} + \cdots\right\} = \frac{4k_F^2}{q} - \frac{4k_F^2}{3q} + Q(q^{-3}) \quad (1.5.63)$$

可见，当 $|q| \to \infty$ 时，上式趋于零．根据约当引理，

$$I = \frac{V}{4\pi^2 i R_{mn}} \int_{-\infty}^{\infty} dq q e^{iqR_{mn}} \left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F}\right] = 0 \quad (1.5.64)$$

于是将式(1.5.61)与式(1.5.62)相减有

$$\sum_q f(q) e^{iq \cdot R_{mn}} = \frac{V}{4\pi^2 i R_{mn}} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{iqR_{mn}} \cdot \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F} \cdot \left\{\ln \left|\frac{q + 2k_F}{q - 2k_F}\right| - \ln \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F}\right\} \quad (1.5.65)$$

由于 $q \to \pm 2k_F$ 时，

$$\frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F} \ln \left|\frac{q + 2k_F}{q - 2k_F}\right| \to 0 \quad (1.5.66)$$

因此我们可将上面的积分路径改为沿着从 $q = -2k_F$ 到 $q = 2k_F$ 割线上方的线段．在这一积分范围之内，$-2k_F < q < 2k_F$．于是有

$$\ln(q + 2k_F) = \ln|q + 2k_F| \quad (1.5.67)$$

$$\ln(q - 2k_F) = \ln[(-1)(2k_F - q)] = \ln(-1) + \ln(2k_F - q) = i\pi + \ln|2k_F - q| \quad (1.5.68)$$

将上面的关系代入式(1.5.65)，得

$$\sum_q f(q) e^{iq \cdot R_{mn}} = \frac{V}{4\pi R_{mn}} \int_{-2k_F}^{2k_F} dq e^{iqR_{mn}} \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F}. \quad (1.5.69)$$

由

$$L(R_{mn}) \equiv \int_{-2k_F}^{2k_F} dq e^{iqR_{mn}} = \frac{2\sin(2k_F R_{mn})}{R_{mn}} \quad (1.5.70)$$

得出

$$\sum_q f(q) e^{iq \cdot R_{mn}} = \frac{V}{4\pi R_{mn} k_F} \left[k_F^2 + \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial R_{mn}^2}\right] L(R_{mn}) = \frac{V}{4\pi R_{mn} k_F} \left[\frac{\sin(2k_F R_{mn})}{R_{mn}^3} - \frac{2k_F \cos(2k_F R_{mn})}{R_{mn}^2}\right]$$

$$= -\frac{V}{2\pi}\cdot\frac{\cos(2k_FR_{mn})-\sin(2k_FR_{mn})/2k_FR_{mn}}{R_{mn}^3} \qquad (1.5.71)$$

参 考 文 献

[1] P. Weiss, Journ. de Phys. et de Radium (4), 1907, **6**, 661.
[2] Я. И. Френкель, Z. Physik, 1928,4[c] 31,
[3] W. Heisenberg, Z. Physik, 1928, **49**, 619.
[4] D. H. Martin, Magnetism in Solid, London ILiffe Books LTD, 1967, 274.
[5] 伴野雄三,磁性,1976,191.
[6] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London), 1929, **A123**, 714.
[7] J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 1934, **45**, 405.
[8] A. Sommerfield, H. A. Bethe, Handbuch der Physik. 1933, **24**(2), 596.
[9] L. Néel, Ann. de Phys., 1936, **5**, 39.
[10] R. Stuart, et al., Phys. Rev., 1960, **120**, 353.
[11] A. J. Freeman, et al., Phys. Rev. 1961, **124**, 1439.
[12] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc., 1926, **A112**, 661.
[13] H. A. Kramers, Physica, 1934, **1**, 182.
[14] L. Néel, Ann. de Phys., 1948, **3**, 137.
[15] P. W. Anderson, Phys. Rev., 1950, **79**, 350, 705.
[16] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev., 1955, **100**, 675.
[17] P. W. Anderson, Phys. Rev., 1959, **115**, 2.
[18] N. Fuchikami, J. Phys. Soc. Japan, 1970, **28**, 871.
[19] K. Gondaira and Y. Tanabe, J. Phys. Soc. Japan, 1966, **21**, 1529.
[20] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids, 1958, **10**, 87.
[21] J. B. Goodenough, Phys. Rev., 1955, **100**, 564.
[22] N. L. Huang and R. Orbach, J. Appl. Phys., 1968, **39**, 426.
[23] K. W. Blatzer Solid State Commun. 1966, 4, 541.
[24] P. K. Baltzer, et al., Phys. Rev., 1966, **151**, 367.
[25] T. Moriya, Phys. Rev. Letters, 1960, **4**, 228.
[26] I. Dzyaloshinski, J. Phys. Chem. Solids, 1958, **4**, 241.
[27] M. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev., 1954, **96**, 99.
[28] T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. Japan (Kyoto), 1956, **16**, 45.
[29] K. Yosida, Phys. Rev., 1957, **106**, 893.
[30] C. Zener, Phys. Rev., 1951, **81**, 440; **82**, 403; **83**, 299.
[31] C. Zener and R. R. Heikes, Rev. Mod. Phys., 1953, **25**, 191.
[32] С. В. Вонсовский, Ж. Э. Т. Ф., 1946 **16**,981.
[33] С. В. Вонсовский, и Е. А. Туров, Ж. Э. Т. Ф., 1953, **24**, 419.
[34] B. Coqblin, The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare-Earth, 1977.

第二章　自旋波理论

前一章介绍了铁磁体自发磁化的起源．本章和第三章将介绍自发磁化同温度的关系，这就将采用统计方法．如前所述，不同铁磁体产生自发磁化的机制不尽相同，这就给计算自发磁化同温度的关系带来了困难．本章和下一章仅以海森伯的直接交换作用模型为出发点进行这种计算；至于按巡游电子模型的计算放到第五章讨论．

即使用海森伯模型来讨论自发磁化同温度的关系也仍然是一个困难问题，需要采用近似方法．在高温区（接近或高于居里温度)可采用分子场近似方法和高温展开近似方法;在低温区（接近0 K）则可采用自旋波方法．而在整个温区内，可采用热力学格林函数方法．

本章将集中介绍自旋波方法，其他的近似方法均放在第三章介绍．

自旋波是铁磁性系统的一种元激发，属集体激发模式．这一理论模型最初是由布洛赫提出的．他用这种方法研究了低温下自发磁化随温度的变化，得到了著名的 $T^{3/2}$ 定律．后来，霍耳斯坦（T. Holetein）和普利马科夫（H. Primakoff）考虑了自旋间的磁偶极相互作用，采用二次量子化方法对自旋波方法作了补充，导出了自发磁化与温度的 $T^{3/2}$ 关系和顺磁磁化过程的公式．尔后，戴森（F.J. Dyson）成功地解决了自旋波间的散射问题，给出了在略高的低温范围内自发磁化的温度修正项．

在实验方面，除直接测量低温下自发磁化强度同温度的关系外，还用中子衍射、自旋波共振、光散射等方法观察到了自旋波的存在，测量了自旋波的劲度系数．这方面的研究工作已充分证实了自旋波理论的可靠性．

近几年，与自旋波理论有关的关于孤子的研究受到了广泛重视，这一方面的研究成果丰富了关于元激发的内容。本章拟在阐明自旋波物理图象的基础上，介绍布洛赫的自旋波理论、霍耳斯坦和普利马科夫关于自旋波的二次量子化处理方法、自旋波的相互作用以及对其结果的影响。最后介绍关于孤子的概念以及孤波解。

§2.1 自旋波的经典理论[1]

现在我们研究低温下自发磁化与温度的关系。在接近 0 K 的极限温度下，铁磁晶体近于绝对饱和磁化状态，即几乎所有的原子磁矩取同一方向，这是铁磁系统的基态。这时，交换能最低。随着温度的升高，有少数原子磁矩受热激发的扰动而偏离了原来的方向。当原子的自旋量子数 $S=\frac{1}{2}$ 时，这种偏离实际上是自旋倒向；当 $S>\frac{1}{2}$ 时(这时每个原子上不限于一个电子自旋磁矩)，这种偏离则采取量子化的方式。由于原子间电子自旋的交换作用，使这种自旋偏离或倒向不是固定在某些晶格位置上，而是以波的形式在整个晶体中传播，此即所谓自旋波，又叫磁振子或铁磁振子[2]。下面我们先用经典理论研究这一问题。

一、自旋波谱

我们把铁磁晶体近似为连续介质。如以 I_0 表示铁磁晶体的绝对饱和磁化强度，对于连续铁磁介质，自旋波则相当于自发磁化强度 I_i 随位置在 I_0 附近作周期性连续变化。这时，当我们计算由于 I_i 方向变化而增加的交换能时，海森伯交换作用中的 S_i 可用相对磁化强度 $j(r)=I_i(r)/I_0$ 来代替。这相当于把分离晶格的原子理论变为连续介质的弹性理论。显然，这只有对于原子结构不敏感的运动才是适合的，并且还应要求介质中的振荡波长 λ 远大于相邻原子的距离 d。

以简立方晶格为例，考虑到交换作用的近程特点，并利用 $\lambda \gg d$ 的性质，可将某一晶格位置 (x,y,z) 的 6 个近邻格点的相对磁化强度展为

$$\left.\begin{aligned} j(x\pm d,y,z) &\approx j(r)\pm d\frac{\partial j}{\partial x}+\frac{d^2}{2}\frac{\partial^2 j}{\partial x^2} \\ j(x,y\pm d,z) &\approx j(r)\pm d\frac{\partial j}{\partial y}+\frac{d^2}{2}\frac{\partial^2 j}{\partial y^2} \\ j(x,y,z\pm d) &\approx j(r)\pm \frac{\partial j}{\partial z}+\frac{d^2}{2}\frac{\partial^2 j}{\partial z^2} \end{aligned}\right\} \qquad (2.1.1)$$

将海森伯交换作用哈密顿量中的自旋取作经典矢量，并将求和改为积分，由式 (2.1.1) 可得

$$\begin{aligned} E_{ex} &= -\frac{2zA}{d^3}\int j^2(r)dr-\frac{2A}{d}\int j(r)\Delta j(r)dr \\ &= -\frac{2zA}{d^3}\int j^2(r)dr-\frac{2A}{d}\int (j_x\Delta j_x+j_y\Delta j_y+j_z\Delta j_z)dr \end{aligned} \qquad (2.1.2)$$

其中 z 为配位数，对简立方晶格 $z=6$。

利用空间格林定理，上式右端第二项中的积分可化为

$$\int j_x\Delta j_x dr=-\int(\nabla j_x)^2dr-\oint j_x\frac{\partial j_x}{\partial n}d\sigma \qquad (2.1.3)$$

其中 $\partial jx/\partial n$ 是 j_x 沿样品表面法向的微商。如果我们完全忽略样品的表面效应或假设在样品表面上没有磁荷存在，则 $\partial j_x/\partial n=0$。因而得到

$$E_{ex}=-\frac{2zA}{d^3}\int j^2dr+\frac{2A}{d}\int[(\nabla j_x)^2+(\nabla j_y)^2+(\nabla j_z)^2]dr \qquad (2.1.4)$$

可见，由于样品磁化的均匀性受到破坏而增加的交换能为

$$\Delta E_{ex}=\frac{2Aj^2}{d}\int[(\nabla\alpha_x)^2+(\nabla\alpha_y)^2+(\nabla\alpha_z)^2]dr \qquad (2.1.5)$$

其中 α_x, α_y 和 α_z 分别为磁化矢量 $\boldsymbol{I}_s$ 相对 x, y 和 z 轴的方向余弦.

设铁磁晶体的 $\boldsymbol{I}_0$ 沿 z 轴方向，自发磁化强度 $\boldsymbol{I}_s$ 与 $\boldsymbol{I}_0$ 有一小的偏角，并围绕 $\boldsymbol{I}_0$ 振荡. 在振荡中，$\boldsymbol{I}_s$ 的绝对值保持不变（令其大小等于 $\boldsymbol{I}_0$），但方向是时间和空间的函数，亦即

$$\boldsymbol{I}_s = \boldsymbol{I}_0 + \boldsymbol{\gamma}, \quad |\boldsymbol{I}_s| = |\boldsymbol{I}_0|, \quad |\boldsymbol{\gamma}| \ll |\boldsymbol{I}_0| \tag{2.1.6}$$

或写成分量形式

$$I_{sx} = \gamma_x, \quad I_{sy} = \gamma_y, \quad I_{sz} = I_0 - \gamma_z \tag{2.1.7}$$

在一级近似下

$$I_{sz} = I_0 - \frac{\gamma_x^2 + \gamma_y^2}{2I_0} \tag{2.1.8}$$

将式 (2.1.7)、式 (2.1.8) 代入式 (2.1.5)，并注意到 $\nabla I_{sz} \approx \nabla I_0 = 0$，我们得到

$$\Delta E_{ex} \approx \frac{2A}{d\,I_0^2} \int [(\nabla\gamma_x)^2 + (\nabla\gamma_y)^2] d\boldsymbol{r} \tag{2.1.9}$$

沿 z 轴加一外磁场 $\boldsymbol{H}$，其磁场能应为

$$-\boldsymbol{I}_s \cdot \boldsymbol{H} = -I_0 H + \frac{\gamma_x^2 + \gamma_y^2}{2I_0} H \tag{2.1.10}$$

显然，由于 $\boldsymbol{I}_s$ 偏离 $\boldsymbol{I}_0$ 使磁场能增加

$$\Delta E_H = \frac{H}{2I_0} \int (\gamma_x^2 + \gamma_y^2) d\boldsymbol{r} \tag{2.1.11}$$

由于铁磁体的非均匀磁化而增加的总能量为

$$\Delta E = \int \left\{ \frac{2A}{I_0^2 d} [(\nabla\gamma_x)^2 + (\nabla\gamma_y)^2] + (\gamma_x^2 + \gamma_y^2) \frac{H}{2I_0} \right\} d\boldsymbol{r} \tag{2.1.12}$$

为了解上面的问题，必须将 ΔE 表示为正则形式[3]. 为此引入

$$\left.\begin{aligned} \gamma_+ &= \gamma_x + i\gamma_y \\ \gamma_- &= \gamma_x - i\gamma_y \end{aligned}\right\} \tag{2.1.13}$$

于是，式 (2.1.12) 可表示为

$$\Delta E = \int \left[\frac{2A}{I_0^2 d} (\nabla\gamma_+ \cdot \nabla\gamma_-) + \frac{H}{2I_0} \gamma_+ \gamma_- \right] d\boldsymbol{r} \tag{2.1.14}$$

由于 γ_- 和 γ_+ 随时间和空间作周期性变化，故可展为如下形式的傅里叶级数

$$\left.\begin{aligned}\gamma_- &= \alpha \sum_k q_k e^{i[\omega(k)t + k\cdot r]} \\ \gamma_+ &= \alpha \sum_k q_k^+ e^{-i[\omega(k)t + k\cdot r]}\end{aligned}\right\} \tag{2.1.15}$$

其中 $\omega(k)$ 为振荡频率，k 为振荡波矢，q_k，q_k^+ 为系统的广义坐标，α 为归一化因子．将式 (2.1.15) 代入式 (2.1.14)，得 ΔE 的表达式为

$$\Delta E = \alpha^2 \sum_{k,k'} \int \left[\frac{A}{I_0^2 d} k\cdot k' + \frac{H}{2I_0}\right] q_k q_{k'}^+ \cdot \exp\{i[\omega(k) - \omega(k')]t + i(k - k')\cdot r\} dr \tag{2.1.16}$$

利用 γ_+ 和 γ_- 的周期性质．假定 γ_+ 和 γ_- 的周期等于样品尺度，因而在样品相反的两端 γ_+ 和 γ_- 的数值相等，由此得出

$$\int \exp[i(k-k')\cdot r] dr = V\delta_{k'k} = \begin{cases} V, & k = k' \\ 0, & k \neq k' \end{cases} \tag{2.1.17}$$

其中 $\delta_{kk'}$ 为克朗内克 (Kronecker) δ-函数．利用式 (2.1.16) 和式 (2.1.17)，得

$$\Delta E = \frac{\alpha^2 V}{2I_0} \sum_k \left(\frac{4A}{I_0 d} k^2 + H\right) q_k q_k^+ \tag{2.1.18}$$

我们可以这样来选择归一化常数 α，使 $(\alpha^2 V/2I_0)H = \mu H$，其中 $\mu = g\mu_B$，于是

$$\alpha = \left(\frac{2\mu I_0}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.1.19}$$

显然，α 同 I，或 γ 具有相同的单位．由式 (2.1.15) 可知，q_k 和 q_k^+ 无有量纲．最后得出

$$\Delta E = \sum_k \left(\frac{4\mu A}{I_0 d} k^2 + \mu H\right) q_k q_k^+ \tag{2.1.20}$$

可见，当满足 $|\gamma| \ll |I_0|$ 的条件时，系统的能量增量相当于一

些单个的固有振荡的能量之和. 其中波矢量 $\boldsymbol{k}$ 可根据周期条件确定,如假设 $\gamma_{\pm}$ 的周期为 L, 则 $\boldsymbol{k}$ 可取如下的分离值

$$k_\nu = \frac{2\pi}{L_\nu} n_\nu, \quad (\nu = x,y,z;\ n_\nu = 0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{2.1.21}$$

由式 (2.1.20) 我们自然认为

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{4\mu A}{I_0 d} k^2 + \mu H \tag{2.1.22}$$

具有能量的单位，并且代表波矢量为 $\boldsymbol{k}$ 的固有振荡能量. 其中第一项代表动能部分，第二项代表磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 与磁场 $\boldsymbol{H}$ 反平行所具有的势能.

另一方面，按照波动理论，$\varepsilon(\boldsymbol{k})$ 又是波矢量为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波所具有的能量. 布洛赫[4]和斯莱特[5]称这种波为自旋波,冯索夫斯基则称它为铁磁子[2].

借助德布罗意 (de Broglie) 公式

$$\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k} \tag{2.1.23}$$

其中 $\boldsymbol{p}$ 为粒子的动量,则可将式 (2.1.22) 改写为

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{p^2}{2m^*} + \mu H \tag{2.1.24}$$

其中

$$m^* = \frac{\hbar^2}{8d^2 A} \tag{2.1.25}$$

为铁磁振子的有效质量，在式 (2.1.25) 的推导过程中我们已经利用了 $I_0 = N\mu/Nd^3 = \mu/d^3$.

由于 $A \approx k_B T_c$, 因而

$$m^* \approx \frac{\hbar^2}{8k_B T_c d^2} \tag{2.1.26}$$

其中 k_B 为玻耳兹曼常量，T_c 为居里温度. 对于通常的铁磁体，$T_c \sim 10^3$K. 由此可估计出 $m^* \approx 10^{-26}$g.

另一方面,由于

$$\int \gamma_- \gamma_+ d\boldsymbol{r} = \alpha^2 \sum_{k,k'} \int q_k q_{k'}^+ \exp\{i[\omega(\boldsymbol{k}) - \omega(\boldsymbol{k}')]t$$

$$+i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}\}d\boldsymbol{r}=2\mu I_0\sum_{\boldsymbol{k}}q_{\boldsymbol{k}}q_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \tag{2.1.27}$$

$$\int\gamma_-\gamma_+d\boldsymbol{r}=\int(\gamma_x^2+\gamma_y^2)d\boldsymbol{r}=2I_0\int[I_0-I_{sz}(\boldsymbol{r})]d\boldsymbol{r} \tag{2.1.28}$$

将式 (2.1.27) 同式 (2.1.28) 相比较可见，

$$\sum_{\boldsymbol{k}}q_{\boldsymbol{k}}q_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}=\sum_{\boldsymbol{k}}n_{\boldsymbol{k}}=\frac{1}{\mu}\left[I_0V-\int I_{sz}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\right] \tag{2.1.29}$$

显然，$\left(\sum_{\boldsymbol{k}}n_{\boldsymbol{k}}\right)\mu$ 代表磁化强度的 z 分量由于热扰动而减小的部分. 因此，可将 $\sum_{\boldsymbol{k}}n_{\boldsymbol{k}}$ 看作自旋波或铁磁振子的数目，而 $n_{\boldsymbol{k}}$ 是波矢量为 $\boldsymbol{k}$ 的自旋波的数目.

利用统计公式可求出 $n_{\boldsymbol{k}}$ 在平衡态的平均占有数为

$$\begin{aligned}\langle n_{\boldsymbol{k}}\rangle&=\frac{\sum_{n_{\boldsymbol{k}}=0}^{\infty}n_{\boldsymbol{k}}\exp\left[-\frac{n_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k})}{k_BT}\right]}{\sum_{n_{\boldsymbol{k}}=0}^{\infty}\exp\left[-\frac{n_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k})}{k_BT}\right]}\\&=\frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon(\boldsymbol{k})}{k_BT}\right]-1}\end{aligned} \tag{2.1.30}$$

其中 k_B 为玻耳兹曼常量.

二、运动方程的解和自旋波的图象

自旋波的动态性质可由磁化强度的运动方程得到. 如以 $\boldsymbol{G}$ 表示铁磁体的角动量，以 $\boldsymbol{L}$ 表示铁磁体所受的力矩，根据经典力学得到

$$\frac{d\boldsymbol{G}}{dt}=\boldsymbol{L} \tag{2.1.31}$$

对于铁磁体，$\boldsymbol{I}=\frac{ge}{2mc}\boldsymbol{G}$. 如力矩 $\boldsymbol{L}$ 来自外部均匀磁场 $\boldsymbol{H}$，则 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{I}\times\boldsymbol{H}$. 于是有

$$\frac{d\boldsymbol{I}}{dt}=\frac{ge}{2mc}\boldsymbol{I}\times\boldsymbol{H} \tag{2.1.32}$$

如果以自发磁化强度 $\boldsymbol{I}_s$ 代替 $\boldsymbol{I}$，以有效场 $\boldsymbol{H}_{\text{eff}}$ 代替 $\boldsymbol{H}$。其中 $\boldsymbol{H}_{\text{eff}}$ 包括外磁场和交换作用等效场，可由式(2.1.14)导出

$$\boldsymbol{H}_{\text{eff}}=\frac{2zA}{I_0^2d^3}\boldsymbol{I}_s+\frac{4A}{I_0^2d}\Delta\boldsymbol{I}_s+\boldsymbol{H} \tag{2.1.33}$$

于是，可得到关于自发磁化强度的动态方程为

$$\frac{d\boldsymbol{I}_s}{dt}=\frac{ge}{2mc}\boldsymbol{I}_s\times\left(\boldsymbol{H}+\frac{4A}{I_0^2d}\Delta\boldsymbol{I}_s\right) \tag{2.1.34}$$

在略去二次小量后，上式可写为

$$\frac{d\boldsymbol{\gamma}}{dt}=\frac{ge}{2mc}\left[\boldsymbol{\gamma}\times\boldsymbol{H}-\frac{4A}{I_0^2d}\Delta\boldsymbol{\gamma}\times\boldsymbol{I}_0\right] \tag{2.1.35}$$

将其写为分量形式，为

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\gamma_x}{dt}&=\frac{ge}{2mc}\left[\gamma_yH-\frac{4A}{I_0d}\Delta\gamma_y\right]\\ \frac{d\gamma_y}{dt}&=-\frac{ge}{2mc}\left[\gamma_xH-\frac{4A}{I_0d}\Delta\gamma_x\right]\\ \frac{d\gamma_z}{dt}&\doteq 0\end{aligned}\right\} \tag{2.1.36}$$

假定上式的解为平面波的形式：

$$\left.\begin{aligned}\gamma_x&=R\sin(\omega t+\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\\ \gamma_y&=R\cos(\omega t+\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\end{aligned}\right\} \tag{2.1.37}$$

将式(2.1.37)代入式(2.1.36)，得到

$$\left.\begin{aligned}\omega\cos(\omega t+\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})&=\frac{ge}{2mc}\left(H+\frac{4A}{I_0d}k^2\right)\cos(\omega t+\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\\ -\omega\sin(\omega t+\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})&=\frac{-ge}{2mc}\left(H+\frac{4A}{I_0d}k^2\right)\sin(\omega t+\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\end{aligned}\right\} \tag{2.1.38}$$

由于 $\mu_B=\frac{\hbar e}{2mc}$，再令 $g\mu_B=\mu$，于是可得出自旋波的色散关系为

$$\hbar\omega = \frac{4\mu A}{I_0 d} k^2 + \mu H \tag{2.1.39}$$

可见与式(2.1.22)具有完全相同的形式.

按照经典理论对于自旋波可以作如下的解释[6,7]: 让我们考虑一个一维原子线链，两相邻原子之间的距离为 a，原子的自旋量子数为 S. 如沿 z 轴方向加一外磁场 $\boldsymbol{H}$, 对于波矢量 $\boldsymbol{k} = 0$ 的自旋波而言，所有的自旋将围绕 $\boldsymbol{H}$ 方向同相位进动，进动频率 $\omega = \frac{ge}{2mc} H$，称为拉莫尔（Larmor）频率. 这是均匀磁化的情况. 这时，自旋磁矩的 z 轴分量具有最大值. 对于波矢量 $\boldsymbol{k} \neq 0$ 的自旋波而言，各原子的自旋磁矩以不同的相位围绕 $\boldsymbol{H}$ 进动，一维线链两相邻原子的进动相位差为 ka. 其瞬时图象如图 2.1 所示. 各原子的自旋磁矩绕 $\boldsymbol{H}$ 进动的相位随位置有规则的变化，便形成自旋波. 由式(2.1.21)可知，$ka = 2\pi na/L$，其中 L 为原子

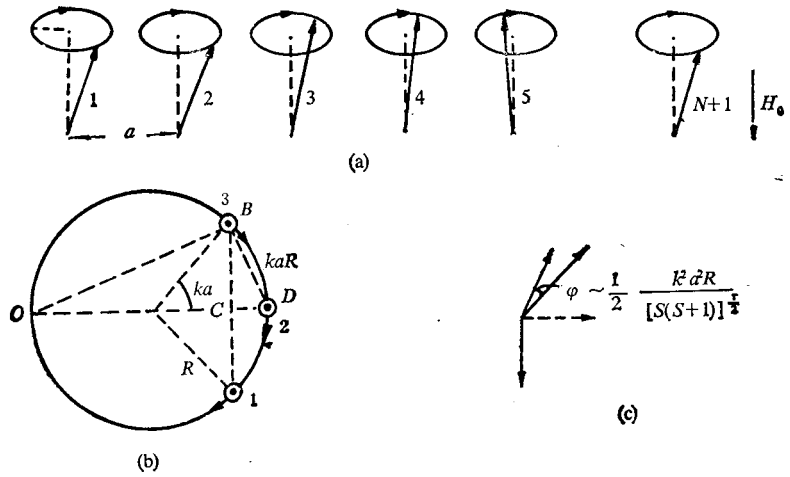


图 2.1 自旋波的半经典图象说明

(a) 一维线链的自旋矢量进动; (b) 三个相邻自旋矢量进动的顶视图; (c) 三个相邻自旋矢量进动的侧视图

线链的尺度. 因而得自旋波长 $\lambda = L/na$. 可见具有样品尺度的数量级.

如要进一步了解自旋波在平衡态的性质以及它的动力学过程，则需要知道其平衡态的分布函数以及由于其相互作用而发生的散射过程，这需要应用量子力学和量子统计理论.

关于自旋波的量子理论描述，读者可参考有关的专著(见参考文献 [8—11])，也可参考一些综合评述论文 (见参考文献 [12—16]). 下面我们介绍布洛赫关于这一问题的处理方法.

§2.2 布洛赫自旋波理论

本节介绍布洛赫的自旋波量子理论[17]. 这一理论所采用的交换作用模型是海森伯模型. 为了计算方便，假设每个原子只有一个未抵消的电子自旋. 对于这样一个自旋系统，我们可以只考虑哈密顿量中与自旋有关的部分，其形式为

$$\hat{H} = -g\mu_B H \sum_i S_{iz} - 2A \sum_{i<j} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j + \sum_{i<j} D_{ij} \left[\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{r}_{ij}) \right] \tag{2.2.1}$$

其中 $D_{ij} = \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{ij}^3}$，$\boldsymbol{r}_{ij}$ 为电子 i 和电子 j 间的位矢距离；式中第一项为电子系统在外磁场 H 中的塞曼能量；第二项为交换能，求和限于近邻；第三项为自旋磁矩间的偶极作用能，由于是长程作用，求和应遍于全部电子自旋.

显然，对自旋倒向来讲，交换能增加较大，而磁偶极相互作用能增加较小，为了计算方便起见，可暂不考虑磁偶极相互作用. 如令外磁场 $H = 0$，则式 (2.2.1) 简化为

$$\hat{H}_{ex} = -2A \sum_{i<j} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{2.2.2}$$

我们先讨论一维情况。

一、一维原子线链

1. 考虑由N个原子组成的一维线链，每个原子有一个未抵消的电子自旋，相邻原子的距离为a。当系统处于基态时($T=0$ K)，各电子的自旋方向全部向上。由于$\hat{H}$中只包含自旋算符，所以基态波函数可写为

$$\psi_g = \alpha_1\alpha_2\alpha_3\cdots\alpha_n\cdots\alpha_N \tag{2.2.3}$$

为解如下的薛定谔方程

$$\hat{H}_{ex}\psi_g = E_g\psi_g \tag{2.2.4}$$

将式(2.2.2)改写为

$$\hat{H}_{ex} = -2A\sum_{i<j}\left[S_{iz}S_{jz} + \frac{1}{2}(S_i^+S_j^- + S_i^-S_j^+)\right] \tag{2.2.5}$$

应用自旋算符和自旋函数间的如下关系

$$\left.\begin{aligned} &S_z\alpha = \frac{1}{2}\alpha, \quad S_z\beta = -\frac{1}{2}\beta \\ &S^+\alpha = 0, \quad\quad S^+\beta = \alpha \\ &S^-\alpha = \beta, \quad\quad S^-\beta = 0 \end{aligned}\right\} \tag{2.2.6}$$

其中

$$\alpha = \begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}$$

$$S_z = \frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}, \quad S^+ = \begin{bmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{bmatrix}, \quad S^- = \begin{bmatrix}0 & 0\\1 & 0\end{bmatrix}$$

得到

$$\begin{aligned}\hat{H}_{ex}\psi_g &= -2A\sum_{i<j}\left[S_{iz}S_{jz} + \frac{1}{2}(S_i^+S_j^- + S_i^-S_j^+)\right]\psi_g \\ &= -2A\sum_{i<j}\frac{1}{4}\psi_g = -\frac{N}{2}A\psi_g\end{aligned} \tag{2.2.7}$$

因此，基态能量为

$$E_g = -\frac{N}{2}A. \tag{2.2.8}$$

2. 当 $T \gtrsim 0\mathrm{K}$ 时，有少数自旋倒向，称之为激发态. 如温度很低，倒向的自旋数很少，可以不考虑两个倒向的自旋同时出现在相邻原子的情形. 为简单计，先讨论 N 个自旋中有一个自旋倒向，并令为第 n 个自旋. 这时激发态的波函数为

$$\phi_n = \alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_{n-1}\beta_n\alpha_{n+1}\cdots\alpha_N. \tag{2.2.9}$$

将式 (2.2.5) 中的 $\hat{H}_{ex}$ 作用于 ϕ_n，得

$$\hat{H}_{ex}\phi_n = -\frac{A}{2}[(N-4)\phi_n + 2\phi_{n-1} + 2\phi_{n+1}] \tag{2.2.10}$$

可见，ϕ_n 只代表自旋系统某一瞬时的状态，而不是系统的本征态. 这是容易理解的，因为自旋倒向不是固定在某个原子上，而是等概率地分布于所有原子. 所以需要对 ϕ_n 作线性组合

$$\phi^{(1)} = \sum_n C_n\phi_n \tag{2.2.11}$$

其中 n 可取 1, 2, 3, $\cdots$, N 中的任何一个值. 由式 (2.2.5) 及式 (2.2.11)，得

$$\begin{aligned}\hat{H}_{ex}\phi^{(1)} &= -2A\sum_n\sum_{i<j}\left[S_{iz}S_{jz}\right.\\ &\quad\left.+\frac{1}{2}(S_i^+S_j^- + S_i^-S_j^+)\right]C_n\phi_n\\ &= -\sum_n\frac{1}{2}A[(N-4)C_n\phi_n + 2C_{n-1}\phi_{n-1}\\ &\quad + 2C_{n+1}\phi_{n+1}] = E^{(1)}\sum_n C_n\phi_n\end{aligned} \tag{2.2.12}$$

将上式两端左乘以 ϕ_m^*，并利用 ϕ_m^* 和 ϕ_n 的正交归一化关系，可得

$$-\frac{A}{2}(N-4)C_n - AC_{n-1} - AC_{n+1} = E^{(1)}C_n$$

即

$$\left[E^{(1)} + \frac{A}{2}(N-4)\right]C_n + A(C_{n-1} + C_{n+1}) = 0 \tag{2.2.13}$$

其中，$n=1,2,3,\cdots,N$。可见，式(2.2.13)是N个齐次方程所组成的联立方程组，由它可确定C_n。设其解为

$$C_n=\frac{1}{\sqrt{N}}e^{ikx_n} \tag{2.2.14}$$

这里，$1/\sqrt{N}$为归一化因子；$x_n=na$，为第n个原子的坐标；k为待定常数，可由自旋倒向的周期性来决定。设自旋倒向的周期为Na，即第$N+1,N+2,\cdots,2N$个原子的自旋态分布与第$1,2,\cdots,N$个原子依次相同。则有

$$e^{ikna}=e^{ik(n+N)a} \tag{2.2.15}$$

因此

$$e^{ikNa}=1$$

即

$$k=\frac{2\pi}{Na}v \tag{2.2.16}$$

其中

$$v=0,1,2,\cdots,N-1.\ \text{或}\ v=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm\frac{N}{2}. \tag{2.2.17}$$

将式(2.2.14)代入式(2.2.11)，得本征函数

$$\phi_k^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n\phi_n e^{ikna} \tag{2.2.18}$$

这是一个波动函数，C_n相当于波动因子。可见，一维原子线链的自旋倒向是以平面波的方式进行的，波矢量为k。

将式(2.2.14)代入式(2.2.13)得本征能量

$$\begin{aligned}E^{(1)}=E_k^{(1)}&=-\frac{N}{2}A+2A-Ae^{-ika}-Ae^{ika}\\&=E_g+2A(1-\cos ka)\end{aligned} \tag{2.2.19}$$

可见，一个自旋倒向所引起的能量增加为

$$\varepsilon_k=E^{(1)}-E_g=2A(1-\cos ka) \tag{2.2.20}$$

ε_k称为自旋波能量。当$ka\ll1$时

$$\varepsilon_k \approx Aa^2k^2 \tag{2.2.21}$$

3. 如在N个原子组成的一维原子线链中有两个自旋倒向，倒向自旋的位置设为n和m。当n和m不相邻时(无极化)，则波函数为

$$\psi_{n,m} = \alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_{n-1}\beta_n\alpha_{n+1}\cdots\alpha_{m-1}\beta_m\alpha_{m+1}\cdots\alpha_N \tag{2.2.22}$$

如前所述，其本征函数应为 $\psi_{n,m}$ 的线性组合：

$$\psi^{(2)} = \sum_n \sum_m C_{n,m}\psi_{n,m} \tag{2.2.23}$$

利用式(2.2.5)和式(2.2.6)可以算出

$$\hat{H}_{ex}\psi_{n,m} = -\frac{A}{2}[(N-8)\psi_{n,m} + 2\psi_{n-1,m} + 2\psi_{n+1,m} + 2\psi_{n,m-1} + 2\psi_{n,m+1}] \tag{2.2.24}$$

将上式代入薛定谔方程

$$\hat{H}_{ex}\psi^{(2)} = E^{(2)}\psi^{(2)} \tag{2.2.25}$$

由 $\psi_{n,m}$ 的正交归一化条件同样可以证明：

$$\left[E^{(2)} + \frac{1}{2}A(N-8)\right]C_{n,m} + A[C_{n-1,m} + C_{n+1,m} + C_{n,m-1} + C_{n,m+1}] = 0 \tag{2.2.26}$$

取试解

$$C_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{N}}\{e^{ik_1x_n+ik_2x_m} + e^{ik_2x_n+ik_1x_m}\} \tag{2.2.27}$$

其中

$$x_n = na,\quad x_m = ma$$

将式(2.2.27)代入式(2.2.26)，可得

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2}NA + 2A[1-\cos(k_1a)] + 2A[1-\cos(k_2a)] \tag{2.2.28}$$

所以，自旋波的能量为

$$\varepsilon(k_1,k_2) = E^{(2)} - E_g = 2A[1-\cos(k_1a)] + 2A[1-\cos(k_2a)] \tag{2.2.29}$$

利用周期性边界条件可求得

$$k_1 = \frac{2\pi}{Na} v_1, \quad k_2 = \frac{2\pi}{Na} v_2 \tag{2.2.30}$$

其中，

$$v_1, v_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm \frac{N}{2}$$

如出现极化情况，即 $n = m \pm 1$，其解比较复杂，这里不再介绍。但在低温下，出现这种情况的概率很小，可不考虑。

4. 如在N个原子组成的一维线链中有 l 个自旋倒向，并且 $l \ll N$。在不考虑倒向自旋相邻的情况下，不难由式 (2.2.28) 推得

$$E^{(l)} = E_g + 2A \sum_{n=1}^{l} [1 - \cos(k_n a)] \tag{2.2.31}$$

其中

$$k_n = \frac{2\pi v_n}{Na}, \quad v_n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm \frac{N}{2} \tag{2.2.32}$$

各个 k_n 可以有相同的值，因此式 (2.2.31) 也可改写为

$$\left.\begin{aligned} E^{(l)} &= E_g + \sum_k n_k \varepsilon_k \\ \varepsilon_k &= 2A[1 - \cos(ka)] \end{aligned}\right\} \tag{2.2.33}$$

并且 $\Sigma n_k = l$。当 $ka \ll 1$ 时，有

$$E^{(l)} \approx E_g + \sum_k n_k A k^2 a^2 \tag{2.2.34}$$

二、三维铁磁晶体

考虑一个三维铁磁晶体，共由N个原子组成，相邻原子间距离为 a，每个原子上只有一个未抵消的电子自旋。对于这样一个三维的自旋系统，在低温下 ($T \gtrsim 0$K)，设位置矢径为 $\boldsymbol{l}$ 的电子自旋发生倒向，其波函数可记为

$$|\alpha_1, \alpha_2, \cdots \alpha_{l-1} \beta_l \alpha_{l+1} \cdots \alpha_N\rangle = |\boldsymbol{l}\rangle \tag{2.2.35}$$

由式 (2.2.5) 和式 (2.2.6) 得

$$\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{l}\rangle = \left(-\frac{1}{4}AzN + Az\right)|\boldsymbol{l}\rangle - A\sum_{\rho}|\boldsymbol{l}+\boldsymbol{\rho}\rangle$$

$$= (E_g + Az)|\boldsymbol{l}\rangle - A\sum_{\rho}|\boldsymbol{l}+\boldsymbol{\rho}\rangle \qquad (2.2.36)$$

其中 z 为晶体的配位数，$\boldsymbol{\rho}$ 为格点 $\boldsymbol{l}$ 到其最近邻格点的位矢，$E_g = -\frac{1}{4}AzN$ 为基态能量.由式 (2.2.36) 可见，$|\boldsymbol{l}\rangle$ 不是 $\hat{H}_{ex}$ 的本征函数。我们对 $|\boldsymbol{l}\rangle$ 作傅里叶变换

$$|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}}|\boldsymbol{l}\rangle \qquad (2.2.37)$$

容易证明，$|\boldsymbol{k}\rangle$ 是 $\hat{H}_{ex}$ 的本征函数。事实上

$$\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}}\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{l}\rangle$$

$$= (E_g + Az)|\boldsymbol{k}\rangle - A\sum_{\rho} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\rho}}$$

$$\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{l}+\boldsymbol{\rho})}\right)|\boldsymbol{l}+\boldsymbol{\rho}\rangle$$

$$= \left(E_g + Az - A\sum_{\rho} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\rho}}\right)|\boldsymbol{k}\rangle \qquad (2.2.38)$$

引入符号 γ_k

$$\gamma_k = \frac{1}{z}\sum_{\rho} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\rho}} \qquad (2.2.39)$$

则式 (2.2.38) 可表示为

$$\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k}\rangle = [E_g + Az(1-\gamma_k)]|\boldsymbol{k}\rangle \qquad (2.2.40)$$

显然，自旋波的能量为

$$\varepsilon_k = Az(1-\gamma_k) \qquad (2.2.41)$$

其中 $\boldsymbol{k}$ 为自旋波的波矢量，可由自旋倒向的周期性来确定。

(1) 对于简立方晶体

$$\varepsilon_k = 2A[(1-\cos k_x a) + (1-\cos k_y a) + (1-\cos k_z a)] \qquad (2.2.42)$$

当 $k \cdot a \ll 1$ 时

$$\varepsilon_k \approx Ak^2a^2 \tag{2.2.43}$$

(2) 对于面心立方晶体

$$\varepsilon_k = 4A\left[\left(1-\cos\frac{k_xa}{2}\cos\frac{k_ya}{2}\right)+\left(1-\cos\frac{k_ya}{2}\cos\frac{k_za}{2}\right)+\left(1-\cos\frac{k_za}{2}\cos\frac{k_za}{2}\right)\right] \tag{2.2.44}$$

(3) 对于体心立方晶体

$$\varepsilon_k = 8A\left[1-\cos\frac{k_xa}{2}\cos\frac{k_ya}{2}\cos\frac{k_za}{2}\right] \tag{2.2.45}$$

在以上三种情况下，k 的三个分量为

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x}v_x,\quad k_y = \frac{2\pi}{L_y}v_y,\quad k_z = \frac{2\pi}{L_z}v_z \tag{2.2.46}$$

其中 v_x, v_y, v_z 可分别为 $0,1,2,\cdots,(N-1)$. 因为

$$k_n^2 = k_{nx}^2 + k_{ny}^2 + k_{nz}^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2(v_x^2+v_y^2+v_z^2) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 v^2 \tag{2.2.47}$$

所以，当 k_n 固定时，可以有不止一组 v_x, v_y, v_z 值. 如自旋波的某一能量 ε_k 有 n_k 组 (v_x, v_y, v_z) 值，则相当于 n_k 度简并. 所以，自旋波的总能量为

$$\varepsilon = \sum_k n_k\varepsilon_k. \tag{2.2.48}$$

三、铁磁性统计理论

设 N 个原子组成的自旋系统中有 r 个自旋波，波矢量分别为 $k_1, k_2, \cdots, k_r$. 则由式 (2.2.48) 可知，自旋波的总能量为

$$\varepsilon = \sum_k n_k\varepsilon_k$$

并有

$$\sum_k n_k = r$$

当温度为 T 时，自旋波在平衡状态的分布为

$$\bar{n}_k = \frac{\sum_k n_k e^{-\frac{n_k \varepsilon_k}{k_B T}}}{\sum_k e^{-\frac{n_k \varepsilon_k}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\varepsilon_k / k_B T} - 1} \tag{2.2.49}$$

其中 k_B 为玻耳兹曼常量．由式 (2.2.49) 可见，自旋波的分布服从玻色统计规律．

由式 (2.2.49) 还可以进一步求出在低温下铁磁晶体中自旋波的数目同温度的关系．当 N 很大时，k 的变化量很小，这时可设 k 的分布是连续的．于是，对 k 的求和可变为对 k 的积分．对于简立方晶体，如取 $\varepsilon_k \approx Ak^2a^2$．则可得平衡状态自旋波的数目为

$$\bar{n} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{e^{\varepsilon_k / k_B T} - 1} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{e^{Ak^2 a^2 / k_B T} - 1} \tag{2.2.50}$$

其中 V 为晶体体积，如令 $x^2 = \dfrac{Aa^2 k^2}{k_B T}$，则

$$\begin{aligned}
\bar{n} &= \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{k_B T}{Aa^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1} \\
&= \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{k_B T}{Aa^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\infty x^2 (e^{-x^2} + e^{-2x^2} + \cdots) dx \\
&= \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{k_B T}{Aa^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(1 + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} + \cdots\right) \\
&= \frac{V}{a^3} \cdot \left(\frac{k_B T}{4\pi A}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^\infty n^{-\frac{3}{2}}
\end{aligned} \tag{2.2.51}$$

其中 $\sum_{n=1}^\infty n^{-\frac{3}{2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$，$\zeta(x)$ 为黎曼 (Riemann) 函数，且有

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$$

对于简立方晶体，$\dfrac{V}{a^3} = N$，故其自发磁化强度为

$$M_s = M_0\left(1 - \frac{2\bar{n}}{N}\right) = M_0\left[1 - 2 \times \left(\frac{k_B T}{4\pi A}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]$$

$$= M_0\left[1 - 0.1187 \times 2\left(\frac{k_B T}{A}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \qquad (2.2.52)$$

类似地，对于体心立方晶体，$\frac{V}{a^3} = \frac{N}{2}$，自发磁化强度为

$$M_s = M_0\left[1 - 0.1187 \times \left(\frac{k_B T}{A}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \qquad (2.2.53)$$

对于面心立方晶体，$\frac{V}{a^3} = \frac{N}{4}$，自发磁化强度为

$$M_s = M_0\left[1 - 0.1187 \times \frac{1}{2} \times \left(\frac{k_B T}{A}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \qquad (2.2.54)$$

如将式 (2.2.52)、式 (2.2.53) 和式 (2.2.54) 合写在一起，有

$$M_s = M_0\left[1 - 0.1187\alpha\left(\frac{k_B T}{A}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \qquad (2.2.55)$$

对于简立方、体心立方和面心立方晶体，α 分别为 2，1 和 $\frac{1}{2}$. 式 (2.2.55) 即通常所说的布洛赫 $T^{3/2}$ 定律. 在低温范围内 ($ka \ll 1$)，这个定律和实验结果符合得很好，这已由法洛特 (M. Fallot)[18] 和康道尔斯基 (E. И. Кондорский) 等人[19]的实验所证明.

在上面的计算中，如果我们将自旋波的能量取到高级近似项，比如，对于简单立方晶体，取

$$\varepsilon_k = 2A[(1 - \cos k_x a) + (1 - \cos k_y a) + (1 - \cos k_z a)]$$

$$= 2A\left[\frac{1}{2}k^2a^2 - \frac{1}{12}k^4a^4 + \frac{1}{360}k^6a^6 - \cdots\right] \qquad (2.2.56)$$

则平衡态自旋波的数目为

$$\bar{n} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{e^{\varepsilon k/k_B T} - 1} = \frac{V}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{k^2 dk}{e^{pk^2 + qk^4 + Rk^6/k_B T} - 1}$$

$$= \frac{V}{2\pi^2}\int_0^\infty \left\{\frac{1}{e^{pk^2//k_B T} - 1} - \frac{e^{pk^2/k_B T}}{(e^{pk^2/k_B T} - 1)^2}(qk^4/k_B T\right.$$

$$+ Rk^6/k_BT) + \frac{e^{pk^2/k_BT}(e^{pk^2/k_BT}+1)}{(e^{pk^2/k_BT}-1)^3}$$

$$\cdot (qk^4/k_BT + Rk^6/k_BT)^2\Big\} k^2dk \qquad (2.2.57)$$

上式积分后再将 p,q,R 用所代表的量代入，得

$$M_s = M_0\left(1-\frac{2\bar{n}}{N}\right)$$

$$= M_0\left\{1 - 2\times\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{k_BT}{4\pi A}\right)^{3/2} - \frac{3\pi}{4}\right.\right.$$

$$\times\zeta\left(\frac{5}{2}\right)\left(\frac{k_BT}{4\pi A}\right)^{5/2}$$

$$\left.\left. - \frac{33\pi^2}{32}\zeta\left(\frac{7}{2}\right)\left(\frac{k_BT}{4\pi A}\right)^{7/2}\right]\right\} \qquad (2.2.58)$$

式中 $\zeta(x)$ 为黎曼函数，$\zeta\left(\frac{3}{2}\right)=2.612$，$\zeta\left(\frac{5}{2}\right)=1.341$，$\zeta\left(\frac{7}{2}\right)=1.127$.

式(2.2.58)可适合略高的低温区。方纳（S. Foner）和汤姆普逊（E. D. Thompson）[20] 用振动样品磁强计精确地测量了纯镍单晶体（球状样品）在 4.2K 至 290K 的温区内沿[111]轴的 M_s-T 曲线，所用的磁场为 15000Oe，其结果为

$$M_s(H,T) = M_0[1 - a(H/T)T^m - b(H/T)T^n] \quad (2.2.59)$$

经推算得到

当 T 在 40K 至 120K 范围内，$m=\frac{3}{2}\pm0.1$，$a=6.0\times10^{-6}\pm20\%$；当 $T>120$K 时，$n=\frac{7}{2}$ 比 $n=\frac{5}{2}$ 更适合。

更晚一些，戈萨尔德（A. C. Gossard）等人[21]在 1K 至 4.5K 温区内对 $CrBr_3$ 的自发磁化强度随温度的变化进行了测量，其结果与式(2.2.58)的前三项符合得很好。

§2.3 霍耳斯坦-普利马科夫二次量子化方法

在自旋波的处理方法中，除了前面所讲的经典方法和量子力学方法外，霍耳斯坦和普利马科夫[22]还提出了二次量子化处理方法．这一方法便于讨论自旋波之间以及自旋波与其他准粒子之间的相互散射，因而得到了广泛运用．霍耳斯坦和普利马科夫还在对于这一问题的处理中，进一步考虑了自旋磁矩间的偶极作用，从而改善了前人所得的结果．下面介绍这一方法．

一、自旋系统哈密顿量的二次量子化表示

讨论N个原子所组成的三维铁磁晶体．设每个原子上的自旋量子数为S，当沿z轴加均匀外磁场H时，自旋系统的哈密顿量为

$$\begin{aligned}\hat{H} = &-\frac{1}{2}\sum_{l}^{N}\sum_{m}^{N} 2J_{lm}(R_{lm})\boldsymbol{S}_l\cdot\boldsymbol{S}_m \\ &+\frac{1}{2}\sum_{l}^{N}\sum_{m}^{N}(4\beta^2/R_{lm}^5)\cdot[R_{lm}^2\boldsymbol{S}_l\cdot\boldsymbol{S}_m \\ &-3(\boldsymbol{S}_l\cdot\boldsymbol{R}_{lm})(\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{R}_{lm})]-\sum_{l}^{N} g\beta S_l^z H \quad (2.3.1)\end{aligned}$$

其中，第一项为原子间的交换能，J_{lm}为交换积分；第二项为自旋磁矩间偶极作用能，$\boldsymbol{R}_{lm}=\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m$为第$l$个原子与第$m$个原子之间的距离；$\beta$为玻尔磁子；第三项为外磁场能，$S_l^z$为第$l$个原子的电子自旋的$z$分量．

由于所讨论的是低温情况，所以应满足近饱和条件

$$[M_0-M(T,H)]/M_0 \ll 1 \quad (2.3.2)$$

对于这样一个系统，引入自旋偏差算符

$$\hat{n}=S-S^z \quad (2.3.3)$$

显然，若以ϕ_l^m表示自旋为S，z分量为m的自旋波函数，则ϕ_l^m应是$\hat{n}$和S^z的共同本征函数，且$\hat{n}$的本征值为

$$n = S - m \tag{2.3.4}$$

表示自旋 S 的 z 分量对于 S 的偏差，称为自旋偏差. 由于 m 的可能取值为 $S, S-1, S-2, \cdots -S$，因而 n 的可能取值为 0，1，2，$\cdots 2S$. 如以 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \cdots |n_i\rangle \cdots$ 分别表示它们所对应的状态，即 $|0\rangle$ 表示偏差为 0 的状态，$|1\rangle$ 表示偏差为 1 的状态，等等. 引入算符 a 及 $a^\dagger$：

$$\left.\begin{aligned} a|n\rangle &= \sqrt{n}\,|n-1\rangle \\ a^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \end{aligned}\right\} \tag{2.3.5}$$

显然，a 和 $a^\dagger$ 分别是将自旋偏差减 1 和增 1 的算符. 由式 (2.3.5) 可得关于 a 和 $a^\dagger$ 的对易关系：

$$\left.\begin{aligned} &[a, a^\dagger] = 1 \\ &[a, a] = [a^\dagger, a^\dagger] = 0 \end{aligned}\right\} \tag{2.3.6}$$

可见，a 和 $a^\dagger$ 是玻色算符.

另一方面，由量子力学的角动量公式

$$\left.\begin{aligned} S^+\phi_S^m &= \sqrt{(S-m)(S+m+1)}\;\phi_S^{m+1} \\ S^-\phi_S^m &= \sqrt{(S+m)(S-m+1)}\,\phi_S^{m-1} \\ S^z\phi_S^m &= m\phi_S^m \end{aligned}\right\} \tag{2.3.7}$$

如以 $F_S(n)$ 来代替 ϕ_S^m，以 n 来代替 $(S-m)$，则上式变为

$$\left.\begin{aligned} S^+F_S(n) &= \sqrt{n(2S-n+1)}F_S(n-1) \\ &= \sqrt{2S}\sqrt{1-\frac{n-1}{2S}}\cdot\sqrt{n}\,F_S(n-1) \\ S^-F_S(n) &= \sqrt{(2S-n)(n+1)}F_S(n+1) \\ &= \sqrt{2S}\sqrt{1-\frac{n}{2S}}\cdot\sqrt{n+1}\,F_S(n+1) \\ S^zF_S(n) &= (S-n)F_S(n) \end{aligned}\right\} \tag{2.3.8}$$

可见，如以自旋偏差 n 来表征自旋状态，则 S^+, S^-, S^z 应与玻色子算符 $a, a^\dagger$ 有如下的关系

$$\left.\begin{aligned} S^{+} &= \sqrt{2S}\left(1-\frac{a^{\dagger}a}{2S}\right)^{\frac{1}{2}} a \\ S^{-} &= \sqrt{2S}\, a^{\dagger}\left(1-\frac{a^{\dagger}a}{2S}\right)^{\frac{1}{2}} \\ S^{z} &= S - a^{\dagger}a \end{aligned}\right\} \tag{2.3.9}$$

这就揭示出，可将自旋偏差当作玻色子处理．并且，自旋 S 的分量与玻色子的产生和湮没算符之间有如上的关系．式(2.3.9)所示的算符又称为霍耳斯坦-普利马科夫算符或简称为 H-P 算符．

然而，当把自旋偏差当作玻色子处理时还存在一个重要的问题，即自旋偏差的本征值 $n=0,1,2,\cdots,2S$，其个数是有限的；而玻色子算符 $a^{\dagger}a$ 的本征值却可取 0，1，2，$\cdots$，∞，其个数是无限的；两者有着明显的差别．实际上，这种差别是无碍的．因为自旋波近似只在低温区有效，而在低温区几乎不存在玻色子数 n 较大的状态，所以 n 是否有限对所讨论的问题没有什么影响．即使温度较高，需要考虑 n 较大的状态，由于

$$S^{-}F_S(2S)=0$$

$$S^{+}F_S(2S+1)=0$$

因此，即使我们假想存在着 $n\geqslant 2S+1$ 的状态，经 S^{-}，S^{+} 作用后，其矩阵元也自动为零．故不必担心在 $0\leqslant n\leqslant 2S$ 的状态中混有 $n>2S$ 的状态．

其次，式(2.3.9)包含着算符的开根，由于算符的开根无意义，我们用其展开式来定义：

$$\left(1-\frac{a^{\dagger}a}{2S}\right)^{\frac{1}{2}} = 1-\frac{a^{\dagger}a}{4S}-\frac{a^{\dagger}aa^{\dagger}a}{32S^{2}}-\cdots$$

$$= 1-\frac{n}{4S}-\frac{n^{2}}{32S^{2}}-\cdots \tag{2.3.10}$$

注意到

$$\boldsymbol{S}_l\cdot\boldsymbol{S}_m = S_l^{z}S_m^{z}+\frac{1}{2}\left(S_l^{+}S_m^{-}+S_l^{-}S_m^{+}\right) \tag{2.3.11}$$

$$\boldsymbol{S}_l\cdot\boldsymbol{R}_{lm} = S_l^{x}x_{lm}+S_l^{y}y_{lm}+S_l^{z}z_{lm} \tag{2.3.12}$$

将式(2.3.11)、式(2.3.12)及式(2.3.9)代入式(2.3.1)，并令

$$R_{lm}^{+} = x_{lm} + iy_{lm}$$
$$R_{lm}^{-} = x_{lm} - iy_{lm}\Big\} \tag{2.3.13}$$

可将系统的哈密顿量化为

$$\begin{aligned}\hat{H} = &-\sum_{l,m} J_{lm}\left[2Sa_l^{\dagger}\left(1-\frac{a_l^{\dagger}a_l}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1-\frac{a_m^{\dagger}a_m}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}a_m\right.\\
&\left.+S^2-2Sa_l^{\dagger}a_l+a_l^{\dagger}a_la_m^{\dagger}a_m\right]+\frac{1}{2}\sum_{l,m}\left(\frac{4\beta^2}{R_{lm}^3}\right)\\
&\cdot\left[2Sa_l^{\dagger}\cdot\left(1-\frac{a_l^{\dagger}a_l}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1-\frac{a_m^{\dagger}a_m}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}a_m\right.\\
&\left.+S^2-2Sa_l^{\dagger}a_l+a_l^{\dagger}a_la_m^{\dagger}a_m\right]+\frac{1}{2}\sum_{l,m}\frac{4\beta^2}{R_{lm}^5}\cdot(-3)\\
&\cdot\left\{[z_{lm}^1(S^2-2Sa_l^{\dagger}a_l+a_l^{\dagger}a_la_m^{\dagger}a_m)]\right.\\
&+\left[z_{lm}R_{lm}^{+}(S-a_l^{\dagger}a_l)(2S)^{\frac{1}{2}}a_m^{\dagger}\left(1-\frac{a_m^{\dagger}a_m}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}\right.\\
&\left.+z_{lm}R_{lm}^{-}(S-a_l^{\dagger}a_l)(2S)^{\frac{1}{2}}\left(1-\frac{a_m^{\dagger}a_m}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}a_m\right]\\
&+\left(\frac{2S}{4}\right)\left[(R_{lm}^{+})^2a_l^{\dagger}\left(1-\frac{a_l^{\dagger}a_l}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}a_m^{\dagger}\left(1-\frac{a_m^{\dagger}a_m}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}\right.\\
&+(R_{lm}^{-})^2\left(1-\frac{a_l^{\dagger}a_l}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}a_l\left(1-\frac{a_m^{\dagger}a_m}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}a_m\\
&\left.\left.+2R_{lm}^{-}R_{lm}^{+}a_l^{\dagger}\left(1-\frac{a_l^{\dagger}a_l}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1-\frac{a_m^{\dagger}a_m}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}a_m\right]\right\}\\
&-\sum_l 2\beta H(S-a_l^{\dagger}a_l)\end{aligned} \tag{2.3.14}$$

二、自旋波谱的计算

为了计算式 (2.3.14) 的本征值，我们利用低温近饱和条件，由式 (2.3.2) 得

$$\frac{1}{2}[M_0 - M(T,H)]/M_0 = \beta\langle\langle n_l\rangle\rangle_{平均}/2\beta S$$

$$= \langle\langle a_l^\dagger a_l \rangle\rangle_{平均}/2S \ll 1 \qquad (2.3.15)$$

由此可取如下的近似：

(1) $(1 - a_l^\dagger a_l/2S)^{\frac{1}{2}} \approx (1 - \langle\langle n_l \rangle\rangle/2S)^2 \approx 1$；

(2) 略去与 $a_l^\dagger a_l a_m^\dagger a_m = n_l n_m$ 成比例的项；

(3) 由于自旋偏离的数目很少，可以认为自旋偏离是彼此无关的，因而

$$\langle\langle n_l n_m \rangle\rangle_{平均} \approx \langle\langle n_l \rangle\rangle_{平均} \langle\langle n_m \rangle\rangle_{平均},$$

由上述 (2) 知，该项可略去.

(4) $(2S)^{\frac{1}{2}} a_l^\dagger a_l a_m^\dagger = (2S)^{\frac{1}{2}} \hat{n}_l a_m^\dagger$

$(2S)^{\frac{1}{2}} a_l^\dagger a_l a_m = (2S)^{\frac{1}{2}} \hat{n}_l a_m$

此类项代表系统在不同总自旋态间的跃迁，而这种跃迁只有发生在相邻的自旋同时偏离时才不为零. 但根据我们所作的近似，暂不考虑两相邻自旋同时偏离的情况，故该类项可略去.

如外磁场 H (沿 z 轴)平行铁磁晶体的立方轴，由其对称性得

$$\sum_{l,m} f(R_{lm}) x_{lm} z_{lm} a_m^\dagger = \sum_m a_m^\dagger \sum_h f(R_h) x_h z_h = 0 \qquad (2.3.16)$$

根据近似条件 (1), (2), (3), (4) 及式 (2.3.16)，可将式 (2.3.14) 所表示的哈密顿量简化为

$$\begin{aligned} \hat{H} = C &- \sum_{l,m} 2SJ_{lm}(a_l^\dagger a_m - a_l^\dagger a_l) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l,m} \frac{4\beta^2}{R_{lm}^3}(2S)(a_l^\dagger a_m - a_l^\dagger a_l) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l,m} \frac{4\beta^2}{R_{lm}^5}(-3)(2S) \left\{ \frac{1}{2}(x_{lm}^2 + y_{lm}^2) a_l^\dagger a_m \right. \\ &\left. - z_{lm}^2 a_l^\dagger a_l + \frac{1}{4}[(R_{lm}^+)^2 a_l^\dagger a_m^\dagger + (R_{lm}^-)^2 a_l a_m] \right\} \\ &+ \sum_l 2\beta H a_l^\dagger a_l \end{aligned} \qquad (2.3.17)$$

其中

$$C = -\sum_{l,m} J_{lm} S^2 - 2\beta SNH - \frac{1}{2} \sum_l 2\beta S \left\{ \sum_m (-2\beta S)/R_{lm}^3 \right.$$

$$\cdot\left(1-\frac{3z_{lm}^2}{R_{lm}^2}\right)\Big\} \tag{2.3.18}$$

是所有原子磁矩都沿外磁场方向时的能量.

由于自旋偏离不是固定在某几个原子上，而是在晶体中不断变换位置.因此，为求 $\hat{H}$ 的本征值,需要对 $a_l^\dagger$，a_l 作傅里叶变换:

$$\left.\begin{aligned} a_l &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{ik\cdot R_l}a_k \\ a_l^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{-ik\cdot R_l}a_k^\dagger \end{aligned}\right\} \tag{2.3.19}$$

其逆变换为

$$\left.\begin{aligned} a_k &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l e^{-ik\cdot R_l}a_l \\ a_k^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l e^{ik\cdot R_l}a_l^\dagger \end{aligned}\right\} \tag{2.3.20}$$

并且由于 $a_l, a_m^\dagger$ 满足玻色对易关系,因而

$$\begin{aligned}[a_k, a_{k'}^\dagger] &= a_k a_{k'}^\dagger - a_{k'}^\dagger a_k \\ &= \frac{1}{N}\sum_l\sum_m e^{-ik\cdot R_l}e^{ik'R_m}[a_l a_m^\dagger - a_m^\dagger a_l] \\ &= \frac{1}{N}\sum_l e^{i(k'-k)\cdot R_l} = \delta_{kk'}\end{aligned} \tag{2.3.21}$$

即 $a_k, a_{k'}^\dagger$ 也满足玻色对易关系.

利用自旋波的周期性边界条件

$$e^{ik\cdot(R_l+L)} = e^{ik\cdot R_l}$$

可得

$$\left.\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi v_x}{L_x} \\ k_y &= \frac{2\pi v_y}{L_y} \\ k_z &= \frac{2\pi v_z}{L_y} \end{aligned}\right\} \tag{2.3.22}$$

其中 L_x, L_y, L_z 为铁磁晶体的三度边长；v_x, v_y, v_z 为一系列的整数，其范围为

$$-\frac{L_x}{2a} \leqslant v_x \leqslant \frac{L_x}{2a} - 1, \quad -\frac{L_y}{2a} \leqslant v_y \leqslant \frac{L_y}{2a} - 1,$$

$$-\frac{L_z}{2a} \leqslant v_z \leqslant \frac{L_z}{2a} - 1$$

其中 a 为晶格常数。

将式(2.3.19)代入式(2.3.17)，在计算形如 $\sum_l \sum_m f(\boldsymbol{R}_{lm}) a_l^\dagger a_m$ 的项时，注意到

$$\sum_{l,m} \sum_{k',k} N^{-1} f(\boldsymbol{R}_{lm}) a_{k'}^\dagger a_k e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{R}_l)}$$

$$= \sum_{l,m} \sum_{k',k} N^{-1} f(\boldsymbol{R}_{lm}) a_{k'}^\dagger a_k e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_l} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\hbar} \quad (2.3.23)$$

其中

$$\boldsymbol{R}_\hbar = \boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{R}_m$$

在忽略样品表面贡献的情况下(对于交换作用，这种表面贡献可以忽略)，式 (2.3.23) 对 l, m 的独立求和可变为对 $l, \hbar$ 的独立求和，而

$$\sum_l D e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_l} = ND\delta_{k'k}$$

其中 D 为与 l 无关的常量，于是式 (2.3.23) 的四重求和可化为

$$\sum_k \left[\sum_\hbar f(R_\hbar) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\hbar}\right] a_k^\dagger a_k$$

类似地处理式 (2.3.17) 中所有相应的项，得

$$\hat{H} = C + \sum_k A_k a_k^\dagger a_k + \sum_k \left(\frac{1}{2} B_k a_k a_{-k} + \frac{1}{2} B_k^* a_k^\dagger a_{-k}^\dagger\right) \quad (2.3.24)$$

其中

$$A_k = 3\beta \sum_\hbar (-2\beta S/R_\hbar^3) \left(1 - \frac{3z_\hbar^2}{R_\hbar^2}\right)$$

$$+ \beta \sum_\hbar (2\beta S/R_\hbar^3) \cdot \left(1 - \frac{3z_\hbar^2}{R_\hbar^2}\right)(1 - e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\hbar})$$

$$+\sum_{h} 2SJ(R_h)(1-e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h})+2\beta H \tag{2.3.25}$$

$$B_k=-3\beta\sum_{h}(2\beta S/R_h^3)\left(\frac{x_h^2-y_h^2-2ix_hy_h}{R_h^2}\right)$$

$$+3\beta\sum_{h}(2\beta S/R_h^3)\left(\frac{x_h^2-y_h^2-2ix_hy_h}{R_h^2}\right)$$

$$\cdot(1-e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h}) \tag{2.3.26}$$

顺便指出，当不考虑磁偶极相互作用时，

$$\left.\begin{aligned}A_k&=\sum_{h}2SJ(R_h)(1-e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h})+2\beta H\\B_k&=0\end{aligned}\right\} \tag{2.3.27}$$

因而

$$\hat{H}=C+\sum_{k}\left[\sum_{h}2SJ(R_h)(1-e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h})+2\beta H\right]a_k^{\dagger}a_k$$

$$=C+\sum_{k}\varepsilon_k\hat{n}_k \tag{2.3.28}$$

其中

$$\varepsilon_k=\sum_{h}2SJ(R_h)(1-e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h})+2\beta H \tag{2.3.29}$$

这正是布洛赫所给出的结果.

考虑磁偶极相互作用. 假设铁磁体为立方晶体结构，样品的形状为旋转椭球，并且旋转椭球的主轴与晶轴一致，外磁场加于旋转椭球的主轴方向. 在这种情形下，对于 $\frac{1}{L}<k<\frac{1}{a}$ 区域，经计算（计算过程附后）得出

$$A_k=\sum_{h}2SJ(R_h)(1-e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h})+2\beta H+2\beta M_0$$

$$\cdot(2\pi\sin^2\vartheta_k-N_z) \tag{2.3.30}$$

$$B_k=4\pi\beta M_0\sin^2\theta_k e^{-2i\phi_k} \tag{2.3.31}$$

其中 $M_0=\frac{2\beta SN}{V}$ 为绝对饱和磁化强度；θ_k 和 ϕ_k 是以外磁场方

向为极轴的 $\boldsymbol{k}$ 的极角和方位角。

由于 B_k 的存在，使式 (2.3.24) 所示的哈密顿量 $\hat{H}$ 在 $|n_k\rangle$ 为基矢的表象中所得的非对角矩阵元不为零。为使 $\hat{H}$ 的矩阵元对角化，引入霍耳斯坦-普利马科夫变换(简称 H-P 变换)：

$$\left.\begin{aligned} a_k &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\phi_k}(b_k + b_{-k}) \\ a_{-k} &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\phi_{-k}}(b_k - b_{-k}) \\ a_k^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\phi_k}(b_k^\dagger + b_{-k}^\dagger) \\ a_{-k}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\phi_{-k}}(b_k^\dagger - b_{-k}^\dagger) \end{aligned}\right\} \quad (2.3.32)$$

显然，这种变换被定义于半 $\boldsymbol{k}$ 空间，即 $-\pi < k_x < \pi$，$-\pi < k_y < \pi$，$0 < k_z < \pi$。并且由于

$$\begin{aligned} 1 &= a_k a_k^\dagger - a_k^\dagger a_k \\ &= \frac{1}{2}\Big[(b_k b_k^\dagger + b_k b_{-k}^\dagger + b_{-k} b_k^\dagger + b_{-k} b_{-k}^\dagger) \\ &\quad - (b_k^\dagger b_k + b_k^\dagger b_{-k} + b_{-k}^\dagger b_k + b_{-k}^\dagger b_{-k})\Big] \\ &= \frac{1}{2}\Big[(b_k b_k^\dagger - b_k^\dagger b_k) + (b_{-k} b_{-k}^\dagger - b_{-k}^\dagger b_{-k}) \\ &\quad + (b_k b_{-k}^\dagger - b_{-k}^\dagger b_k) + (b_{-k} b_k^\dagger - b_k^\dagger b_{-k})\Big] \end{aligned} \quad (2.3.33)$$

可以看出，$b_k, b_k^\dagger, b_{-k}, b_{-k}^\dagger$ 也满足玻色对易关系：

$$\left.\begin{aligned} [b_k, b_k^\dagger] &= b_k b_k^\dagger - b_k^\dagger b_k = 1 \\ [b_k, b_{-k}^\dagger] &= b_k b_{-k}^\dagger - b_{-k}^\dagger b_k = 0 \end{aligned}\right\} \quad (2.3.34)$$

再作变换

$$\left.\begin{aligned} b_k &= l_1 c_k + l_2 c_k^\dagger;\ b_{-k} = l_1 c_{-k} - l_2 c_{-k}^\dagger \\ b_k^\dagger &= l_1 c_k^\dagger + l_2 c_k;\ b_{-k}^\dagger = l_1 c_{-k}^\dagger - l_2 c_{-k} \end{aligned}\right\} \quad (2.3.35)$$

由 $b_k, b_k^\dagger$ 的对易关系

$$b_k b_k^\dagger - b_k^\dagger b_k = (l_1^2 - l_2^2)(c_k c_k^\dagger - c_k^\dagger c_k) = 1 \quad (2.3.36)$$

可知 $c_k, c_k^\dagger$ 满足玻色对易关系，且

$$l_1^2 - l_2^2 = 1 \quad (2.3.37)$$

同理可证 $c_{-k}, c_{-k}^\dagger$ 也满足玻色对易关系。

设

$$\left.\begin{aligned} l_1 &= \left[\frac{1}{2} \times \frac{A_k + (A_k^2 - |B_k|^2)^{\frac{1}{2}}}{(A_k^2 - |B_k|^2)^{\frac{1}{2}}}\right]^{\frac{1}{2}} \\ l_2 &= \left[\frac{1}{2} \times \frac{A_k - (A_k^2 - |B_k|^2)^{\frac{1}{2}}}{(A_k^2 - |B_k|^2)^{\frac{1}{2}}}\right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}\right\} \quad (2.3.38)$$

显然，它满足式 (2.3.37) 所要求的条件。

将式 (2.3.32)、式 (2.3.35) 及式(2.3.38)依次代入式(2.3.24)，得

$$\hat{H} = C + \sum_k \left[(A_k^2 - |B_k|^2)^{\frac{1}{2}} c_k^\dagger c_k + \frac{1}{2}(A_k^2 - |B_k|^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} A_k\right] \quad (2.3.39)$$

上式对 $\boldsymbol{k}$ 的求和遍及整个 $\boldsymbol{k}$ 空间. 利用式(2.3.21)，式(2.3.32) 及式 (2.3.35) 之间的关系可求出 $\hat{H}$ 的本征值为

$$E \equiv C + \sum_k \left[\frac{1}{2}(A_k^2 - |B_k|^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} A_k\right] + \sum_k (A_k^2 - |B_k|^2)^{\frac{1}{2}} n_k \quad (2.3.40)$$

由此可得自旋波的激发能量为

$$\varepsilon_k = 2\beta\left\{\left[H - N_z M_0 + 4\pi M_0 \sin^2\theta_k + \sum_h \frac{2SJ(R_h)}{2\beta}(1 - e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h})\right]\left[H - N_z M_0 + \sum_h \frac{2SJ(R_h)}{2\beta}(1 - e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h})\right]\right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.3.41)$$

考虑到交换作用只对近邻求和，并令

$$\gamma_k = \frac{1}{z}\left(\sum_h e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h}\right) \tag{2.3.42}$$

其中 z 为晶体的配位数。不难得出：

对于简立方晶体

$$\gamma_k = \frac{1}{3}(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \tag{2.3.43}$$

对于面心立方晶体

$$\gamma_k = \frac{1}{3}\left(\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + \cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_z a}{2}\cos\frac{k_z a}{2}\right) \tag{2.3.44}$$

对于体心立方晶体

$$\gamma_k = \cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2} \tag{2.3.45}$$

由此得自旋波谱为

$$\omega_k\hbar = \varepsilon_k = 2\beta\{[H - N_z M_0 + D(1-\gamma_k) + 4\pi M_0\sin^2\theta_k] \cdot [H - N_z M_0 + D(1-\gamma_k)]\}^{\frac{1}{2}} \tag{2.3.46}$$

其中

$$D = \frac{2SzJ}{2\beta} \tag{2.3.47}$$

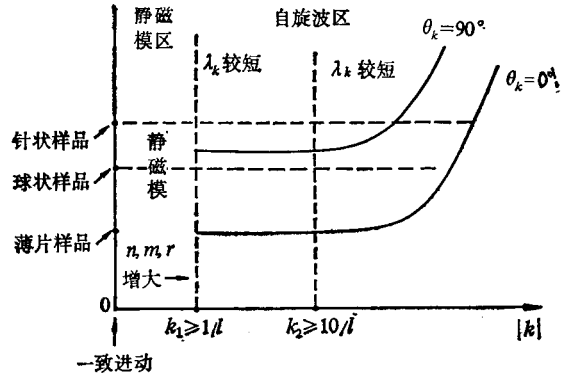


图 2.2　椭球样品的自旋波频率 ω_k 同波矢 k 的关系曲线.

可见，自旋波频率 ω_k 不仅与 $\boldsymbol{k}$ 的大小有关，而且与 $\boldsymbol{k}$ 的方向有关．图 2.2 给出了椭球形样品的自旋波频率 ω_k 与 $\boldsymbol{k}$ 的关系曲线．图中的左方区域是静磁模区．在这一区域内自旋波理论不再成立．

三、磁化强度和磁化率的计算

上面得出了自旋波能量的本征值，现在用它来计算铁磁体的磁化强度和磁化率．

由热力学关系知，磁化强度

$$M = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z \tag{2.3.48}$$

其中

$$Z = \sum_E e^{-E/k_B T} \tag{2.3.49}$$

为系统的状态和．将式 (2.3.40) 代入式 (2.3.49) 并注意到自旋波系统服从玻色统计规律，于是

$$\begin{aligned} Z = \sum_{n_k} e^{-E/k_B T} &= \exp(-C/k_B T) \\ &\cdot \exp\left\{-\sum_k \frac{1}{2}[(A_k^2 - B_k^2)^{\frac{1}{2}} - A_k]/k_B T\right\} \\ &\cdot \sum_{n_k} \exp\left\{-\sum_k (A_k^2 - B_k^2)^{\frac{1}{2}} n_k / k_B T\right\} \\ = \exp(-C/k_B T) &\exp\left\{-\sum_k \frac{1}{2}[(A_k^2 - B_k^2)^{\frac{1}{2}} - A_k]/k_B T\right\} \\ &\cdot \prod_k \{1 - \exp[(A_k^2 - B_k^2)^{\frac{1}{2}}/k_B T]\}^{-1} \end{aligned} \tag{2.3.50}$$

把上式代入式(2.3.48)，并将 $\sum_k f(\boldsymbol{k})$ 中的求和用 $\frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} \int f(\boldsymbol{k}) d\boldsymbol{k}$ 形式的积分代替，则有

$$M(T,H)=\frac{2\beta SN}{V}-\frac{L_xL_yL_z2\beta}{(2\pi)^3V}$$
$$\cdot\int\frac{1}{\exp[A_k^2-B_k^2)^{\frac{1}{2}}/k_BT]-1}\cdot\frac{A_k}{(A_k^2-B_k^2)^{\frac{1}{2}}}d\boldsymbol{k}$$
$$-\frac{L_xL_yL_z\beta}{(2\pi)^3V}\int\left[\frac{A_k}{(A_k^2-B_k^2)^{\frac{1}{2}}}-1\right]d\boldsymbol{k}$$
$$=M_0-M_T(T,H)-M_\beta(H)\qquad(2.3.51)$$

其中 M_0 是绝对饱和磁化强度，$M_T(T,H)$ 是由于热扰动引起的 $M(T,H)$ 对 M_0 的偏离，$M_\beta(H)$ 是由于磁偶极相互作用引起的 $M(H)$ 对 M_0 的偏离. 由于 $M_\beta(H)$ 项的存在，即使 $T=0$K，磁化强度也难以达到绝对饱和.

如略去磁偶极相互作用，并令 $H=0$. 注意到在低温下

$$\sum_h 2SJ_h(R_h)[1-e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_h}]\approx 2SJk^2a^2\qquad(2.3.52)$$

于是有

$$\left.\begin{aligned}A(\boldsymbol{k})&=A(-\boldsymbol{k})=2SJk^2a^2\\B(\boldsymbol{k})&=B(-\boldsymbol{k})=0\end{aligned}\right\}\qquad(2.3.53)$$

将式(2.3.53)代入式(2.3.51)可得布洛赫的 $M-T$ 关系：

$$M(T)^{\mathrm{Bloch}}=M_0-M_T^{\mathrm{Bloch}}=M_0-\frac{L_xL_yL_z2\beta}{(2\pi)^3V}$$
$$\cdot\int_0^\infty\frac{4\pi k^2dk}{[\exp(2SJk^2a^2/k_BT)-1]}=M_0-\frac{L_xL_yL_z2\beta}{2\pi^2V}$$
$$\cdot\int_0^\infty\sum_{n_k=0}^\infty\exp(-n_k2SJk^2a^2/k_BT)k^2dk=M_0$$
$$-\frac{L_xL_yL_z2\beta}{V}\cdot\left(\frac{k_B}{8\pi JSa^2}\right)^{3/2}\xi\left(\frac{3}{2}\right)T^{3/2}\approx M_0$$
$$-\frac{L_xL_yL_z}{a^3}\cdot\frac{2\beta}{V}\frac{1}{(2\pi)^3}\left(\frac{k_B}{2SJ}\right)^{\frac{3}{2}}$$
$$\cdot(2\pi)\times2.6\times T^{3/2}=M_0[1-a_{3/2}T^{3/2}]\qquad(2.3.54)$$

其中 $a_{i,w}$ 为一常量.

现在进一步计算 $M_T(T,H)$ 与 M_T^{Bloch} 之差:

$$M_T(T,H)-M_T^{\text{Bloch}}=\frac{L_xL_yL_z2\beta}{(2\pi)^3\cdot V}\int\left\{\frac{A_k}{(A_k^2-|B_k|^2)^{\frac{1}{2}}}\right.$$
$$\cdot\frac{1}{\exp[(A_k^2-|B_k|^2)^{\frac{1}{2}}/k_BT]-1}$$
$$\left.-\frac{1}{\exp[2SJk^2a^2/k_BT]-1}\right\}dk \tag{2.3.55}$$

其中 A_k, B_k 已分别由式 (2.3.30)、式 (2.3.31) 给出. 上式对 k 积分的主要贡献来自 $|k|\leqslant[(4\pi\beta M_0+2\beta H)/2SJ]^{\frac{1}{2}}$ 部分;而实际上 $(4\pi\beta M_0+2\beta H)/k_BT\approx 2\times10^{-3}$, 因而在对上式积分有主要贡献的 k 空间中, $(A_k^2-|B_k|^2)^{\frac{1}{2}}$ 和 $2SJk^2a^2$ 均比 k_BT 小得多, 故可将上式被积函数中的指数函数展为级数.在略去高次项后,式 (2.3.55) 变为

$$M_T-M_T^{\text{Bloch}}=k_BT\frac{L_xL_yL_z}{V}\frac{2\beta}{(2\pi)^3}\int\left[\frac{A_k}{A_k^2-|B_k|^2}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2SJk^2a^2}\right]dk \tag{2.3.56}$$

由此直接积分得到

$$M_T-M_T^{\text{Bloch}}=-\frac{L_xL_yL_z}{a^3V}\left(\frac{k_BT}{2SJ}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2\beta}{(2\pi)^3}(2\pi)$$
$$\cdot 2.6\left\{\frac{3\pi}{4\times2.6}\left(\frac{2\beta H}{k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}+\frac{\sqrt{2}\,\pi}{4\times2.6}\left(\frac{\beta}{k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}\right.$$
$$\left.\cdot\frac{H+4\pi M_0}{(4\pi M_0)^{\frac{1}{2}}}\cdot\sin^{-1}\left(\frac{4\pi M_0}{H+4\pi M_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} \tag{2.3.57}$$

至于 $M_\beta(H)$, 迄今尚无法对任意大小的磁场按着同一种接近形式对它进行积分,仅在下列极限情况下可求出其结果:

(1) $H\gg4\pi M_0$ 时

$$M_\beta(H)=\frac{L_xL_yL_z}{a^3V}\beta\left(\frac{4\pi\beta M_0}{2SJ}\right)^2\left(\frac{2SJ}{2\beta H}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.3.58}$$

(2) $H \ll 4\pi M_0$ 时

$$M_\beta(H)=\frac{L_xL_yL_z}{a^3V}\beta\left(\frac{4\pi\beta M_0}{2SJ}\right)^2\left(\frac{2SJ}{4\pi\beta M_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.3.59}$$

为了估计 $M_\beta(H)$ 和 $M_T(T,H)$ 的相对大小，我们考察一下当磁场H从零变化到 $4\pi\beta M_0$ 时两者的变化：

$$\begin{aligned}\Delta M_T &\equiv M_T(T,H=4\pi\beta M_0)-M_T(T,H=0)\\ &\approx \frac{L_xL_yL_z}{a^3V}\beta\left(\frac{k_BT}{2SJ}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{4\pi\beta M_0}{k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}\end{aligned} \tag{2.3.60}$$

$$\begin{aligned}\Delta M_\beta &\equiv M_\beta(H=4\pi\beta M_0)-M_\beta(H=0)\\ &\approx -\frac{L_xL_yL_z}{a^3V}\beta\left(\frac{2SJ}{4\pi\beta M_0}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{4\pi\beta M_0}{2SJ}\right)^2\end{aligned} \tag{2.3.61}$$

故有

$$\frac{\Delta M_\beta}{\Delta M_T}=\frac{4\pi\beta M_0}{k_BT} \tag{2.3.62}$$

该值小到可以忽略不计（对于 Fe:$\Delta M_\beta/\Delta M_T=5\times10^{-3}$；对于 Ni：$\Delta M_\beta/\Delta M_T=1.5\times10^{-3}$），因而 M_β 可以忽略不计。于是，由式 (2.3.51)、式 (2.3.54)、式 (2.3.56) 并略去 $M_\beta(H)$ 后得

$$\begin{aligned}M(T,H)=M_0&-\frac{L_xL_yL_z}{a^3V}(2\beta)\left(\frac{k_BT}{2SJ}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2\pi\times2.6}{(2\pi)^3}\\ &\cdot\left[1-\frac{3\pi}{4\times2.6}\left(\frac{2\beta H}{k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}-\frac{\pi}{4\times2.6}\left(\frac{8\pi\beta M_0}{k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}\right.\\ &\left.\cdot\left(\frac{H+4\pi M_0}{4\pi M_0}\right)\cdot\sin^{-1}\left(\frac{4\pi M_0}{H+4\pi M_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\end{aligned} \tag{2.3.63}$$

材料的内禀磁化率为

$$\begin{aligned}\frac{\partial M}{\partial H}=&\frac{L_xL_yL_z}{a^3V}(2\beta)\left(\frac{k_BT}{2SJ}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2\pi\times2.6}{(2\pi)^3}\\ &\cdot\frac{1}{M_0}\cdot\frac{1}{8\times2.6\times\sqrt{2}}\cdot\left(\frac{4\pi\beta M_0}{k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

$$\cdot\left[\left(\frac{4\pi M_0}{H}\right)^{\frac{1}{2}}+\sin^{-1}\left(\frac{4\pi M_0}{H+4\pi M_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (2.3.64)$$

最后，将式 (2.3.54) 所得的结果代入上式后得到

$$\frac{\partial M}{\partial H}=\left(\frac{M_0-M(T,0)}{M_0}\right)\cdot\left(\frac{1}{8\times 2.6\times\sqrt{2}}\right)\cdot\left(\frac{4\pi\beta M_0}{k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\left(\frac{4\pi M_0}{H}\right)^{\frac{1}{2}}+\sin^{-1}\left(\frac{4\pi M_0}{H+4\pi M_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (2.3.65)$$

可将上式同实验结果进行比较。对 Fe：$4\pi M_0=21800$G*；对 Ni：$4\pi M_0=6400$G。在 $T=287$K，$H=4000$Oe 下，取

$$[M_0-M(T,0)]/M_0|_{Fe}=0.018$$

$$[M_0-M(T,0)]/M_0|_{Ni}=0.040$$

代入式 (2.3.65) 得

$$\left.\frac{\partial M}{\partial H}\right|_{Fe}=1.7\times10^{-4},\quad \left.\frac{\partial M}{\partial H}\right|_{Ni}=1.2\times10^{-4} \quad (2.3.66)$$

实验上，由测量 Fe 和 Ni 的多晶样品的磁化率随外磁场的变化关系得到

$$\frac{\partial M}{\partial H}=\frac{A}{H^2}+\frac{B}{H^3}+C$$

其中 A 和 B 依赖于材料的处理过程，只有常量 C 与处理过程无关，代表内禀磁化率。因之，可将 C 与式 (2.3.66) 所得的计算结果进行比较。波利 (H. Polley)[23] 在 $T=287$K、$H=4000$Oe 条件下测得，$C|_{Ni}=1.3\times10^{-4}$。考福曼 (A. R. Kaufmann)[24] 测得 $C|_{Ni}=1.0\times10^{-4}$ 和 $C|_{Ni}=0.7\times10^{-4}$。对于 Fe，考福曼的测量结果是 $C|_{Fe}=3.8\times10^{-4}$ 和 $C|_{Fe}=4.8\times10^{-4}$；而柯热林斯基 (E. Czerlinsky)[25] 测得 $C|_{Fe}=4.4\times10^{-4}$。

由以上结果可见，关于 Ni 的磁化率计算值与实验平均值符合

---

* $1\text{G}\triangleq10^{-4}\text{T}$。

较好，而关于 Fe 的磁化率计算值比实验结果要小一些。

A_k, B_k 的计算

为计算式(2.3.25)，引入符号 $D(\boldsymbol{k})$：

$$D(\boldsymbol{k})=\sum_{\boldsymbol{h}}\frac{3z_{\boldsymbol{h}}^2-R_{\boldsymbol{h}}^2}{R_{\boldsymbol{h}}^5}\cdot e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{h}}} \tag{2.3.67}$$

根据 k 的大小，可分四个区域计算 $D(\boldsymbol{k})$[261]：

(a) $k=0$，是自旋一致进动区域；

(b) $0<k<\frac{1}{L}$，是静磁模区域；

(c) $\frac{1}{L}<k<\frac{1}{a}$，是自旋波区域；

(d) $k\sim\frac{1}{a}$，是自旋复杂变化区域。

我们需要计算的是 (a) 区和 (c) 区。假设铁磁晶体为立方结构，样品外形为旋转椭球，且主轴和立方晶轴一致，外磁场沿主轴方向。

先计算 (a) 区。采用洛伦兹有效场方法，以原点为中心作一半径为 d 的球，d 的大小为 $a\ll d\ll L$。计算球里面的 $D(0)$ 可直接求和，由立方晶体的对称性可知，其值为零。计算球外的$D(0)$可用积分来代替求和：

$$\int_d^L\frac{3z^2-R^2}{R^5}d\boldsymbol{R}=-\int\operatorname{div}\left(\frac{\boldsymbol{a}_z z}{R^3}\right)d\boldsymbol{R}=\int_{S_d}\frac{\boldsymbol{a}_z z}{R^3}d\boldsymbol{s}$$

$$-\int_{S_L}\frac{\boldsymbol{a}_z z}{R^3}d\boldsymbol{s}=\frac{4\pi}{3}-N_z \tag{2.3.68}$$

式中 $\boldsymbol{a}_z$ 表示 z 方向的单位矢量；第一个面积分是对 $R=d$ 的球面积分，其值为球的退磁因子；第二个积分是对样品外形的积分，其值是由样品形状所决定的退磁因子。

其次计算 (c) 区的 $D(\boldsymbol{k})$。为避免 $R_{\boldsymbol{h}}=0$ 时 $D(\boldsymbol{k})$ 值发散，将 $D(\boldsymbol{k})$ 改写为下面形式

$$D(\boldsymbol{k})=\sum_{\boldsymbol{h}}\frac{3z_{\boldsymbol{h}}^2-R_{\boldsymbol{h}}^2}{R_{\boldsymbol{h}}^5}\cdot(e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{h}}}-1)+D(0) \tag{2.3.69}$$

用积分代替上面的求和，并用分部积分计算得

$$D(\boldsymbol{k})-D(0)=\int\frac{3z^2-R^2}{R^5}(e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}-1)d\boldsymbol{R}$$

$$= -\int (e^{ik\cdot R} - 1)\operatorname{div}\left(\frac{a_z z}{R^3}\right) dR$$

$$= -\int \operatorname{div}\left[(e^{ik\cdot R} - 1)\left(\frac{a_z z}{R^3}\right)\right] dR$$

$$+ \int \frac{a_z z}{R^3} \cdot \operatorname{grad}(e^{ik\cdot R} - 1) dR = -\int_{\Sigma^0+\Sigma} \frac{a_z z}{R^3}(e^{ik\cdot R} - 1) ds$$

$$+ (ik_z)\int \frac{z}{R^3} e^{ik\cdot R} dR \qquad (2.3.70)$$

当 $R \to 0$ 时，$\int_{\Sigma^0} ds \to 0$，因此上面的积分变为

$$-\int_{\Sigma} \frac{a_z z}{R^3}(e^{ik\cdot R} - 1) ds - (ik_z)\int \operatorname{div}\left(\frac{a_z}{R} e^{ik\cdot R}\right) dR$$

$$+ (ik_z)\int \frac{a_z}{R} \cdot \operatorname{grad}(e^{ik\cdot R}) dR = -\int_{\Sigma} \frac{z}{R^3}(e^{ik\cdot R} - 1) a_z ds$$

$$+ (ik_z)\int_{\Sigma} \frac{1}{R} e^{ik\cdot R} a_z ds - (k_z)^2 \int \frac{1}{R} e^{ik\cdot R} dR \qquad (2.3.71)$$

上式第一项中不含 $e^{ik\cdot R}$ 的部分与 $D(0)$ 中的 N_z 相消．第一项中含 $e^{ik\cdot R}$ 的部分及第二项，因在样品表面上 $k \cdot R \gg 1$，$e^{ik\cdot R}$ 变化剧烈，积分值很小，故可略去．最后一项积分恰为 $\frac{4\pi}{k^2}$．于是有

$$D(k) = \frac{4\pi}{3} - 4\pi \frac{(k^z)^2}{k^2} = \frac{4\pi}{3}(1 - 3\cos^2\theta_k) \qquad (2.3.72)$$

其中 θ_k 是 k 与 z 轴的夹角．

将此结果代入式 (2.3.25)，得

$$A_k = \sum_h 2SJ(R_h)(1 - e^{ik\cdot R_h}) + 2\beta H$$

$$+ 2\beta M_0(2\pi \sin^2\theta_k - N_z) \qquad (2.3.73)$$

下面计算 B_k，为方便起见引入符号 $F(k)$：

$$F(k) = \sum_h \frac{x_h^2 - y_h^2 - 2ix_h y_h}{R_h^5}(e^{ik\cdot R_h} - 1) + F(0) \qquad (2.3.74)$$

其中

$$F(0) = \sum_h \frac{x_h^2 - y_h^2 - 2ix_h y_h}{R_h^5} \qquad (2.3.75)$$

式 (2.3.74) 中第一项在 $R_h = 0$ 处不发散，故可用积分代替求和．用分部

积分法得

$$F(\boldsymbol{k})-F(0)=\int\frac{x^2-y^2-2ixy}{R^5}(e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}-1)d\boldsymbol{R}$$

$$=-\frac{1}{3}\int\left[\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(\frac{x-iy}{R^3}\right)\right](e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}-1)d\boldsymbol{R}$$

$$=-\frac{1}{3}\int\mathrm{div}\left[\left(\frac{x-iy}{R^3}\right)(a_x-ia_y)\right](e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}-1)d\boldsymbol{R}$$

$$=-\frac{1}{3}\int_\Sigma\frac{x-iy}{R^3}(a_x-ia_y)(e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}-1)ds$$

$$+\frac{i}{3}(k_x-ik_y)\int\frac{x-iy}{R^3}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}d\boldsymbol{R}$$

$$=-\frac{1}{3}\int_\Sigma\frac{x-iy}{R^3}(a_x-ia_y)(e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}-1)ds$$

$$+\frac{i}{3}(k_x-ik_y)\int_\Sigma\left[-\frac{1}{R}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}(a_x-ia_y)\right]ds$$

$$-\frac{1}{3}(k_x-ik_y)^2\int\frac{1}{R}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}d\boldsymbol{R} \qquad (2.3.76)$$

其中 a_x, a_y 分别为 x 和 y 方向的单位矢量；式中第一项不含 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}$ 部分与 $F(0)$ 对消，含 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}$ 的部分由于在样品表面上 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}$ 的激烈波动而可略去．同样，第二项也因在样品表面上 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}$ 的激烈波动而略去．注意到第三项中的积分为 $\frac{4\pi}{k^2}$，因而

$$F(\boldsymbol{k})=-\frac{4\pi}{3}\frac{(k_x-ik_y)^2}{k^2} \qquad (2.3.77)$$

将此结果代入式 (2.3.26)，得到

$$B_k=4\pi\beta M_0\sin^2\theta_k e^{-2i\phi_k} \qquad (2.3.78)$$

其中 θ_k 和 ϕ_k 是以外磁场方向为极轴的 k 的极角和方位角．

§2.4 自旋波相互作用理论

前面所讲的自旋波理论没有考虑自旋波之间的相互作用．那样的系统称为自由自旋波系统，只能适用温度极低的情况．随着温度的上升，自旋波数目逐渐增多，自旋波相互碰撞的机会也逐渐

增加，自旋波之间相互作用的问题便不能不再考虑.

戴森 (F. J. Dyson)[27] 最早讨论了这一问题并提出了处理自旋波相互作用的一般理论. 在这一理论中，戴森确定了两种类型的自旋波相互作用：(1) 由于同一原子上的自旋偏离不能大于或等于 $2S+1$，所以在同一格点上同时出现的自旋波只可能是有限数目. 例如，当 $S=\frac{1}{2}$ 时，就不容许有两个或两个以上的自旋波同时出现在同一原子上. 这种性质称之为自旋波之间的运动学排斥. (2) 当两个自旋波同时出现在两个相邻的原子上时，其激发能量比同时出现在两个非相邻原子上要低一些. 因此当自旋波增多时，有彼此接近的趋势. 这种性质称之为自旋波之间的动力学吸引. 戴森严格地证明了自旋波之间的运动学排斥可以忽略不计；而动力学吸引只有在低温区才微弱到可以不加考虑；当温度升高时，它便对自旋波的激发产生明显的影响. 虽然，戴森的理论为自旋波方法提供了严格的理论基础，但计算过程太长又颇难理解，在此不去讨论. 这里介绍小口 (T. Oguchi)[28] 所提出的一种简便方法，即借助于 H-P 算符来讨论自旋波间动力学吸引问题. 在 $1/S$ 级的近似下，得到了同戴森理论相同的结果.

一、系统的哈密顿量及其求解

设有一个 N 原子系统，每个原子的自旋量子数为 S. 在仅考虑近邻原子间交换作用的情况下，如外磁场 H 加在 z 轴方向，系统的哈密顿量(略去磁偶极相互作用)为：

$$\hat{H}=-2J\sum_{\langle j,l\rangle}\boldsymbol{S}_j\cdot\boldsymbol{S}_l-Hg\mu_B\sum_{j=1}^{N}S_j^z \tag{2.4.1}$$

应用上一节所引入的 H-P 算符表示自旋算符：

$$\left.\begin{aligned}S_j^+&=(2S)^{\frac{1}{2}}f_j(S)a_j\\S_j^-&=(2S)^{\frac{1}{2}}a_j^\dagger f_j(S)\\S_j^z&=S-a_j^\dagger a_j\end{aligned}\right\} \tag{2.4.2}$$

其中

$$f_i(S)=\left(1-\frac{a_i^{\dagger}a_i}{2S}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.4.3}$$

$n_i=a_i^{\dagger}a_i$ 叫自旋偏差算符，$a_i^{\dagger}$，a_i 分别为自旋偏差的产生和湮没算符．容易证明，$a_i^{\dagger}$，a_l 满足如下的对易关系

$$a_ia_l^{\dagger}-a_l^{\dagger}a_i=\delta_{il}$$

利用式 (2.4.2) 和式 (2.4.3) 可将式 (2.4.1) 中的哈密顿量写为

$$\hat{H}=-2J\sum_{\langle j,l\rangle}[2Sa_j^{\dagger}f_j(S)f_l(S)a_l-2Sa_j^{\dagger}a_j+a_j^{\dagger}a_ja_l^{\dagger}a_l]$$

$$+Hg\mu_B\sum_j a_j^{\dagger}a_j \tag{2.4.4}$$

上式已略去了常量项．如令 $f_j(S)=1$，$f_l(S)=1$，并略去 $a_j^{\dagger}a_ja_l^{\dagger}a_l$ 项，则哈密顿量只包含产生算符和湮没算符的二次量，代表自由自旋波．这正是上一节所讨论的内容．小口指出，为了讨论自旋波间的相互作用，可仍然采用霍耳斯坦-普利马科夫的方法，将 $f(S)$ 用二项式展开

$$f_i(S)=\left(1-\frac{n_i}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}=1-\frac{n_i}{4S}-\frac{1}{32}\frac{n_i^2}{S^2}-\cdots \tag{2.4.5}$$

显然，上式不仅是按 n_i 的幂次展开，也是按 $1/S$ 的幂次的展开．因之，式 (2.4.4) 的哈密顿量可以在展开后按 $1/S$ 的幂次整理．这一点是非常重要的，戴森以前一些按霍耳斯坦-普利马科夫方法计算自旋波相互作用的作者所以得不出正确的结果，其原因在于没有采取这一正确的近似方法．当然，对 $S>\frac{1}{2}$，哈密顿量按 $1/S$ 展开无疑是正确的．但当 $S=\frac{1}{2}$ 时，哈密顿量也按 $1/S$ 展开似乎存在问题．对此，王[29]等人指出，哈密顿量按 $1/S$ 展开实际上是按 $1/2zS$ 展开 (z 为晶体的配位数)，因此这种展开也适用于 $S=\frac{1}{2}$ 的情况．现将式 (2.4.5) 代入式 (2.4.4) 并按 $1/S$ 的幂次整理，略去 $(1/S)^2$ 及其以上的项，亦即略去高于算符 6 次方的项，

得

$$\hat{H} = 4JS\sum_{j,l}(a_j^\dagger a_j - a_j^\dagger a_l) + g\mu_B H\sum_j a_j^\dagger a_j$$
$$+ J\sum_{j,l}[a_j^\dagger a_j^\dagger a_j a_l + a_j^\dagger a_l^\dagger a_l a_l - 2a_j^\dagger a_l^\dagger a_j a_l]$$
$$+ J\sum_{j,l}\left[\frac{1}{8S}(a_j^\dagger a_j^\dagger a_j a_j^\dagger a_j a_l + a_j^\dagger a_l^\dagger a_l a_l^\dagger a_l a_l)\right.$$
$$\left. - \frac{1}{4S}a_j^\dagger a_j^\dagger a_j a_l^\dagger a_l a_l\right] \tag{2.4.6}$$

利用 $a_j^\dagger$, a_l 的对易性质

$$a_j a_l^\dagger - a_l^\dagger a_j = \delta_{jl}$$

上式化为

$$\hat{H} = 4JS\sum_{j,l}(a_j^\dagger a_j - a_j^\dagger a_l) + g\mu_B H\sum_j a_j^\dagger a_j$$
$$+ J\sum_{j,l}[a_j^\dagger a_j^\dagger a_j a_l + a_j^\dagger a_l^\dagger a_l a_l - 2a_j^\dagger a_l^\dagger a_j a_l]$$
$$+ J\sum_{j,l}\frac{1}{8S}[a_j^\dagger a_j^\dagger a_j a_l + a_j^\dagger a_l^\dagger a_l a_l]$$
$$+ J\sum_{j,l}\frac{1}{8S}[a_j^\dagger a_j^\dagger a_j^\dagger a_j a_j a_l + a_j^\dagger a_l^\dagger a_l^\dagger a_l a_l a_l$$
$$- 2a_j^\dagger a_j^\dagger a_l^\dagger a_j a_l a_l] + \cdots \tag{2.4.7}$$

将 $a_j, a_j^\dagger$ 作傅里叶变换

$$\left.\begin{aligned} a_j &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}a_k \\ a_j^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}a_k^\dagger \end{aligned}\right\} \tag{2.4.8}$$

其逆变换为

$$\left.\begin{aligned} a_k &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_i e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}a_j \\ a_k^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_i e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}a_j^\dagger \end{aligned}\right\} \tag{2.4.9}$$

将式(2.4.8)代入式(2.4.7)，于是有

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \tag{2.4.10}$$

其中

$$\hat{H}^0 = \sum_k A_k a_k^\dagger a_k \tag{2.4.11}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}' = &\sum_{k_1,k_2,k_3,k} \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_3 - \boldsymbol{k}_4)\left[\frac{Jz}{2N}(\gamma_{k_1} + \gamma_{k_4}\right. \\ &\left. - 2\gamma_{k_2-k_4}) + \frac{Jz}{16SN}(\gamma_{k_1} + \gamma_{k_4})\right] a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger a_{k_3} a_{k_4} \\ &+ \frac{Jz}{16SN^2}\sum_{k_1,\cdots,k} \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 + \boldsymbol{k}_3 - \boldsymbol{k}_4 - \boldsymbol{k}_5 - \boldsymbol{k}_6) \\ &\cdot(\gamma_{k_1} + \gamma_{k_6} - 2\gamma_{k_3-k_5-k_6}) a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger a_{k_3}^\dagger a_{k_4} a_{k_5} a_{k_6} + \cdots\end{aligned} \tag{2.4.12}$$

在上两式中

$$A_k = 2SJz(1 - \gamma_k) + g\mu_B H \tag{2.4.13}$$

$$\gamma_k = \frac{1}{z}\sum_\rho e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\rho}} \tag{2.4.14}$$

$\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{R}_j$ 为近邻原子间的位矢差.

取下列函数为基函数

$$\Psi\{n_k\} = \prod_k \frac{1}{\sqrt{n_k!}}(a_k^\dagger)^{n_k}|0\rangle,\quad n_k = 0,1,2,\cdots \tag{2.4.15}$$

$|0\rangle$ 表示没有自旋波的状态；$(a_k^\dagger)^{n_k}|0\rangle$ 则表示有 n_k 个波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的自旋波存在的状态. 基函数 $\Psi\{n_k\}$ 是正交、归一的.

在下面的计算中为了书写方便，以 $\gamma_1, \gamma_{2-4}\cdots$，来表示 γ_{k_1}，$\gamma_{k_2-k_4},\cdots$；以 $a_1, a_2,\cdots$来表示 $a_{k_1}, a_{k_2}\cdots$. 将式(2.4.10)所示的哈密顿量作用于上面的基函数，得

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi\{n_k\} = &\left\{\sum_k A_k n_k + \sum_{k_1,k_2}\left[\frac{Jz}{N}(\gamma_1 + \gamma_2 - 1 - \gamma_{1-2})\right.\right. \\ &\left.\left. + \frac{Jz}{8SN}(\gamma_1 + \gamma_2)\right] n_1 n_2 + \sum_{k_1,k_2,k_3} \frac{Jz}{4SN^2}(\gamma_1 - \gamma_{3-2-1}) n_1\right.\end{aligned}$$

$$\cdot n_2 n_3 + \cdots \Big\} \Psi\{n_k\} + \sum_{k_1,k_2,k_3,k_4}{}' \delta(k_1 + k_2 - k_3 - k_4)$$

$$\cdot \left[\frac{Jz}{2N}(\gamma_1 + \gamma_4 - 2\gamma_{2-4})\right.$$

$$\left. + \frac{Jz}{16SN}(\gamma_1 + \gamma_4)\right] \Psi\{n'_k\} + \cdots \qquad (2.4.16)$$

其中 Σ' 表示在对 k_1,k_2,k_3,k_4 的求和中除去 $\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k}_3, \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_4$ 和 $\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k}_4$, $\boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_3$ 两项；而 $\Psi\{n'_k\}$ 表示不同于 $\Psi\{n_k\}$ 的基态. 显然，上式右边的 $\Psi\{n_k\}$ 项是哈密顿量的对角部分，$\Psi\{n'_k\}$ 项是非对角部分.

这里，$\hat{H}_0$ 是自由自旋波的哈密顿量，$\hat{H}'$ 则代表自旋波之间的相互作用. 由于式 (2.4.10) 是按 $1/S$ 的幂次展开的，因之可把 $\hat{H}'$ 作为微扰来处理. 下面我们计算系统的巨配分函数和磁化强度.

二、巨配分函数和磁化强度

取化学势为零，系统的巨配分函数为

$$Z = \mathrm{Tr} e^{-\beta H}, \quad \beta = 1/(k_B T) \qquad (2.4.17)$$

将式 (2.4.10) 代入上式，并将其展开[30]，得

$$Z = \mathrm{Tr}\Big\{\exp(-\beta H^0)\Big[1 - \int_0^\beta \exp(SH^0)H'\exp(-SH^0)ds$$

$$+ \int_0^\beta \exp(SH^0)H'\exp(-SH^0)\int_0^S \exp(tH^0)$$

$$\cdot H'\exp(-tH^0)dtds + \cdots\Big]\Big\} \qquad (2.4.18)$$

在这一展开式中，我们的计算精确到 $1/S$. 上式的第一项是自由自旋波的基态配分函数，记为

$$Z_1 = \mathrm{Tr}\exp(-\beta H^0) = \sum_{n_k=0}^{\infty}\exp\Big(-\beta\sum_k A_k n_k\Big)$$

$$= \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta A_k}} \qquad (2.4.19)$$

第二项中，只有 H' 的对角项部分不为零，其结果是

$$Z_{II} = -\beta \sum_{n_k=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \sum_k A_k n_k\right)$$
$$\cdot \left[-\frac{Jz}{N} \sum_{k_1,k_2}' (1 + \gamma_{1-2} - \gamma_1 - \gamma_2) n_1 n_2 \right.$$
$$+ \frac{Jz}{8SN} \sum_{k_1,k_2} (\gamma_1 + \gamma_2) n_1 n_2$$
$$\left. + \frac{Jz}{4SN^2} \sum_{k_1,k_2,k_3} (\gamma_1 - \gamma_{3-2-1}) n_1 n_2 n_3 + O(1/S^2) \right] \quad (2.4.20)$$

在式(2.4.18)的第三项中，H' 的非对角项有贡献，其结果是

$$Z_{III} = \beta \sum_{n_k=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \sum_k A_k n_k\right) \left[\frac{Jz}{8SN^2} \right.$$
$$\cdot \sum_{k_1,k_2,k_3} \frac{|\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_{1+2-3} - 2\gamma_{1-3} - 2\gamma_{2-3}|^2}{\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \gamma_{1+2-3}}$$
$$\left. \cdot (n_1 n_2 + 2 n_1 n_2 n_3) + O(1/S^2) \right] \quad (2.4.21)$$

在下面对 Z_I, Z_{II}, Z_{III} 的求和中，仅限于讨论简立方晶体。将式(2.4.20)和式(2.4.21)中代表两个自旋波相互作用的 $n_1 n_2$ 项加以合并，经简单运算后得

$$\sum_{n_k=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \sum_k A_k n_k\right) \frac{\beta J}{2N} \sum_{k_1,k_2} (k_{1x}^2 k_{2x}^2 + k_{1y}^2 k_{2y}^2 + k_{1z}^2 k_{2z}^2)$$
$$\cdot \left[1 + \frac{1}{S} \left(\frac{1}{6} + \frac{7}{216} + \cdots \right) \right] n_1 n_2 \quad (2.4.22)$$

式(2.4.20)、式(2.4.21)中的 $n_1 n_2 n_3$ 项表示3个自旋波的相互作用，它给出更高的修正，在此略去。故简立方晶体自旋波系统的巨分配函数可写为

$$Z = \prod_k (1 - e^{-\beta A_k})^{-1} \left[1 + \frac{\beta J}{2N} \sum_{k_1,k_2} (k_{1x}^2 k_{2x}^2 + k_{1y}^2 k_{2y}^2 \right.$$
$$\left. + k_{1z}^2 k_{2z}^2) \cdot \left(1 + \frac{0.2}{S} \right) n_1 n_2 \right] \quad (2.4.23)$$

对于玻色子

$$n_{k1}=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{k1}}-1}=\frac{1}{e^{\beta A_{k1}}-1},\quad n_{k2}=\frac{1}{e^{\beta A_{k2}}-1} \tag{2.4.24}$$

因而有

$$Z=\prod_{k}(1-e^{-A_k/k_BT})^{-1}\left[1+\frac{J}{2Nk_BT}\sum_{k_1,k_2}(k_{1x}^2k_{2x}^2+k_{1y}^2k_{2y}^2+k_{1z}^2k_{2z}^2)\cdot\left(1+\frac{0.2}{S}\right)\cdot(e^{A_{k1}/k_BT}-1)^{-1}(e^{A_{k2}/k_BT}-1)^{-1}\right] \tag{2.4.25}$$

将此式代入下式

$$M=k_BT\frac{\partial}{\partial H}\ln Z \tag{2.4.26}$$

得系统的磁化强度

$$M=Ng\mu_B\left[S-\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{k_BT}{8\pi JS}\right)^{3/2}-\frac{3\pi}{4}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)\left(\frac{k_BT}{8\pi JS}\right)^{5/2}-\frac{33\pi^2}{32}\zeta\left(\frac{7}{2}\right)\left(\frac{k_BT}{8\pi JS}\right)^{7/2}-\frac{3\pi}{2S}\left(1+\frac{0.2}{S}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\cdot\zeta\left(\frac{5}{2}\right)\left(\frac{k_BT}{8\pi JS}\right)^{4}\cdots\right] \tag{2.4.27}$$

$\zeta(x)$ 是黎曼函数，其中

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right)=\sum_{n}n^{-\frac{3}{2}}=2.612,\quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right)=1.341$$

$$\zeta\left(\frac{7}{2}\right)=1.127$$

式(2.4.27)中的 $T^{3/2}$ 项对应于布洛赫 $T^{3/2}$ 定律，而 $T^{5/2}$，$T^{7/2}$ 项则来自对于长波近似的修正，它们都对应于自由自旋波．T^4 项对应于戴森的修正，它是由于考虑了自旋波间动力学相互作用的结果．不过这里所得的 T^4 项的数值因子 $\left(1+\frac{0.2}{S}\right)$ 与戴森的结

果 $\left(1+\frac{0.3}{S}\right)$ 略有不同.这种差别可能来自对式(2.4.22)所作的数值近似. 洛利等人[31]用计算机计算了式(2.4.22)以及戴森理论的相应式子,发现两者非常一致,都是 $\left(1+\frac{0.29562}{S}\right)$.

用其他的计算方法,也可以确定 T^4 项的存在. 但是在目前的实验中,只观察到 $T^{3/2}$ 项,对个别材料可以观察到 $T^{5/2}$ 项. 至于 $T^{7/2}$, T^4 等项至今尚未拟合出来.

§2.5 自旋动力学——从自旋波到孤子[32]

本节讨论自旋的动力学问题. 我们知道,当单个原子的自旋振幅 S 变得很大时,其量子性便不明显,因而可以当作一个经典问题处理. 这时,由求解自旋的运动方程,在某些条件下可以得出自旋波;而在另外一些条件下,则可得出关于孤子的概念. 自旋波和孤子可视为自旋运动方程在两种相反的极限情况下的解.

孤子是铁磁体内由于受很高的能量激发使大量自旋倒向所形成的孤立波包. 它可以传播一个相当长的距离或经历一段相当长的时间,甚至在同其他孤子、晶格缺陷相碰撞之后仍能保持其形态恒定不变. 因此可以把它看作一种高能量的准粒子. 对它的研究是本世纪内对一维空间的非线性动力学问题能够严格求解所获得的一项重要物理成就. 本节拟从介绍自旋的运动方程出发,对于自旋波和孤子两种解以及孤子的特征量作一简单讨论.

一、自旋的运动方程

在略去自旋-轨道耦合的情况下,如果不考虑磁偶极作用,自旋系统的哈密顿量可写为

$$\mathscr{H}=-J_{mn}\sum_{m\neq n}\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n-g\mu_B\boldsymbol{H}\sum_n\boldsymbol{S}_n \qquad (2.5.1)$$

而自旋 $\boldsymbol{S}$ 的运动方程则为

$$\frac{\partial \boldsymbol{S}_n}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}[\mathscr{H}, \boldsymbol{S}_n] \tag{2.5.2}$$

将式(2.5.1)代入式(2.5.2)，有

$$\dot{\boldsymbol{S}}_n = -\frac{i}{\hbar}\sum_m J_{mn}[\boldsymbol{S}_m \cdot \boldsymbol{S}_n, \boldsymbol{S}_n] - \frac{i}{\hbar} g\mu_B[\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{S}_n, \boldsymbol{S}_n] \tag{2.5.3}$$

式中 $\dot{\boldsymbol{S}}_n = \frac{\partial \boldsymbol{S}_n}{\partial t}$，而根据互作用角动量的运动方程

$$\frac{1}{i\hbar}[\boldsymbol{S}_m \cdot \boldsymbol{S}_n, \boldsymbol{S}_n] = \boldsymbol{S}_n \times \boldsymbol{S}_m \tag{2.5.4}$$

将上式代入式(2.5.3)并取 $\hbar = 1$，得到

$$\dot{\boldsymbol{S}}_n = \boldsymbol{S}_n \times \left(\sum_m J_{mn}\boldsymbol{S}_m + g\mu_B \boldsymbol{H}\right) \tag{2.5.5}$$

设铁磁晶体为简立方结构，晶格常数为 a，各原子的自旋量子数均为 S. 当 S 很大时，我们把 $\boldsymbol{S}$ 作为一个经典矢量处理. 设

$$\boldsymbol{S}_n = S\boldsymbol{u}_n(\boldsymbol{R}_n) \tag{2.5.6}$$

由于交换作用为近邻作用，如以 $\boldsymbol{\delta}$ 表示近邻原子的位矢差，则有

$$\boldsymbol{u}_n = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n),\ \boldsymbol{u}_m = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{\delta}) \tag{2.5.7}$$

将式(2.5.6)、式(2.5.7)代入式(2.5.5)，有

$$\dot{\boldsymbol{u}}(\boldsymbol{R}_n) = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n) \times \left[JS\sum_\delta \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{\delta}) + \boldsymbol{h}\right] \tag{2.5.8}$$

其中

$$\boldsymbol{h} = g\mu_B \boldsymbol{H}$$

由于 $\boldsymbol{R}_n$ 与 $\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{\delta}$ 相距很近，故 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)$ 与 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{\delta})$ 相差很小，可将 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{\delta})$ 在 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)$ 附近用泰勒级数展开：

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{\delta}) = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n) + \boldsymbol{\delta} \cdot \nabla \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{\delta} \cdot \nabla)^2 \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n) + \cdots \tag{2.5.9}$$

于是式(2.5.8)变为

$$\dot{\boldsymbol{u}}(\boldsymbol{R}_n)=\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)\times\left\{JS\sum_{\delta}\left[\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)+\boldsymbol{\delta}\cdot\nabla\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)\right.\right.$$

$$\left.\left.+\frac{1}{2}(\boldsymbol{\delta}\cdot\nabla)^2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)+\cdots\right]+\boldsymbol{h}\right\}\qquad(2.5.10)$$

其中第一项，显然有 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)\times\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)=0$；第二项 $\sum_{\delta}[\boldsymbol{\delta}\cdot\nabla\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)]$ 由于晶体的对称性也应为零．如上式只保留到级数的二次方项，则有

$$\dot{\boldsymbol{u}}(\boldsymbol{R}_n)=JSa^2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)\times[\nabla^2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R})]+\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}_n)\times\boldsymbol{h}\qquad(2.5.11)$$

其中 a 为晶格常数，如介质中的孤子线度 $\Gamma\gg a$，则可把晶体视为连续介质．这时式 (2.5.11) 成为

$$\dot{\boldsymbol{u}}(\boldsymbol{R})=JSa^2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R})\times\nabla^2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R})+\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R})\times\boldsymbol{h}\qquad(2.5.12)$$

这就是连续介质中经典自旋矢量的运动方程．为求解方便，把它写成分量形式，并设

$$\left.\begin{aligned}u^+&=u_x+iu_y\\u^-&=u_x-iu_y\end{aligned}\right\}\qquad(2.5.13)$$

代入方程式 (2.5.12)，并取 $\boldsymbol{h}$ 沿 z 轴方向，得

$$\left.\begin{aligned}\dot{u}^+&=iJSa^2(u_x\nabla^2u^+-u^+\nabla^2u_x)-iu^+h\\\dot{u}^-&=-iJSa^2(u_x\nabla^2u^--u^-\nabla^2u_x)+iu^-h\\\dot{u}_x&=-i\frac{1}{2}JSa^2(u^-\nabla^2u^+-u^+\nabla^2u^-)\end{aligned}\right\}\qquad(2.5.14)$$

在方程 (2.5.14) 中，如将 u_x 取为常量并记为 p_A，则方程的解为

$$\left.\begin{aligned}u^+&=Ae^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}-\omega t)}\\u^-&=Ae^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}-\omega t)}\end{aligned}\right\}\qquad(2.5.15)$$

其中

$$\left.\begin{aligned}\omega&=JSa^2u_xk^2+h\\A&=\sqrt{1-p_A^2}\end{aligned}\right\}\qquad(2.5.16)$$

可见，$\boldsymbol{u}$ 的解为一等幅平面波，是一非局域形式．这正是我们所熟悉的自旋波．当 $A\to0$ 时，$u_x\to1$，于是

$$\omega(k)=JSa^2k^2+g\mu_BH\qquad(2.5.17)$$

注意到，已取 $\hbar=1$，因而上式即为自旋波的能量．

当 A 为有限值时，由于 $u_z < 1$，因而存在着频率的软化．这符合对非线性磁子相互作用所预期的结果．不过，由于有限振幅的自旋波是磁子的叠加，而自旋波的能量是一个广延量，所以这时它的总能量可能是无限的；同样，它的动量和角动量也可能是无限的．

除上面的解以外，方程 (2.5.14) 还存在着一个局域化的解．它代表一种有限范围的激发．这样一种激发的能量、动量和角动量都是有限的，并且同波前的截面积(二维或三维时)成比例．这种激发就是孤子，其情形如图 2.3 所示．

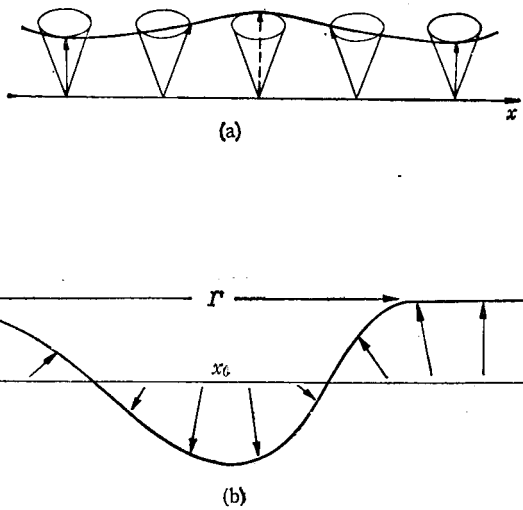


图 2.3 (a) 自旋波 (S_z = 常数)，扩展到 $x = \pm\infty$．(b) 孤子：它是以 $x_0 = vt$ 为中心的运动脉冲，当 $|x - x_0| > \Gamma$ 时，S_x 和 $S_y \to 0$，Γ 为脉冲宽度

为了能够给孤子的能量、动量和角动量一个明确的表达形式，我们研究一维情况．注意到

$$(\boldsymbol{S}_{n+1} - \boldsymbol{S}_n)^2 = (\boldsymbol{S}_{n+1})^2 - 2\boldsymbol{S}_{n+1} \cdot \boldsymbol{S}_n + (\boldsymbol{S}_n)^2$$
$$= 2\boldsymbol{S}^2 - 2\boldsymbol{S}_{n+1} \cdot \boldsymbol{S}_n \qquad (2.5.18)$$

所以式 (2.5.1) 所示的哈密顿量可写成

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2} J \sum_{n=1}^{N} (S_{n+1} - S_n)^2 - h \sum_{n=1}^{N} (S_n^z - S) + E_0 \quad (2.5.19)$$

其中

$$E_0 = -2S^2NJ - hNS \quad (2.5.20)$$

把介质当作一维连续介质，于是式(2.5.19)中的求和可变为积分形式

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2} JS^2 a \int_0^{Na} dx \left[\frac{du(x)}{dx}\right]^2 + (hS/a) \cdot \int_0^{Na} dx[1 - u_z(x)] + E_0 \quad (2.5.21)$$

为计算式(2.5.21)，作如下变换

$$\left.\begin{aligned} u^+ &= e^{iq}\sqrt{1-u_z^2} \\ u^- &= e^{-iq}\sqrt{1-u_z^2} \\ u_z &= p \end{aligned}\right\} \quad (2.5.22)$$

不难看出，p 代表 u_z 的振幅，q 代表 u 在 xy 平面中的幅角. 采用自然单位，即令 $JS^2a = 1$，则激发态的哈密顿量为

$$H = \mathscr{H} - E_0 = \frac{1}{2} \int dx \left[\frac{1}{1-p^2}\left(\frac{dp}{dx}\right)^2 + (1-p^2)\left(\frac{dq}{dx}\right)^2\right] + h' \int dx(1-p) \quad (2.5.23)$$

这里

$$h' = hS/a$$

而式(2.5.14)所表示的运动方程则变为

$$\left.\begin{aligned} -\dot{q}(x,t) &= \frac{1}{1-p^2}\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right) + \frac{p}{(1-p^2)^2}\left(\frac{dp}{dx}\right)^2 + p\left(\frac{dq}{dx}\right)^2 + h' \\ \dot{p}(x,t) &= (1-p^2)\left(\frac{d^2q}{dx^2}\right) - 2p\frac{dp}{dx}\frac{dq}{dx} \\ &= \frac{d}{dx}\left[(1-p^2)\frac{dq}{dx}\right] \end{aligned}\right\} \quad (2.5.24)$$

于是，除激发态的哈密顿量外，我们还可找出两个保守量：一个是激发态的总动量

$$P = \frac{S}{a}\int dx(1-p)\frac{dq}{dx} \tag{2.5.25}$$

另一个是激发态角动量的 z 分量

$$M_z = \frac{S}{a}\int dx(p-1) \tag{2.5.26}$$

由于铁磁体的自旋最大值是它的基态，所以 M_z 为负值.

二、自旋波解和孤波解

前面得出了关于自旋的运动方程 (2.5.24)，并且给出了孤子的哈密顿量、总动量和角动量 z 分量的一般表达形式. 下面我们对自旋的运动方程进行求解，给出产生自旋波和孤子的条件. 并且根据孤波解得出关于孤子的能量、总动量、角动量的具体表达形式.

由于孤子或自旋波是传播的，并且在传播的过程中保持其“位形”恒定不变. 所以在一维情形下，p 和 q 的解应分别具有 $p(x-vt)$ 和 $q(x-vt)$ 的形式特点. 其中 v 代表传播速度，为一可调参数. 于是，式 (2.5.24) 可写为

$$-\dot{q}(x,t) = v\frac{dq}{dx} = \frac{1}{1-p^2}\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right) + \frac{p}{(1-p^2)^2}\left(\frac{dp}{dx}\right)^2 + p\left(\frac{dq}{dx}\right)^2 + h' \tag{2.5.27}$$

$$\dot{p}(x,t) = v\frac{dp}{dx} = \frac{d}{dx}\left[(p^2-1)\frac{dq}{dx}\right] \tag{2.5.28}$$

将式 (2.5.28) 作积分，得

$$\frac{dq}{dx} = v\frac{p_0-p}{1-p^2} \tag{2.5.29}$$

其中 p_0 为积分常量. 将式 (2.5.29) 代入式 (2.5.27)，得到

$$v^2\frac{p_0-p}{1-p^2}=\frac{1}{1-p^2}\frac{d^2p}{dx^2}+\frac{p}{(1-p^2)^2}\left(\frac{dp}{dx}\right)^2$$

$$+pv^2\frac{(p_0-p)^2}{(1-p^2)^2}+h' \tag{2.5.30}$$

这是一个二阶非线性的微分方程. 为对其求解,令

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)^2\equiv F(p) \tag{2.5.31}$$

于是

$$\frac{d^2p}{dx^2}=\frac{1}{2}\frac{dF}{dp} \tag{2.5.32}$$

将式(2.5.31)、式(2.5.32)代入式(2.5.30),得一阶线性微分方程:

$$v^2\frac{p_0-p}{1-p^2}=\frac{1}{1-p^2}\frac{1}{2}\frac{dF}{dp}+\frac{p}{(1-p^2)^2}F(p)$$

$$+pv^2\frac{(p_0-p)^2}{(1-p^2)^2}+h' \tag{2.5.33}$$

由上式求解得到

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)^2=F(x)=2h'p(p^2-1)-v^2(1+p_0^2-2p_0p)$$

$$-p_1(p^2-1) \tag{2.5.34}$$

其中 p_1 为一积分常量. 我们注意到,这个方程相当于一个其质量为 $\frac{1}{2}$、能量为 E 的经典粒子在势阱 $V=E-F$ 中的运动方程,并存在附加条件 $|p|\leqslant 1$. 这样的运动仅限于 F 为正的区域,而由式(2.5.34)知,$F(p)$ 是以 $2h'p^3$ 为渐近行为的三次多项式,并且这一多项式的曲线形状由参数 p_0,p_1 来调节. 当 p_0,p_1 取不同的值时,可得出图 2.4(a),(b),(c)所给出的三种典型图形.

图 2.4(a) 中的曲线在 $p=p_a$ 处有重根,在 $p=p_c$ 处有单根. 由于 $p_c>1$,无物理意义. 只有 $p=p_a$ 的根才满足 $|p|<1$ 的条件,这时它的解近于波幅为 p_a 的自旋波,并由式(2.5.29)可知,$q=k(x-vt)+q_0$. 如 $p_a=0$,则为线性自旋波.

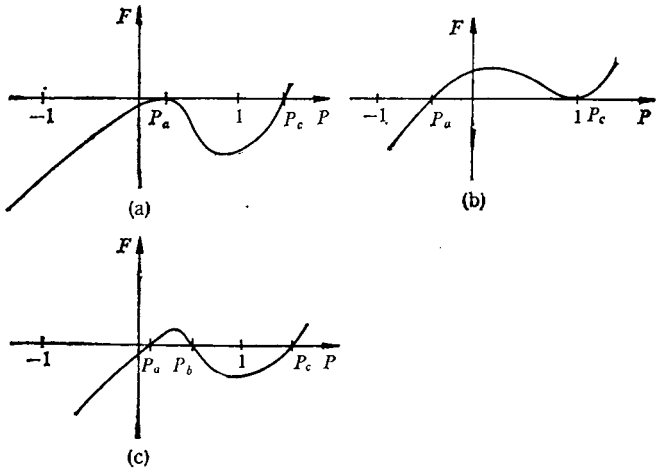


图 2.4 三种典型 $F(p)$ 曲线：(a) 在 p_a 点有重根，在 p_c 点 ($p_c>1$) 有单根，其解为自旋波；(b) 在 p_a 点 ($-1<p_a<1$) 有单根，在 $p=1$ 点有重根，其解为孤子；(c) p 在 p_a 和 p_b 间摆动，其解为列波，当 p_a 接近 p_b 时，具有 (a) 的特点；当 p_b 接近 p_c 时，具有 (b) 的特点

图 2.4(b) 中的曲线在 $p=p_a$ 处 ($-1<p_a<1$) 有单根. 在 $p=p_c$ 处 ($p_c=1$) 有重根. 在 $p_a<p<p_c$ 的取值范围内 $F(p)>0$. 这时它描写一个孤子，该孤子叠加于一个理想的铁磁基态上. 如果适当调节 p_0 和 p_1 的大小，则可使 p_a 在 $-1\leqslant p_a\leqslant 1$ 的范围内变化.

图 2.4(c) 中的曲线有三个根：$p=p_a$，$p=p_b$，$p=p_c$. 其中 $p_c>1$ 无物理意义. 在 $p_a<p<p_b$ 的范围内，$F(p)>0$，这时曲线代表一个列波，即孤子脉冲的周期性重复. 当 p_a 和 p_b 非常接近时，其解为自旋波，属于图 (a)；当 p_b 和 p_c 非常接近，并位于 1 时，则列波中每一个脉冲类似于图 2.4(b) 中的孤子.

因此，我们把孤子和自旋波可视为图 (c) 所示的一般行为的两种相反的极限情况.

三、孤子的特征量

如上所述，形成孤子的条件是 $F(p)$ 曲线必须具有图 2.4(b)

所示的形状. 这就要求:

$$\text{(i)}\ F(p)|_{p=1} = 0 \tag{2.5.35}$$

$$\text{(ii)}\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{p=1} = 0 \tag{2.5.36}$$

把条件(i)代入式(2.5.34),得到

$$p_0 = 1 \tag{2.5.37}$$

把条件(ii)代入式(2.5.34),得到

$$p_1 = v^2 + 2h' \tag{2.5.38}$$

这就确定了方程(2.5.34)中的两个参量: p_0 和 p_1. 为了进一步把式(2.5.34)变为正则形式,作如下的变量变换:

令

$$p = 1 - 2\sin^2\left(\frac{1}{2}\theta\right) \tag{2.5.39}$$

并定义两个新变量:

$$\left.\begin{aligned} y &= (1 - v^2/4h')^{-\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{1}{2}\theta\right) \\ t &= x\left(h' - \frac{1}{2}v^2\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}\right\} \tag{2.5.40}$$

这样,式(2.5.34)便变为

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = y^2(1 - y^2) \tag{2.5.41}$$

这是一正则方程,其解为

$$y = \operatorname{sech} t \tag{2.5.42}$$

再换成原来的变量,有

$$p = 1 - 2\left(1 - \frac{1}{4}v^2/h'\right)\operatorname{sech}^2\left(\frac{x - vt - x_0}{\Gamma}\right) \tag{2.5.43}$$

其中, $\Gamma \equiv \left(h' - \frac{1}{2}v^2\right)^{-\frac{1}{2}}$, 为孤子的脉冲宽度. x_0 为 $t = 0$ 时的孤子脉冲中心,可由初始条件确定. v 为孤子脉冲的移动速度,其范围为 $0 \leqslant |v| \leqslant 2 \times (h')^{\frac{1}{2}}$.

通过类似的代换并对 q 的微分方程进行积分得到

$$q = \phi_0 + \frac{1}{2}v(x - vt - x_0) + \tan^{-1}\left[\left(\frac{4h'}{v^2} - 1\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \tanh\left(\frac{x - vt - x_0}{\Gamma}\right)\right]. \tag{2.5.44}$$

由参量 p 和 q 便可确定形成孤子的自旋运动状态. 而关于孤子的特征量可有如下结果:

(1) 孤子所造成的畸变. 由 $\Gamma = \left(h' - \frac{1}{2}v^2\right)^{-\frac{1}{2}}$ 知,当 $v = 0$ 时,孤子的脉冲宽度 Γ 最小,这时孤子所造成的局部"畸变"也就最大. 反之,当 $v^2 \to 4h'$ 时,脉冲宽度 Γ 无限扩展,孤子造成的畸变则变得无限小. 可见,与孤子有关的畸变同它的传播速度有关.

(2) 孤子的相移. 由式 (2.5.44) 知,孤子的总相移为

$$\Delta q = 2\tan^{-1}\left(\frac{4h'}{v^2} - 1\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.5.45}$$

可见,当 $v = 0$ 时,相移量最大, $\Delta q = \pi$; 而当 $v^2 \to 4h'$ 时,相移量最小, $\Delta q = 0$.

(3) 孤子的能量密度. 由式 (2.5.23) 可得孤子的能量密度为

$$H(x,t) = \frac{4}{\Gamma^2}\operatorname{sech}^2\left(\frac{x - vt - x_0}{\Gamma}\right) \tag{2.5.46}$$

对它进行积分,可得孤子的总能量为

$$\Delta E = 8/\Gamma \tag{2.5.47a}$$

恢复用原来的单位,则

$$\Delta E = 4JS^2a/\Gamma \tag{2.5.47b}$$

可见,它不随时间变化.

(4) 孤子的动量. 由式 (2.5.25) 可得孤子动量为

$$P = \frac{4S}{a}\sin^{-1}\left(1 - \frac{v^2}{4h'}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.5.48}$$

(5) 孤子角动量的 z 分量. 由式 (2.5.26) 可得孤子角动量的 z 分量为

$$M_z = -4S/h\Gamma a \tag{2.5.49}$$

把式(2.5.47)、式(2.5.48)及式(2.5.49)相结合，得

$$\Delta E = \frac{16JS^3}{|M_z|}\sin^2(Pa/4S) \tag{2.5.50}$$

对于 $S=\frac{1}{2}$ 的双磁子束缚态，$|M_z|=2$，由上式得到

$$\Delta E = J\sin^2\left(\frac{Pa}{2}\right) \tag{2.5.51}$$

与量子力学计算结果相同；并且我们还可看出，当3个、4个或更多的磁子结合为束缚的孤子状态时，有助于降低能量。

中村（K. Nakamura）等人[33]于1974年首先得出了孤波解。接着，拉卡什曼纳（M. Lakshmanan）等人[34]于1976年得到同样的解。乔恩（J. Tjon）和赖特（J. Wright）[35]于1977年研究了两个孤子的碰撞过程，验证了孤子碰撞后的稳定性。

在二维和三维系统中，虽然并不存在排除孤子存在的理由，但由于其能量太大，以致不能被包括在元激发中，而这种元激发是在低温状态下所自然存在的。

参 考 文 献

[1] S. V. Vonsovskii, Magnetism, Translated from Russian by Ron Hartin, John Wiley & Sons, New York, Toronto, 1974, 561.

[2] S. V. Vonsovskii, Zhurn. EKSP. Teor. Fiz., 1948, **18**, 219.

[3] L. D. Landau and E. M. Lifshits, The Theory of Elasticity, Nauka, Moscow, 1965.

[4] F. Bloch, Z. Phys., 1932, **74**, 295.

[5] J. C. Slater, Phys. Rev., 1930, **35**, 509.

[6] F. Keffer, H. Kaplan and Y. Yafet, Am. J. Phys., 1953, **21**, 250.

[7] C. Kittel, Nuovo Cim. Suppl., 1957, **6**(3), 895.

[8] E. A. Turov, Physical Properties of Magnetically Ordered Crystals, USSR Academy of Sciences, Moscow, 1963.

[9] S. V. Tyablikov, Methods of the Quantum Theory of Magnetism, Nauka, Moscow, 1965.

[10] D. C. Mattis, The Theory of Magnetism I, Springer-Verlag, 1981.

[11] A. I. Akhiezer, V. G. Bar'yakhtar and S. V. Peletminskii, Spin Waves,

Nauka, Moscow, 1967.
[12] J. Van Kranendonk and J. H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys., 1958, **30**, 1.
[13] A. I. Akhiezer, V. G. Bar'yakhtar and M. I. Kaganov, Usp. Fiz. Nauk 1960, **71**, 533.
[14] A. I. Akhiezer, V. G. Bar'yakhtar and M. I. Kaganov, Usp. Fiz. Nauk. 1960, **72**, 3.
[15] S. Szczeniowski, J. Morkowski and J. Szaniecki, Phys. Stat. Sol., 1963, **3**, 537.
[16] F. Keffer, Handbuch der Physik, **18**, Pt 2, Springer, Berlin, 1966.
[17] F. Bloch, Z. Physik, 1930, **61**, 206.
[18] M. Fallot, Ann. de Phys., 1938, **6**, 305.
[19] E. I. Kondorskii and L. N. Fedotov, Izv. Akad. Nouk SSSR (Ser. Fiz.), 1952, **16**, 432.
[20] S. Foner and E. D. Thompson, J. App. Phys., 1959, **30**, 2295.
[21] A. C. Gossard, V. Jaccarino and J. P. Remeika, Phys. Rev. Letters, 1961, **7**, 122.
[22] T. Holstein and H. Primakoff, Phys. Rev., 1940, **58**, 1098.
[23] H. Polley, Ann. d. Physik, 1939, **36**, 625.
[24] A. R. Kaufmann, Phys. Rev., 1939, **55**, 1142.
[25] E. Czerlinsky, Ann. d. Physik, 1932, **13**, 89.
[26] M. H. Cohen and F. Keffer, Phys. Rev., 1955, **99**, 1128.
[27] F. T. Dyson, Phys. Rev., 1956, **102**, 1217, 1230.
[28] T. Oguchi, Phys. Rev., 1960, **117**, 117.
[29] Y. L. Wang and H. B. Callen, Phys. Rev., 1966, **148**, 433.
[30] M. L. Goldberger and E. N. Adams, II, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 240.
[31] P. D. Loly and S. Doniach, Phys. Rev., 1966, **144**, 319.
[32] D. C. Mattis, The Theory of Magnetism I, Springer-Verlag, 1981, **198**.
[33] K. Nakamura, T. Sasada, Phys. Lett., 1974, **A48**, 321.
[34] M. Lakshmanan, T. Ruijgrok, C. Thompson, Physica, 1976, **A84**, 577.
[35] J. Tjon, J. Wright, Phys. Rev., 1977, **B15**, 3470.

第三章　计算自发磁化的若干近似方法

铁磁体的海森伯交换作用模型是一个多体模型，用它计算铁磁体的自发磁化强度须采用近似方法．上一章所介绍的自旋波方法就是其中的一种方法，不过它仅适用低温情况．现在我们再介绍几种常用的方法，其中分子场近似方法和格林函数方法可用于较宽的温度范围，而高温展开近似方法则适用于高温区域．

§3.1　分子场近似方法

分子场近似又叫平均场近似，是外斯首先引用的[1]．这是一种计算铁磁体和反铁磁体在不同温度下一系列热力学性质的简单而有效的方法．下面我们分别介绍它在铁磁体和反铁磁体两种情形下的应用．

一、铁磁体的分子场近似

设有一铁磁系统，每个原子对磁性有贡献的自旋角动量为 S，原子间的交换相互作用采用局域的海森伯模型，沿 z 轴方向加外磁场 H，这样一个系统在略去自旋-轨道相互作用的情况下，与自旋有关的哈密顿量为

$$\mathscr{H} = -2J \sum_{\substack{i<j \\ (\text{近邻})}} (\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j) - Hg\mu_B \sum_i S_i^z \qquad (3.1.1)$$

其中 J 为交换积分，对铁磁体 $J>0$；$\boldsymbol{S}_i$ 是第 i 个原子的自旋算符，g 为朗德因数，μ_B 为玻尔磁子，$\sum_{\substack{i<j \\ (\text{近邻})}}$ 代表对所有的近邻原子对求和，$\sum_i$ 代表对所有的原子求和．电子的自旋角动量应与磁矩

反平行，但为叙述方便起见，假设它们是同向的，故上式第二项前仍取负号．这相当于磁场沿$-z$ 轴方向，对计算结果无影响．

从式(3.1.1)中取出只与第 i 个原子的自旋有关的量

$$\mathscr{H}_i = -2J\sum_j (\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j) - Hg\mu_B S_i^z \tag{3.1.2}$$

式中 $\sum_j$ 代表对第 i 个原子的所有最近邻求和，显然

$$\mathscr{H} = \sum_i \mathscr{H}_i \tag{3.1.3}$$

式 (3.1.2) 中的第一项仍然是个多体问题，可以用近似方法计算，即．如果以 $\boldsymbol{S}_j$ 的统计平均值 $\langle \boldsymbol{S}_j \rangle$ 来代替 $\boldsymbol{S}_j$，则式(3.1.2)中的第一项便成为一个单体问题．这就是分子场方法所采取的近似．

考虑到铁磁晶体关于 z 轴的旋转对称性，

$$\langle S_j^x \rangle = \langle S_j^y \rangle = 0 \tag{3.1.4}$$

$$\langle S_j^z \rangle = \langle S_{j0}^z \rangle + \langle \delta S_j^z \rangle \tag{3.1.5}$$

其中 $\langle S_{j0}^z \rangle$ 表示外磁场为零时，由于交换作用而产生的第 i 个原子近邻 S_j^z 的统计平均值．第二项 $\langle \delta S_j^z \rangle$ 表示由于外磁场的存在而引起的 S_j^z 的统计平均值增量．由于 $\langle S_{j0}^z \rangle$ 和 $\langle \delta S_j^z \rangle$ 对所有原子都相同，故可略去下标 j．于是可得分子场近似下的哈密顿量为

$$\begin{aligned}\mathscr{H}_i &= -2Jz(\langle S^z \rangle + \langle \delta S^z \rangle)S_i^z - Hg\mu_B S_i^z \\ &= -g\mu_B\left(\frac{2Jz\langle S^z \rangle}{g\mu_B} + \frac{2Jz\langle \delta S^z \rangle}{g\mu_B} + H\right)S_i^z\end{aligned} \tag{3.1.6}$$

其中 z 为原子 i 的最近邻原子数．引入符号

$$H_m = \frac{2Jz\langle S^z \rangle}{g\mu_B} \tag{3.1.7}$$

$$\delta H_m = \frac{2Jz\langle \delta S^z \rangle}{g\mu_B} \tag{3.1.8}$$

则式(3.1.6)变为

$$\mathscr{H}_i = -g\mu_B(H_m + \delta H_m + H)S_i^z \tag{3.1.9}$$

由(3.1.9)式可见,$(H_m + \delta H_m)$ 相当于一个等效磁场. 因此,所谓“分子场近似”实际上是把电子间的交换作用等效为一个磁场,这一等效场叫分子场. 其中 H_m 代表外磁场为零时单纯交换作用的等效场,而 δH_m 则代表由于外磁场的存在所引起的分子场增量,它实际上是外磁场与交换作用之间的一种交互效应.

用分子场近似来计算铁磁体的磁性即相当于用分子场近似哈密顿量来计算 S_i^z 的统计平均值. 根据量子统计

$$\langle S^z\rangle + \langle \delta S^z\rangle = \frac{\mathrm{Tr} S_i^z e^{-\mathscr{H}_i/k_BT}}{\mathrm{Tr} e^{-\mathscr{H}_i/k_BT}} \tag{3.1.10}$$

而 $\mathscr{H}_i$ 由式(3.1.9)给出.

运用如下两个求和公式

$$\sum_{m=-S}^{S} e^{am} = \frac{\sinh\left[\left(S+\frac{1}{2}\right)a\right]}{\sinh\left(\frac{1}{2}a\right)} \tag{3.1.11}$$

$$\begin{aligned}\sum_{m=-S}^{S} m e^{am} &= \frac{\partial}{\partial a}\left[\sum_{m=-S}^{S} e^{am}\right] \\ &= \left\{\left(S+\frac{1}{2}\right)\cosh\left[\left(S+\frac{1}{2}\right)a\right]\sinh\left(\frac{1}{2}a\right)\right. \\ &\quad -\frac{1}{2}\sinh\left[\left(S+\frac{1}{2}\right)a\right] \\ &\quad \left.\cdot\cosh\left(\frac{1}{2}a\right)\right\}\Big/\sinh^2\left(\frac{1}{2}a\right)\end{aligned} \tag{3.1.12}$$

不难求出

$$\begin{aligned}\langle S^z\rangle + \langle \delta S^z\rangle = SB_S\{&[2JzS(\langle S^z\rangle + \langle \delta S^z\rangle) \\ &+ Hg\mu_B S]/k_BT\}\end{aligned} \tag{3.1.13}$$

其中

$$\begin{aligned}B_S(x) = &\frac{2S+1}{2S}\coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) \\ &-\frac{1}{2S}\coth\left(\frac{1}{2S}x\right)\end{aligned} \tag{3.1.14}$$

为布里渊（L. Brillouin)函数．下面应用式(3.1.13)与式(3.1.14)计算与铁磁性有关的量:

(一) 自发磁化

当外磁场$H=0$时,式(3.1.13)变为

$$\langle S^z\rangle = SB_S(x) \tag{3.1.15a}$$

$$x = \frac{2JzS\langle S^z\rangle}{k_BT} \tag{3.1.15b}$$

式(3.1.15)所表示的联立方程可用图解法求解．如图 3.1 所示，图中横坐标为 x,纵坐标为用 S 约化的$\langle S^z\rangle$.曲线 1 表示式(3.1.15a)中的布里渊函数,直线 2 和 3 表示式 (3.1.15b) 中 $\langle S^z\rangle/S$ 同 x 的线性关系.直线 2 与曲线 1 交于 O,Q 两点,它们都满足式(3.1.15)所示的联立方程．但O点所代表的状态,自由能为极大值,因而是不稳定的;Q点所代表的状态，自由能为极小值,是稳定的．由稳定状态所得的$\langle S^z\rangle$ 可求出铁磁体的自发磁化强度 M_s.

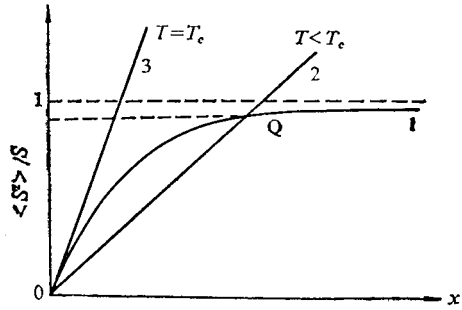


图 3.1 $\langle S^z\rangle$ 的图解法．曲线 1 代表布里渊函数;直线 2 和 3 代表 $\frac{\langle S^z\rangle}{S}=\frac{k_BT}{2zJS^2}$ x的线性关系

由上面计算的自发磁化强度随温度的变化关系示于图 3.2.图中纵坐标为 M_s/M_0，横坐标为约化温度 T/T_c．为了进行比较，图中还画出了 Fe,Co,Ni 的实验结果[2]．由图可见,在高温区,理

论曲线和实验结果符合较好.

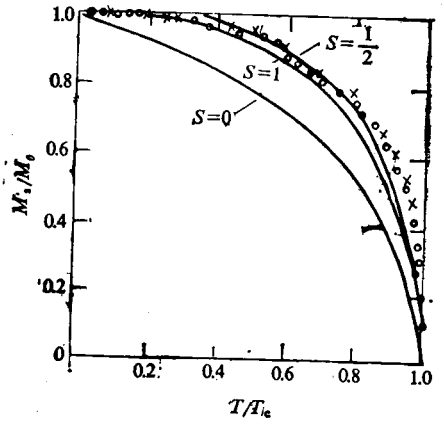


图 3.2 自发磁化强度随温度变化的理论和实验曲线.
○为 Co 和 Ni 的实验结果; ×为 Fe 的实验结果;
曲线为理论计算结果

(1) 高温范围

在高温下,$x \ll 1$,可将 $B_S(x)$ 函数展为

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S}x - \frac{[S^2+(S+1)^2](S+1)}{90S^3}x^3 + O(x^5) \tag{3.1.16}$$

取前两项代入式(3.1.15),得

$$\langle S^z\rangle^3 = \frac{45(k_BT/2Jz)^2}{zS(S+1)[S^2+(S+1)^2]} \cdot \left[\frac{2}{3}zS(S+1) - \frac{k_BT}{J}\right]\langle S^z\rangle \tag{3.1.17}$$

显然,当

$$T = T_c = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B} \tag{3.1.18}$$

时,$\langle S^z\rangle^3 = 0$. 可见 T_c 为自发磁化开始消失的温度,即居里温度,居里温度还可由图 3.1 求出,因为在这一温度下,曲线 1 和直

线 3 在 $x=0$ 处相切. 由式(3.4.15b)及式(3.4.16)求出在该点的斜率得到

$$\frac{k_B T_c}{2zJS^2}=\frac{S+1}{3S} \tag{3.1.19}$$

由此可得到与式(3.1.18)相同的结果.

当 $T\lesssim T_c$ 时,由式(3.1.17)得到

$$\langle S^z\rangle=\sqrt{\frac{10}{3}}\cdot\frac{S(S+1)}{[S^2+(S+1)^2]^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{T_c-T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.1.20}$$

式(3.1.20)给出了当温度接近居里点时自发磁化随温度的变化关系. 式中的指数一般用 β 来表示,它是描写临界现象的一个指数. 较准确的理论计算和实验结果表明,$\beta=\frac{1}{3}$. 这里得出 $\beta=\frac{1}{2}$的结果是由于分子场近似完全没有考虑近程有序所造成的.

(2) 0K 附近的低温范围

在低温区,当 $T\gtrsim 0$ K 时,由于 $x\gg 1$, 因此可将 $B_S(x)$ 展为

$$B_S(x)=1-\frac{1}{S}e^{-x/S}+\cdots \tag{3.1.21}$$

由此得到

$$\langle S^z\rangle=S-e^{-2zJS/k_BT}+\cdots \tag{3.1.22}$$

而按自旋波理论,应有

$$\langle S^z\rangle=S(1-aT^{3/2}) \tag{3.1.23}$$

同自旋波理论结果相比, 分子场所得的 $\langle S^z\rangle$ 随温度的变化要慢一些.

(二) 外磁场不为零时的磁化强度和磁化率

当存在外磁场时,由式(3.1.13)得到

$$\begin{aligned}\langle S^z\rangle+\langle\delta S^z\rangle&=SB_S(x)\\ x&=[2zJS(\langle S^z\rangle+\langle\delta S^z\rangle)+Hg\mu_B S]/k_BT\end{aligned} \tag{3.1.24}$$

上式所表示的联立方程同样可由图解法求解. 图 3.3 给出了在一

定H和T下的$\langle S^z\rangle+\langle\delta S^z\rangle$的大小。

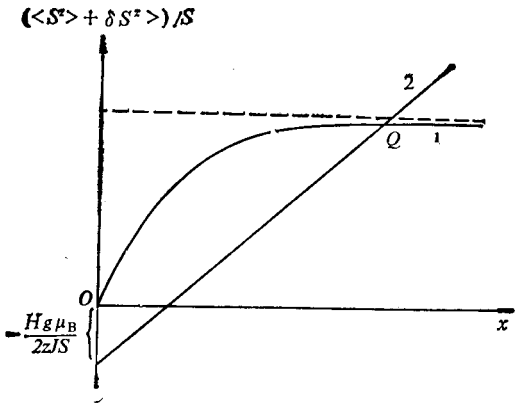


图 3.3 磁场为 H、温度为T时的 $(\langle S^z\rangle+\langle\delta S^z\rangle)/S$ 图解值

由式(3.1.24)还可以计算起始磁化率

$$\chi=\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0}=Ng\mu_B\left(\frac{\partial\langle S^z\rangle}{\partial H}+\frac{\partial\langle\delta S^z\rangle}{\partial H}\right)_{H=0} \tag{3.1.25}$$

其中

$$\frac{\partial\langle S^z\rangle}{\partial H}=0$$

而当H较小因而$\langle\delta S^z\rangle$较小时，由式(3.1.13)得到

$$\langle\delta S^z\rangle=S\frac{\partial B_S(x)}{\partial x}\left(\frac{g\mu_B S}{k_BT}H+\frac{2zJS}{k_BT}\langle\delta S^z\rangle\right) \tag{3.1.26}$$

其中

$$x=\frac{2zJS\langle S^z\rangle}{k_BT}$$

由此可求出铁磁体的起始磁化率为

$$\chi=\frac{N(g\mu_B)^2S^2B'_S(2zJS\langle S^z\rangle/k_BT)}{k_BT-2zJS^2B'_S(2zJS\langle S^z\rangle/k_BT)} \tag{3.1.27}$$

(1) 当 $T>T_c$ 时，$\langle S^z\rangle=0$，由式(3.1.16)得到

$$B'_S(0) = \frac{S+1}{3S} \tag{3.1.28}$$

把它代入式(3.1.27)，得

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \tag{3.1.29}$$

其中

$$C = \frac{N(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B} \tag{3.1.30}$$

$$\theta = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B} \tag{3.1.31}$$

式(3.1.29)称为居里-外斯定律，C为居里常数，θ为顺磁居里温度．将式(3.1.31)同式(3.1.18)相比较，可知在分子场近似下，$\theta = T_c$。

(2) 当 $T \lesssim T_c$ 时，可将式(3.1.27)中的 $B'_S(x)$ 展为

$$B'_S(x) = \frac{S+1}{3S} - \frac{3[S^2+(S+1)^2](S+1)}{90S^3}x^2 \tag{3.1.32}$$

利用式(3.1.20)可得

$$\chi = \frac{C}{\alpha(\theta - T)} \tag{3.1.33}$$

其中 C，θ 分别由式(3.1.30)、式(3.1.31)给出．式(3.1.33)给出了 $T \lesssim T_c$ 时磁化率同温度的关系．这一关系通常记为 $\chi \propto (T_c - T)^{-\gamma}$．其中 γ 也是描述临界现象的一个指数．精确的理论计算和实验结果表明，$\gamma = \frac{4}{3}$．我们这里所得的结果再一次表明分子场近似的不足．

(三) 与自发磁化相关的比热

下面讨论在分子场近似下与自发磁化相关的比热．设外磁场 $H = 0$，第 i 个原子同近邻原子的交换作用等效为

$$E_i = -g\mu_B S_i^z H_m \tag{3.1.34}$$

其中

$$H_m = \frac{2Jz\langle S^z\rangle}{g\mu_B}$$

由N个原子组成的系统，内能为

$$u = \frac{1}{2}N\langle E_i\rangle = -NzJ\langle S_i^z\rangle^2 \tag{3.1.35}$$

由此可求出系统的定容比热为

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = -NzJ\frac{\partial(\langle S^z\rangle^2)}{\partial T} \tag{3.1.36}$$

(1) 当 $T \gtrsim 0$ K 时，利用近似式 (3.1.22) 可将式 (3.1.36) 化为

$$c_v = 4Nk_B\left(\frac{zJS}{k_BT}\right)^2 e^{-2zJS/k_BT} \tag{3.1.37}$$

由上式可见，当 $T = 0$ K 时，$c_v = 0$.

(2) 当 $T \lesssim T_c$ 时，利用近似表达式 (3.1.20) 可以得到

$$c_v = 5Nk_B\frac{S(S+1)}{S^2+(S+1)^2} \tag{3.1.38}$$

(3) 当 $T \gtrsim T_c$ 时，$\langle S^z\rangle = 0$，因此

$$c_v = 0 \tag{3.1.39}$$

比较式 (3.1.38) 与式 (3.1.39) 可知，在 $T = T_c$ 处存在着 c_v 的突变：

$$\Delta c_v = 5Nk_B\frac{S(S+1)}{S^2+(S+1)^2} \tag{3.1.40}$$

这表明，铁磁体在居里点的相变是二级相变.

上述理论结果已为实验所证明.

二、反铁磁体的分子场近似[3,4]

现在讨论反铁磁体的分子场近似. 取奈耳[5]关于反铁磁体的两套次晶格模型，即认为组成反铁磁晶体的两种次晶格 A，B 是互相穿插的，一种次晶格的离子完全被另一种次晶格的离子所包围.

所以当我们只考虑最近邻离子间的交换作用时，对 A,B 两种次晶格可分别写出哈密量为

$$\mathscr{H}^{(A)} = -2J \sum_{l_A, m_B} (\boldsymbol{S}_{l_A} \cdot \boldsymbol{S}_{m_B}) - \boldsymbol{H} g \mu_B \cdot \sum_{l_A} \boldsymbol{S}_{l_A} \quad (3.1.41)$$

$$\mathscr{H}^{(B)} = -2J \sum_{m_B, l_A} (\boldsymbol{S}_{m_B} \cdot \boldsymbol{S}_{l_A}) - \boldsymbol{H} g \mu_B \cdot \sum_{m_B} \boldsymbol{S}_{m_B} \quad (3.1.42)$$

采用分子场近似.以 $\boldsymbol{S}_{m_B}$ 的统计平均值代替式 (3.1.41) 中的 $\boldsymbol{S}_{m_B}$; 以 $\boldsymbol{S}_{l_A}$ 的统计平均值代替式 (3.1.42) 中的 $\boldsymbol{S}_{l_A}$. 设外磁场 $\boldsymbol{H}$ 沿 z 轴方向，并注意到对反铁磁体 $J<0$，通过同铁磁体的分子场方法完全类似的计算，可得A晶格的第 l 个原子在分子场近似下的哈密顿量为

$$\mathscr{H}_l^{(A)} = [2z|J|(\langle S_B^z \rangle + \langle \delta S_B^z \rangle) - g\mu_B H] S_l^z \quad (3.1.43)$$

B 晶格的第 m 个原子在分子场近似下的哈密顿量为

$$\mathscr{H}_m^{(B)} = [2z|J|(\langle S_A^z \rangle + \langle \delta S_A^z \rangle) - g\mu_B H] S_m^z \quad (3.1.44)$$

其中 z 为最近邻原子数. 由统计力学可求得 S_l^z 和 S_m^z 的统计平均值分别为:

$$\langle S_l^z \rangle = \langle S_A^z \rangle + \langle \delta S_A^z \rangle = \frac{\mathrm{Tr} S_l^z e^{-\mathscr{H}_l^{(A)}/k_B T}}{\mathrm{Tr} e^{-\mathscr{H}_l^{(A)}/k_B T}} \quad (3.1.45)$$

$$\langle S_m^z \rangle = \langle S_B^z \rangle + \langle \delta S_B^z \rangle = \frac{\mathrm{Tr} S_m^z e^{-\mathscr{H}_m^{(B)}/k_B T}}{\mathrm{Tr} e^{-\mathscr{H}_m^{(B)}/k_B T}} \quad (3.1.46)$$

利用关系式 (3.1.11) 和 (3.1.12) 容易求得

$$\langle S_A^z \rangle + \langle \delta S_A^z \rangle = S B_S[-(2z|J|S\langle S_B^z \rangle + 2z|J| \cdot S\langle \delta S_B^z \rangle - g\mu_B SH)/k_B T] \quad (3.1.47)$$

$$\langle S_B^z \rangle + \langle \delta S_B^z \rangle = S B_S[-(2z|J|S\langle S_A^z \rangle + 2z|J| \cdot S\langle \delta S_A^z \rangle - g\mu_B SH)/k_B T] \quad (3.1.48)$$

其中 $B_S(x)$ 为布里渊函数，$S = S_A = S_B$，当 H 很小，因而 $\langle \delta S_A^z \rangle$ 和 $\langle \delta S_B^z \rangle$ 很小时，由式 (3.1.47) 可得

$$\langle S_A^z \rangle = S B_S(-2z|J|S\langle S_B^z \rangle / k_B T) \quad (3.1.49)$$

$$\langle \delta S_A^z \rangle = B'_S(-2z|J|S\langle S_B^z \rangle / k_B T) \cdot (-2z|J|S^2$$

$$\cdot\langle\delta S_B^z\rangle + g\mu_B S^2 H)/k_B T \tag{3.1.50}$$

同样由式(3.1.48)可得

$$\langle S_B^z\rangle = SB_S(-2z|J|S\langle S_A^z\rangle/k_B T) \tag{3.1.51}$$

$$\langle\delta S_B^z\rangle = B'_S(-2z|J|S\langle S_A^z\rangle/k_B T)(-2z|J|S^2\langle\delta S_A^z\rangle + g\mu_B S^2 H)/k_B T \tag{3.1.52}$$

利用 $B_S(x)$ 的奇函数性质，由式(3.1.49)和式(3.1.51)可解得

$$\langle S_A^z\rangle = -\langle S_B^z\rangle \equiv \langle S^z\rangle \tag{3.1.53}$$

它表示A晶格和B晶格具有大小相等、方向相反的自发磁化. 将式(3.1.53)代入式(3.1.49)或式(3.1.51)，得

$$\langle S^z\rangle = SB_S(2z|J|S\langle S^z\rangle/k_B T) \tag{3.1.54}$$

可见，与铁磁体的分子场结果完全相同.因此，对于反铁磁体来讲，各个次晶格的自发磁化强度随温度的变化与铁磁晶体相同. 利用求铁磁晶体居里温度的方法，同样可求出次晶格自发磁化消失的温度，即奈耳温度为

$$T_N = \frac{2z|J|S(S+1)}{3k_B} \tag{3.1.55}$$

还可以利用 $B'_S(x)$ 的偶函数性质计算反铁磁体的磁化率.由式(3.1.50)和式(3.1.52)可求得

$$\langle\delta S_A^z\rangle = \langle S_B^z\rangle \equiv \langle\delta S^z\rangle \tag{3.1.56}$$

将式(3.1.56)代入式(3.1.50)或式(3.1.52)，得

$$\langle\delta S^z\rangle = B'_S(2z|J|S\langle S^z\rangle/k_B T)\cdot(-2z|J|S^2 \cdot\langle\delta S^z\rangle + g\mu_B S^2 H)/k_B T \tag{3.1.57}$$

由此可得沿磁场方向的磁化率为

$$\chi = \frac{Ng\mu_B\langle\delta S^z\rangle}{H} = \frac{N(g\mu_B)^2 S^2 B'_S(2z|J|S\langle S^z\rangle/k_B T)}{k_B T + 2z|J|S^2 B'_S(2z|J|S\langle S^z\rangle/k_B T)} \tag{3.1.58}$$

当 $T\to 0$ K 时，由于 $B'_S(2z|J|S\langle S^z\rangle/k_B T)$ 很快趋向于零，故 $\chi(T\to 0\text{ K})\sim 0$.

另一方面，当 $T\geqslant T_N$ 时，$\langle S^z\rangle = 0$，由式(3.1.16)可知，

$B'_S(0)=\frac{S+1}{3S}$，将它代入式(3.1.58)，得

$$\chi=\frac{N(g\mu_B)^2S(S+1)/3k_B}{T+\theta} \tag{3.1.59}$$

此乃反铁磁体的居里-外斯定律．其中

$$\theta=\frac{2z|J|S(S+1)}{3k_B}=T_N \tag{3.1.60}$$

此外，对反铁磁体同样可以计算在奈耳点的比热反常，兹不详述．

综上所述，分子场近似在计算铁磁体、反铁磁体的基本磁性方面取得了一定的成功．它予言了自发磁化的存在，给出了自发磁化随温度的变化关系，导了居里温度和奈耳温度，得出了高温磁化率，指出了定容比热在居里点的不连续性．以上结果都得到了实验证实．这表明分子场方法作为海森伯交换作用模型的一种简单近似是相当有效的．

但是，如果把分子场近似所得的结果同实验进行仔细的比较，便会发现两者存在着一些差异．例如，根据自旋波理论，在 0 K 附近 $\langle S^z\rangle=S(1-aT^{3/2})$，且与实验符合很好；而按分子场近似，$\langle S^z\rangle=S-e^{-2z|J|S/k_BT}$，$\langle S^z\rangle$ 随 T 的变化要慢得多．又如，当 $T\lesssim T_c$ 时，较精确的实验表明 $\langle S^z\rangle\propto(T_c-T)^{1/3}$；而按分子场近似得到，$\langle S^z\rangle\propto(T_c-T)^{\frac{1}{2}}$，两者也不符合．再如，当 $T\lesssim T_c$ 时，实验测得 $\chi\propto(T_c-T)^{-4/3}$；而按分子场近似，$\chi\propto(T_c-T)^{-1}$．还有，当 $T\gtrsim T_c$ 时，实验测得的 c_v 并不为零而有一尾巴；但按分子场计算结果 $c_v=0$，其结果也不一样．另外，根据实验测量，$T_c\neq\theta$，一般 θ 较 T_c 高；而按分子场近似，$\theta=T_c$（对于反铁磁体，$\theta=T_N$）．诸如此类的差异表明，分子场近似还只是一种较粗略的近似，对于低温和相变点附近的温区近似程度较差．

§3.2 分子场近似方法的改进

分子场近似实际是对海森伯模型所作的平均场近似．这样它

就失去了 $S_i \cdot S_j$ 类型相互作用的某些特点. 为了弥补这一缺陷，小口[6] 在计算海森伯交换作用时把第 i 个原子与一个近邻原子的交换作用取作 $(-2JS_i \cdot S_j)$，而把第 i 个原子同另外近邻原子的交换作用等效为分子场. 这样，他既避免了计算多体交换作用的困难，又保留了交换作用的形式特点，因而对于分子场近似是一种改进. 下面介绍小口近似方法.

设有 N 个原子组成的自旋系统，每个原子的自旋大小相同，记为 S. 取海森伯交换作用模型，将其中一对近邻原子的交换作用按 $(-2JS_i \cdot S_j)$ 形式计算，而将原子 i 和原子 j 同其他近邻原子的交换作用等效为分子场. 如沿 z 轴方向加一外磁场 H，则与原子 i 和原子 j 有关的哈密顿量可写为

$$\mathscr{H}_{11} = -2JS_i \cdot S_j - g\mu_B(S_i^z + S_j^z)\cdot(H + H_m + \delta H_m) \quad (3.2.1)$$

这是一个二体作用哈密顿量. 其中，

$$H_m = \frac{2(z-1)J\langle S^z\rangle}{g\mu_B} \quad (3.2.2)$$

为原子 i 或原子 j 同 $(z-1)$ 个近邻原子的交换作用等效分子场；

$$\delta H_m = \frac{2(z-1)J\langle \delta S^z\rangle}{g\mu_B} \quad (3.2.3)$$

为外磁场所引起的分子场增量.

由于 $S_i \cdot S_j = \frac{1}{2}[(S_i + S_j)^2 - S_i^2 - S_j^2]$，因而算符 $S_i \cdot S_j$ 同 $(S_i^z + S_j^z)$ 可以对易，它们有共同的本征函数，可以一起计算本征值.

设
$$S' = S_i + S_j \quad (3.2.4)$$

则 $(S')^2$ 的本征值为 $S'(S'+1)$，其中 $S' = 0,1,2,\cdots,2S$. 注意到 $(S_i^z + S_j^z)$ 是 $(S_i + S_j)$ 的 z 分量，其本征值应为 $M' = -S', -S'+1, -S'+2, \cdots S'$. 而 $2S_i \cdot S_j$ 的本征值显然应为 $S'(S'+1) - 2S(S+1)$. 由此可以得出 $\mathscr{H}_{11}$ 的本征值为

$$E_{11} = J[2S(S+1) - S'(S'+1)] - g\mu_B M'(H + H_m + \delta H_m) \quad (3.2.5)$$

根据量子统计方法，S^z 的统计平均值应为

$$\langle S^z\rangle + \langle \delta S^z\rangle = \frac{\mathrm{Tr}\left[\frac{1}{2}(S_i^z + S_j^z)e^{-E_{\mathrm{II}}/k_{\mathrm{B}}T}\right]}{\mathrm{Tr}\,e^{-E_{\mathrm{II}}/k_{\mathrm{B}}T}} \tag{3.2.6}$$

由式 (3.2.5) 和式 (3.2.6) 可以计算铁磁体的一系列性质.

1. 自发磁化. 设外磁场 $H=0$，并为简单起见，只讨论 $S=\frac{1}{2}$ 的情况. 这时 E_{II} 应为

$$E_{\mathrm{II}} = J\left[\frac{3}{2} - S'(S'+1)\right] - M' g\mu_{\mathrm{B}}H_m \tag{3.2.7}$$

而 S' 的可取值为 0 和 1. 根据 S' 和 M' 的可取值可算出 E_{II} 如下:

S'	M'	E_{II}
0	0	$\frac{3}{2}J$
1	−1	$-\frac{1}{2}J + 2(z-1)J\langle S^z\rangle$
	0	$-\frac{1}{2}J$
	1	$-\frac{1}{2}J - 2(z-1)J\langle S^z\rangle$

将以上值代入式 (3.2.6) 得到

$$\langle S^z\rangle = \frac{\sinh[2(z-1)J\langle S^z\rangle/k_{\mathrm{B}}T]}{e^{-2J/k_{\mathrm{B}}T} + 2\cosh[2(z-1)J\langle S^z\rangle/k_{\mathrm{B}}T] + 1}$$

$$= \frac{\sinh[2(z-1)J\langle S^z\rangle/k_{\mathrm{B}}T]}{2\{\cosh[2(z-1)J\langle S^z\rangle/k_{\mathrm{B}}T] + e^{-J/k_{\mathrm{B}}T}\cosh(J/k_{\mathrm{B}}T)\}} \tag{3.2.8}$$

同上一节按分子场近似所得的结果相比较，由于计入了一对原子之间交换作用的具体形式，上面最后式子的分母中增添了第二项.

(1) $T\to 0$ K 时，$e^{-J/k_{\mathrm{B}}T}\to 0$，于是

$$\langle S^z\rangle = \frac{1}{2}\tanh[2(z-1)J\langle S^z\rangle/k_{\mathrm{B}}T] \approx \frac{1}{2}. \tag{3.2.9}$$

即 $\langle S^z\rangle \to S$，接近绝对饱和.

(2) $T \gtrsim 0\,\mathrm{K}$ 时，可用迭代法求出 $\langle S^z\rangle$ 为

$$\langle S^z\rangle = \frac{1}{2} - e^{-(z-1)J/k_BT} = S - e^{-2(z-1)JS/k_BT} \quad (3.2.10)$$

同式 (3.1.22) 相比较，可见两者甚为相似. 这说明这种改进对低温磁性影响不大.

(3) $T \sim T_c$ 时，$2(z-1)J\langle S^z\rangle/k_BT = \alpha \ll 1$. 取近似

$$\sinh\alpha = \alpha + \frac{\alpha^3}{3!} + \cdots$$

$$\cosh\alpha = 1 + \frac{\alpha^2}{2!} + \cdots$$

于是由式 (3.2.8) 得到

$$\langle S^z\rangle = \frac{2(z-1)J\langle S^z\rangle/k_BT + 4(z-1)^3J^3\langle S^z\rangle^3/3(k_BT)^3}{3 + 4(z-1)^2J^2\langle S^z\rangle^2/(k_BT)^2 + e^{-2J/k_BT}} \quad (3.2.11)$$

即

$$\langle S^z\rangle^3 = \frac{(k_BT)^3[3 + e^{-2J/k_BT} - 2(z-1)J/k_BT]}{4(z-1)^2J^2\left[\frac{1}{3}(z-1)J - k_BT\right]}\langle S^z\rangle \quad (3.2.12)$$

根据 $\langle S^z\rangle = 0$ 的条件可知居里温度由下式决定

$$3 + e^{-2J/k_BT_c} - 2(z-1)/k_BT_c = 0 \quad (3.2.13)$$

表 3.1 列出了上式对于不同 z 值的数值解. 为了便于比较，表中还同时列出了分子场的结果. 可见，两者略有不同.

表 3.1 用两种近似方法计算的 k_BT/J 值

近邻数 z	分子场近似计算结果	小口改进后的计算结果
2	1	0.656
4	2	1.800
6	3	2.861
8	4	3.891
12	6	5.917

(4) 当 $T \lesssim T_c$ 时，由式 (3.2.12) 得到 $\langle S^z \rangle \propto (T_c - T)^{\frac{1}{2}}$，即临界指数 $\beta = \frac{1}{2}$，与分子场结果相同.

在任意温度下，由解方程 (3.2.8) 所得的 $\langle S^z \rangle \sim T$ 关系也类似于分子场近似的结果.

2. 高温磁化率. 当外磁场 $H \neq 0$ 时，由式 (3.2.6) 得到

$$\langle S^z \rangle + \langle \delta S^z \rangle = [\sinh\{[2(z-1)J(\langle S^z \rangle + \langle \delta S^z \rangle) + g\mu_B H]/k_B T\}]/[2\cosh\{[2(z-1)J(\langle S^z \rangle + \langle \delta S^z \rangle) + g\mu_B H]/k_B T\} + e^{-2J/k_B T} + 1] \tag{3.2.14}$$

在 T 高于 T_c 时，取

$$\sinh\alpha \simeq \alpha, \quad \cosh\alpha \simeq 1$$

于是式 (3.2.14) 成为

$$\langle S^z \rangle + \langle \delta S^z \rangle = \frac{[2(z-1)J(\langle S^z \rangle + \langle \delta S^z \rangle) + g\mu_B H]/k_B T}{3 + e^{-2J/k_B T}} \tag{3.2.15}$$

因当 $H = 0$ 时，

$$\langle S^z \rangle = \frac{2(z-1)J\langle S^z \rangle/k_B T}{3 + e^{-2J/k_B T}} \tag{3.2.16}$$

所以有

$$\langle \delta S^z \rangle = \frac{[2(z-1)J\langle \delta S^z \rangle + g\mu_B H]/k_B T}{3 + e^{-2J/k_B T}} \tag{3.2.17}$$

由此可得铁磁体的高温磁化率

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{Ng\mu_B\langle \delta S^z \rangle}{H} \\ &= \frac{N(g\mu_B)^2}{k_B T} \frac{1}{e^{-2J/k_B T} + 3 - [2(z-1)J]/k_B T} \\ &= \frac{C}{T} \frac{4}{e^{-2J/k_B T} + 3 - [2(z-1)J]/k_B T} \end{aligned} \tag{3.2.18}$$

其中

$$C = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B} = \frac{N(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B} \tag{3.2.19}$$

为居里常数. 由式(3.2.18)可见,当 $T \to T_c$ 时, $\chi \to \infty$, 这与分子场的结果相同;与分子场结果不同的是,当 $T > T_c$ 时, χ^{-1} 并不同 $(T - T_c)$ 成线性关系. 下面分析小口近似在两个温区的渐近行为:

(1) 在 $T \gg T_c$ 的温度范围内, $J/k_BT \ll 1$, 这时可取 $e^{-2J/k_BT} \approx 1 - 2J/k_BT$, 将这一结果代入式(3.2.18)得到

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \tag{3.2.20}$$

其中

$$\theta = \frac{zJ}{2k_B} = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B} = T_c \tag{3.2.21}$$

与分子场结果相同.

(2) 在 $T \gtrsim T_c$ 的温度范围内, 可把式(3.2.18)分母中的 e^{-2J/k_BT} 按 $\left(\frac{J}{k_BT} - \frac{J}{k_BT_c}\right)$ 展开,得

$$\chi = \frac{C\rho}{T - \theta} \tag{3.2.22}$$

其中

$$\rho = \frac{2}{\left[\frac{2(z-1)J}{k_BT_c} + (z-4)\right]\frac{J}{k_BT_c}} \tag{3.2.23}$$

利用表 3.1 所给的数值,对简立方晶体,得 $\rho = 1.04$; 对体心立方晶体,得 $\rho = 1.026$. 其顺磁居里点 θ 也不同于铁磁居里点 T_c, 对于简立方晶体, $\theta/T_c = 1.05$; 对于体心立方晶体, $\theta/T_c = 1.03$. 这一理论结果符合实验所得的 θ 高于 T_c 百分之几的事实.

由式(3.2.22)知, $\chi \propto (T-\theta)^{-1}$, 相当于临界指数 $\gamma = 1$. 同分子场近似结果一样,不符合 $\gamma = \frac{4}{3}$ 的精确理论和实验结果.

3. 与自发磁化相关的比热. 在计算与自发磁化相关的比热之前,首先定义关联函数

$$\tau = 4\langle \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \rangle \tag{3.2.24}$$

其中 $\boldsymbol{S}_i$ 和 $\boldsymbol{S}_j$ 为两个近邻原子的自旋. 在 $S_i = S_j = S = \frac{1}{2}$ 的情况下，τ 的本征值显然为−3 (如令 $\boldsymbol{S}' = \boldsymbol{S}_i + \boldsymbol{S}_j$，当 $S' = 0$ 时) 和 1 (当 $S' = 1$ 时). 而在一般的情况下，$-3 \leqslant \tau \leqslant 1$. 对于铁磁系统，$\langle \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \rangle > 0$，故 τ 的变化范围为 $0 \leqslant \tau \leqslant 1$. 显然，$\tau$ 的大小代表近邻原子自旋的有序情况，因此可作为序参数：$\tau = 0$，表示近邻原子自旋完全无序；$\tau = 1$，表示近邻原子自旋完全平行.

按分子场近似，应以 $\langle \boldsymbol{S}_i \rangle$ 代替 $\boldsymbol{S}_i$，因而有

$$\tau = 4\langle \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \rangle = 4\langle \boldsymbol{S}_i \rangle \langle \boldsymbol{S}_j \rangle = 4\langle S^z \rangle^2 \tag{3.2.25}$$

当 $H = 0$ 时，系统的内能和 τ 成正比. 这时，如 $T > T_c$，$\langle S^z \rangle = 0$，由式 (3.2.25) 可知，$\tau = 0$. 所以内能为零，系统的比热 c_v 也为零.

但是，按小口近似，当 $H = 0$ 时

$$\tau = \frac{4\mathrm{Tr}[\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j e^{-E_{\mathrm{II}}/k_B T}]}{\mathrm{Tr}[e^{-E_{\mathrm{II}}/k_B T}]}$$

$$= \frac{\{2\cosh[2(z-1)J\langle S^z \rangle / k_B T] + 1\} - 3e^{-2J/k_B T}}{\{2\cosh[2(z-1)J\langle S^z \rangle / k_B T] + 1\} + e^{-2J/k_B T}} \tag{3.2.26}$$

由式 (3.2.26) 可以看出，$T = 0$ K 时，$\tau = 1$，与分子场近似给出的结果完全一样. 但当温度升高时，两种近似计算的 τ 值不再相同，小口近似所得的 τ 值随温度升高减小要慢一些. 当 $T > T_c$ 时，$\langle S^z \rangle = 0$，式 (3.2.26) 变为

$$\tau = \frac{3(1 - e^{-2J/k_B T})}{3 + e^{-2J/k_B T}} \tag{3.2.27}$$

明显不同于分子场所得的结果. 图 3.4 给出了按两种近似计算的 τ 值随 T 变化的曲线，其中虚线是由分子场近似所得的结果，实线是由小口近似所得的结果. 由图可见，对于小口近似来说，在 $T = T_c$ 处曲线有一斜率不连续点，这表示 c_v 在 T_c 处有一突变. 这种突变意味着长程序的消失，产生了二级相变.

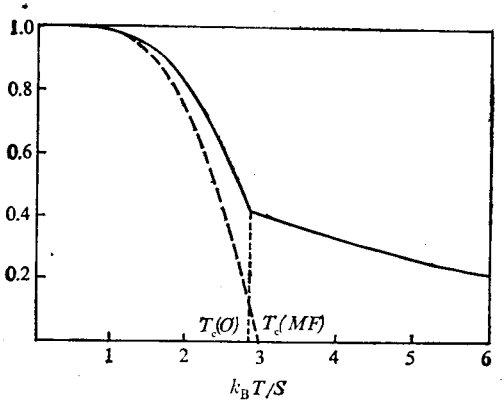


图 3.4 τ 随温度变化的两种计算结果

------ 分子场理论 $\left(S=\frac{1}{2}\right)$

—— 小口理论 $\left(S=\frac{1}{2},\ z=6\right)$

现在计算与自发磁化相关的比热. 当$H=0$时，一对近邻原子的平均能量为

$$u_{11}=-2J\langle \boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j\rangle=-\frac{1}{2}J\tau \tag{3.2.28}$$

因此，铁磁系统单位体积的内能为

$$U=\frac{1}{2}Nz(-2J\langle \boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j\rangle)=-\frac{1}{4}NzJ\tau \tag{3.2.29}$$

由此可求出系统的定容比热为

$$c_v=-\frac{1}{4}NzJ\left(\frac{\partial\tau}{\partial T}\right) \tag{3.2.30}$$

当 $T>T_c$ 时，将式 (3.2.27) 代入上式，得到

$$c_v=\frac{6NzJ^2}{k_BT^2}\frac{e^{-2J/k_BT}}{(3+e^{-2J/k_BT})^2} \tag{3.2.31}$$

可见，其值并不为零. 这与分子场近似所得的结果有着明显的不同. 当 $T<T_c$ 时，则难以得出关于 c_v 的解析表达形式. 不过

由图 3.4 可以看出，当 $T = 0$ K 时，$\tau = 1$，$c_v = 0$；然后随着温度的升高，c_v 逐渐增大；当$T = T_c$ 时，c_v 达到极大值，并同时下降到某一不为零的数值. 以后又随温度的升高而逐渐减小. c_v 的这一变化趋势定性地符合实验结果.

由以上讨论可知，小口近似用以描写居里点以下的自发磁化状态和远高于居里点的顺磁状态时，其结果基本上与分子场近似相同；而用以描写温度略高于居里点的现象时，则比分子场近似有明显的改进. 例如，所得的 θ 略高于 T_c，$c_v \neq 0$ 等. 这是容易理解的，因为温度略高于居里点时，自旋的长程序消失；但仍存在交换作用所导致的自旋短程序. 小口近似正是以一对电子交换作用的形式考虑了这种短程序，所以使结果得到一定的改进.

如果要进一步改进小口近似，则应考虑更多原子间的交换作用，如三个原子间的交换作用、四个原子间的交换作用等. 最有名的就是考虑 $(z + 1)$ 个原子间交换作用的贝特 (H. A. Bethe) 近似. 下一节介绍这种方法.

§3.3 贝特近似

比分子场方法更精确的近似方法是贝特近似. 这一方法是贝特[7]在处理二元合金的有序-无序问题时首先提出的. 后来，得到广泛的应用和发展[8,9,10]. 派厄耳 (R. Peierls)[11] 用这一方法处理了铁磁体的伊辛 (E. Ising) 模型；外斯[12]又用这一方法处理了铁磁体的海森伯模型. 因此，关于铁磁体的贝特近似方法又常称为贝特-派厄耳-外斯近似方法(或简称为 BPW 近似). 这一方法的基本点是：从晶格中取出某一原子以及和它最近邻的原子，将其之间的电子自旋交换作用作严格的计算. 然后，将外围的原子同上述原子之间的电子自旋交换作用用分子场代替. 最后，将分子场从自洽关系中消去. 下面我们分别介绍贝特近似在铁磁体伊辛模型和海森伯模型中的应用.

一、伊辛模型的贝特近似

在处理交换作用的海森伯模型时，如只考虑自旋的 z 分量并设各原子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$，便得到伊辛模型．这个模型是伊辛于 1925 年提出的[13]．按照这一模型，当 z 方向有外磁场 H 时，系统的哈密顿量应为

$$\hat{H} = -2\sum_{i<j} JS_i^z S_j^z - Hg\mu_B \sum_i S_i^z \tag{3.3.1}$$

我们只讨论 $J > 0$ 的情况，并且只考虑最近邻原子间的交换作用．为方便起见，记

$$\left.\begin{aligned} S_i^z &= \frac{1}{2}\sigma_i, \\ \frac{1}{2}g\mu_B &= m \end{aligned}\right\} \tag{3.3.2}$$

由于 S_i^z 的本征值为 $\pm\frac{1}{2}$，所以 σ_i 的本征值为 ± 1，并且 σ_i 为一经典变量；而 m 代表磁矩．通过如上的变换，式 (3.3.1) 变为

$$\hat{H} = -\frac{J}{2}\sum_{i<j}\sigma_i\sigma_j - mH\sum_i \sigma_i \tag{3.3.3}$$

考虑某个原子(例如第 i 个原子)与其最近邻原子所组成的集团．按贝特近似，把第 i 个原子与其最近邻原子间的交换作用作严格的处理，而把第 i 个原子的最近邻原子与其他原子间的交换作用等效为分子场．根据式 (3.3.3)，这样一个原子集团的哈密顿量应为

$$\hat{H}_i = -\frac{J}{2}\sigma_i\sum_{j=1}^{z}\sigma_j - mH_m\sum_{j=1}^{z}\sigma_j - mH\sigma_i \tag{3.3.4}$$

其中 z 为配位数，H_m 为原子 j 上的自旋所受的内部分子场与外场之和．显然，第 i 个原子的最近邻原子之间的交换作用也应考虑在内，但对一维线链、平面正方格子、简立方晶格和体心立方晶格而言，这样的最近邻是不存在的，下面我们所讨论的就属于这样一

种简单情况。

如设

$$L_m = \frac{mH_m}{k_BT},\quad L = \frac{mH}{k_BT},\ K = \frac{J}{2k_BT}$$

则可由式(3.3.4)得出集团自旋的配分函数为

$$Z_i = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\hat{H}_i/k_BT} = e^{L}\{2\cosh(K + L_m)\}^z + e^{-L}\{2\cosh(K - L_m)\}^z \tag{3.3.5}$$

其中 $\sum_{\{\sigma\}}$ 表示 $\sum_{\sigma_i=\pm1}\sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_z=\pm1}$.

由此可得 σ_i 的平均值为

$$\langle\sigma_i\rangle = \frac{1}{Z_i}\sum_{\{\sigma\}}\sigma_i e^{-\hat{H}_i/k_BT} = \frac{2^z}{Z_i}\{e^{L}\cdot[\cosh(K + L_m)]^z - e^{-L}[\cosh(K - L_m)]^z\} \tag{3.3.6}$$

另一方面，z 个最近邻自旋中任意一个 σ_k 的平均值为

$$\langle\sigma_k\rangle = \frac{1}{Z_i}\sum_{\{\sigma\}}\sigma_k e^{-\hat{H}_i/k_BT} = \frac{2^z}{Z_i}\{e^{L}[\cosh(K + L_m)]^{z-1}\sinh(K + L_m) - e^{-L}[\cosh(K - L_m)]^{z-1}\sinh(K - L_m)\} \tag{3.3.7}$$

由于晶格的平移对称性，$\langle\sigma_i\rangle$ 和 $\langle\sigma_k\rangle$ 并无区别，故可设

$$\langle\sigma_i\rangle = \langle\sigma_k\rangle = \langle\sigma\rangle \tag{3.3.8}$$

将式(3.3.6)、式(3.3.7)代入式(3.3.8)，得

$$e^{2L} = e^{2L_m}\left[\frac{\cosh(K - L_m)}{\cosh(K + L_m)}\right]^{z-1} = e^{2L_m}\left[\frac{e^{2K} + e^{2L_m}}{1 + e^{2K+2L_m}}\right]^{z-1} \tag{3.3.9}$$

当 $H = 0$ 时，$L = 0$，由式(3.3.9)求出 L_m，然后再代入式(3.3.6)，得到

$$\langle\sigma\rangle = \frac{e^{K}\sinh(2L_m)}{e^{K}\cosh(2L_m) + e^{-K}} \tag{3.3.10}$$

图 3.5 示出了 $\langle\sigma\rangle$ 随温度的变化关系. 为了进行对比，图中还示出了分子场的计算结果. 由图可见，贝特-派厄耳近似所得的 $\langle\sigma\rangle$ 小于同温度下分子场近似所得的结果.

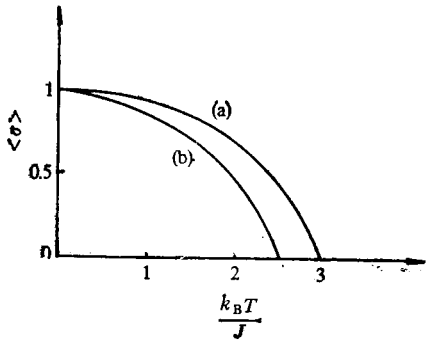


图 3.5 $\langle\sigma\rangle$ 随温度变化的两种理论结果 ($z = 6$).
(a) 分子场理论; (b) 贝特-派厄耳理论

在式 (3.3.9) 中，当 $L = 0$ 时，还可以求出 $L_m = 0$ 的解，将它代入式 (3.3.10)，立即可得 $\langle\sigma\rangle = 0$，这表示顺磁状态.

$L_m \neq 0$ 表示铁磁状态，当 $L = 0$ 时，令 $L_m \to 0$，将式 (3.3.9) 中的 e^{2L_m} 展为 $2L_m$ 的幂级数，取其一次幂，得

$$\frac{e^{2K} + (1 + 2L_m)}{1 + e^{2K} + 2L_m e^{2K}} = 1 - \frac{2L_m}{z - 1} \tag{3.3.11a}$$

亦即

$$e^{2K} = \frac{z - 2}{z} \tag{3.3.11b}$$

由此可确定居里温度 T_c

$$\frac{k_BT_c}{J} = \frac{1}{\ln\dfrac{z}{z - 2}} \tag{3.3.12}$$

可见，当 $z = 2$ 时，$T_c = 0$. 这说明一维自旋链不会产生铁磁性.

表 3.2 列举了按式 (3.3.12) 所计算的不同晶格的 T_c 值.

在 $H=0$ 的情况下,相邻自旋间的关联函数为

$$\langle\sigma_i\sigma_k\rangle=\left(\frac{1}{Z_i}\sum_{\{\sigma\}}\sigma_i\sigma_K e^{-\hat{H}_i/k_BT}\right)_{L=0}$$

$$=\frac{1}{z}\left(\frac{\partial}{\partial K}\ln Z_i\right)_{L=0}=\frac{2^z}{Z_i}\{[\cosh(K+L_m)]^{z-1}$$

$$\cdot\sinh(K+L_m)+[\cosh(K-L_m)]^{z-1}\sinh(K-L_m)\} \tag{3.3.13}$$

它代表了自旋的短程序. 应用式 (3.3.8) 及式 (3.3.9), 可得

$$\langle\sigma_i\sigma_k\rangle=1-\frac{2e^{-K}}{(e^K\cosh 2L_m)+e^{-K}} \tag{3.3.14}$$

通过式 (3.3.10) 消去上式中所含的 $2L_m$, 于是可得 N 原子系统的内能为

$$E=-\frac{zN}{4}J\langle\sigma_i\sigma_k\rangle=-\frac{zNJ}{4}+\frac{zNJ}{2}$$

$$\cdot\frac{[e^{4K}-\langle\sigma\rangle^2(e^{4K}-1)]^{\frac{1}{2}}-1}{e^{4K}-1} \tag{3.3.15}$$

当 $T>T_c$ 时, $\langle\sigma\rangle=0$, 得到

$$E=-\frac{zNJ}{4}\tanh K \tag{3.3.16}$$

这一形式与一维伊辛模型严格解所得的能量完全相同. 可见, 贝特-派厄耳近似在一维格子的情况下实为严格解.

根据式 (3.3.15), 铁磁系统的比热应由下式算出

$$c=-\frac{zNJ}{4}\frac{\partial}{\partial T}\langle\sigma_i\sigma_k\rangle \tag{3.3.17}$$

上式的计算结果示于图 3.6 中. 为了便于比较, 图中还引进了由分子场近似所得的结果.

当 $T>T_c$ 时,将式 (3.3.16) 代入式 (3.3.17), 得到

$$c=\frac{zNJ^2}{8k_BT^2}(\mathrm{sech}K)^2 \tag{3.3.18}$$

可见在居里点以上仍然存在着残余比热．这是分子场近似所没有的结果．在实验上，已经观察到了这一残余比热．这也证明，贝特-派厄耳近似是比分子场近似更好的一种方法．

由式(3.3.6)及式(3.3.9)可计算系统的高温磁化率．在高温下，取上式中 L, L_m 的一次方项，得

$$\chi = \left(\frac{Nm\langle\sigma\rangle}{H}\right)_{H\to 0} = \frac{Nm^2}{k_B T} \cdot \frac{1+\tanh K}{1-(z-1)\tanh K} \tag{3.3.19}$$

当 $T = T_c = \dfrac{J}{k_B \ln\left(\dfrac{z}{z-2}\right)}$ 时，磁化率 χ 发散．

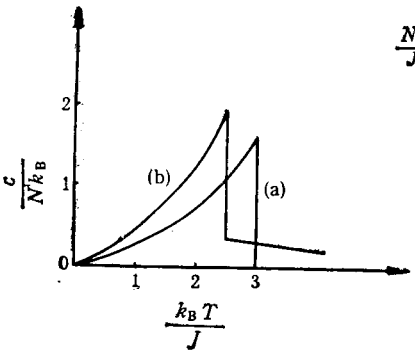


图 3.6　伊辛模型的比热曲线 ($z = 6$)

(a) 分子场近似；(b) 贝特-派厄耳近似

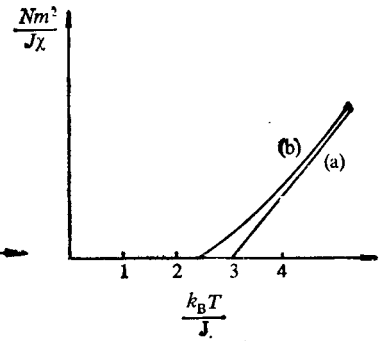


图 3.7　伊辛模型的磁化率倒数曲线 ($z = 6$)

(a) 分子场近似；(b) 贝特-派厄耳近似

图 3.7 给出了按式(3.3.19)计算的 $1/\chi$ -T 关系曲线．由图可见，在 T_c 附近该曲线为一凸曲线．这种现象是自旋的短程序造成的．

在温度非常高的情况下，$1/\chi$ 的渐近线为

$$1/\chi = \frac{T-(zJ/2k_B)}{Nm^2/k_B} \tag{3.3.20}$$

与分子场的结果一致．由上式所确定的居里温度叫顺磁居里温

度.容易看出,它与式(3.3.12)所确定的铁磁居里温度明显不同.

二、海森伯模型的贝特近似

下面介绍贝特近似对于铁磁性海森伯模型的应用.这一方法是外斯[12]首先引用的,又称为 BPW 方法.李荫远[14]曾将贝特近似应用于处理反铁磁性海森伯模型.关于后一工作我们不再介绍.

考虑某一原子及其最近邻原子(设配位数为 z)所组成的集团.当沿 z 轴加外磁场 H_e 时,按贝特近似,集团的哈密顿量应为

$$\hat{H} = -2J \sum_{\substack{i>j \\ (\text{集团内})}} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - g\mu_B H_e S_0^z - g\mu_B H_m \sum_{i=1}^{z} S_i^z \quad (3.3.21)$$

其中第一项是 $(z+1)$ 个原子之间的交换作用;第二项是中心原子所受的外磁场作用,S_0^z 是中心原子的自旋 z 分量;第三项是中心原子的最近邻原子所受的其他原子产生的分子场及外磁场的作用.为了简便,记

$$\left.\begin{aligned} H_0 &= g\mu_B H_e \\ H_1 &= g\mu_B H_m \end{aligned}\right\} \quad (3.3.22)$$

于是有

$$\hat{H} = -2J \sum_{\substack{i<j \\ (\text{集团内})}} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - H_0 S_0^z - H_1 S_1^z \quad (3.3.23)$$

其中

$$S_1^z = \sum_{i}^{z} S_i^z \quad (3.3.24)$$

是 z 个外围原子自旋的 z 分量之和.

对于一维线链、二维正方格子、简立方晶格和体心立方晶格来说,z 个外围原子之间不存在最近邻关系.因此,式(3.3.23)中第一项的求和只限于中心原子和外围原子之间.在这种情况下,该项可简单地写为

$$H_{ex} = -2J\boldsymbol{S}_0 \cdot \boldsymbol{S}_1$$

下面仅限于讨论这种情况．并且为了方便起见，我们还主要讨论 $S=\frac{1}{2}$ 的情况．对于 $S=1$ 的情况，我们只给出结果．

按照自旋的矢量模型

$$-2\boldsymbol{S}_0\cdot\boldsymbol{S}_1=S_1(S_1+1)+S_0(S_0+1)-(S_1+S_0)(S_1+S_0+1) \tag{3.3.25}$$

当各个原子的自旋为 $\frac{1}{2}$ 时，可求出式 (3.3.23) 中的第一项为

$$E_{ex}=\begin{cases} J(S_1+1), & \text{对于 } S=S_1-\frac{1}{2} \\ -JS_1, & \text{对于 } S=S_1+\frac{1}{2} \end{cases} \tag{3.3.26}$$

其中 $\boldsymbol{S}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_0$．如采用使交换能对角化的自旋表象系统，并令 m 为总自旋 S 的磁量子数，则不难由式 (3.3.23) 求出这一原子集团的能量：

当 $m=\pm\left(S_1+\frac{1}{2}\right)$ 时，其能量为

$$W=-JS_1\mp\frac{1}{2}(2S_1H_1+H_0) \tag{3.3.27}$$

当 $|m|\leqslant\left(S_1-\frac{1}{2}\right)$ 时，式 (3.3.23) 变为如下的矩阵

$$\begin{bmatrix} A_a & B \\ B & A_p \end{bmatrix} \tag{3.3.28}$$

其中

$$A_a=J(S_1+1)-mH_1-\frac{m}{2S_1+1}(H_1-H_0) \tag{3.3.29a}$$

$$A_p=-JS_1-mH_1+\frac{m}{2S_1+1}(H_1-H_0) \tag{3.3.29b}$$

$$B=\frac{1}{2}\left[1-\frac{4m^2}{(2S_1+1)^2}\right]^{\frac{1}{2}}(H_1-H_0) \tag{3.3.29c}$$

这时系统的能量可由解久期方程求出．由于其解包含着有关 J，H_1, H_0 项之和的复杂平方根，因此很难计算出磁化强度的数值．下面我们仅讨论在居里点附近的情况，这时我们可计算居里温度、高温磁化率以及比热突变等．

当温度在居里点附近时，内场变得很小．这时可将原子集团的能量展为 H/J 的幂级数（H 为 H_1 中所含的内场），在近似到 H/J 的四次方幂的情况下，得

$$W_k(S_1,m) = A_k + b_kH_1 + c_k(H_1 - H_0) + d_k(H_1 - H_0)^2 + e_k(H_1 - H_0)^3 + f_k(H_1 - H_0)^4 \qquad (3.3.30)$$

其中 k 为 1 或 2；$k = 1$ 对应于 S_0 反平行 S_1；$k = 2$ 对应 S_0 平行 S_1．上式各项的系数为

$$A_1 = J(S_1 + 1),\quad A_2 = -JS_1$$

$$b_1 = b_2 = -m$$

$$c_1 = -\frac{m}{(2S_1 + 1)},\quad c_2 = \frac{m}{(2S_1 + 1)}$$

$$d_1 = \frac{1}{4J(2S_1 + 1)}\left[1 - \frac{4m^2}{(2S_1 + 1)^2}\right]$$

$$d_2 = -\frac{1}{4J(2S_1 + 1)}\left[1 - \frac{4m^2}{(2S_1 + 1)^2}\right] \qquad (3.3.31)$$

$$e_1 = \frac{m}{2J^2(2S_1 + 1)^3}\left[1 - \frac{4m^2}{(2S_1 + 1)^2}\right]$$

$$e_2 = -\frac{m}{2J^2(2S_1 + 1)^3}\left[1 - \frac{4m^2}{(2S_1 + 1)^2}\right]$$

$$f_1 = -\frac{1}{16J^3(2S_1 + 1)^3}\cdot\left[1 - \frac{24m^2}{(2S_1 + 1)^2} + \frac{80m^4}{(2S_1 + 1)^4}\right]$$

$$f_2 = \frac{1}{16J^3(2S_1 + 1)^3}\cdot\left[1 - \frac{24m^2}{(2S_1 + 1)^2} + \frac{80m^4}{(2S_1 + 1)^4}\right]$$

1. 计算居里温度

由式 (3.3.30) 可知，原子集团的配分函数应为

$$P = \sum_{S_1=0}^{z/2} w(z,S_1)\left\{\sum_m e^{-\frac{1}{T}W_1(S_1,m)} + \sum_m e^{-\frac{1}{T}W_2(S_1,m)}\right\} \quad (3.3.32)$$

其中括号内第一个对m的求和从 $m = -\left(S_1 - \frac{1}{2}\right)$ 到 $m = S_1 - \frac{1}{2}$；第二个对m的求和从 $m = -\left(S_1 + \frac{1}{2}\right)$ 到 $m = S_1 + \frac{1}{2}$.

上式中的T代表 k_BT，统计权重 $w(z,S_1)$ 由下式给出

$$w(z,S_1) = \frac{z!}{\left(\frac{z}{2} - S_1\right)!\left(\frac{z}{2} + S_1\right)!} - \frac{z!}{\left(\frac{z}{2} - S_1 - 1\right)!\left(\frac{z}{2} + S_1 + 1\right)!} \quad (3.3.33)$$

在式(3.3.32)的计算中，将其指数部分展为场强的幂级数并保留到四次方项，然后由下式分别算出中心原子和外围原子的平均磁矩 m_0、m_1:

$$m_0 = -g\mu_B T \frac{\partial}{\partial H_0} \ln P \quad (3.3.34a)$$

$$m_1 = -\frac{1}{z} g\mu_B T \frac{\partial}{\partial H_1} \ln P \quad (3.3.34b)$$

注意在最后的表达式中将 H_0 取为零. 于是，由 $m_0 = m_1$ 的条件不难求得决定 H_1 的如下方程:

$$H_1(A + CH_1^2) = 0 \quad (3.3.35)$$

其中

$$A = \sum_{k=1}^{2}\sum_{S_1} w(z,S_1)\left[A_k^0 + \frac{A_k^1}{T}\right]e^{-\frac{A_k}{T}} \quad (3.3.36a)$$

$$C = \sum_{k=1}^{2}\sum_{S_1} w(z,S_1)\left[C_k^0 + \frac{C_k^1}{T} + \frac{C_k^2}{T^2} + \frac{C_k^3}{T^3}\right]e^{-A_k/T} \quad (3.3.36b)$$

$$
\left.\begin{aligned}
A_k^0 &= \sum_m (-2d_k),\\
(1+z)A_k^1 &= \sum_m \{(b_k+c_k)^2 + zc_k(b_k+c_k)\},\\
C_k^0 &= \sum_m (-4f_k),\\
(1+z)C_k^1 &= \sum_m \{2(1+z)d_k^2 + (4+3z)e_kb_k\\
&\quad + 4(1+z)e_kc_k\},\\
-(1+z)C_k^2 &= \sum_m \{2d_k(b_k+c_k)^2 + zd_k(b_k+c_k)\\
&\quad \cdot (b_k+2c_k)\},\\
6(1+z)C_k^3 &= \sum_m \{(b_k+c_k)^4 + zc_k(b_k+c_k)^3\}
\end{aligned}\right\} \tag{3.3.37}
$$

当 $k=1$ 时，上式对 m 的求和从 $m=-\left(S_1-\frac{1}{2}\right)$ 到 $m=S_1-\frac{1}{2}$；当 $k=2$ 时，对 m 的求和从 $m=-\left(S_1+\frac{1}{2}\right)$ 到 $m=S_1+\frac{1}{2}$. 由对 m 的求和方式可见，m 的奇次方项相抵消，而在对 m 的偶次方项求和中可利用如下的公式：

$$
\begin{aligned}
&\sum_{m=-T}^{T} 1 = 2T+1\\
&\sum_{m=-T}^{T} m^2 = \frac{1}{3}T(T+1)(2T+1)\\
&\sum_{m=-T}^{T} m^4 = \frac{1}{15}T(T+1)(3T^2+3T-1)
\end{aligned} \tag{3.3.38}
$$

式 (3.3.35) 中 $H_1=0$ 的解对应着非稳定状态；而求另一个解的复杂性来自式 (3.3.36)、式 (3.3.37) 中包含着自旋表象的非对角矩阵元. 问题是，既不可能按封闭的形式对 S_1 进行求和，也不可能略去与非对角矩阵元有关的项，因为计算表明，正是这些项使计算结果不同于伊辛模型的结果. 对于各种晶格结构需要进行单独

计算，计算结果列于表 3.2 中．为了进行比较，表中还引证了海森伯的一级和二级近似结果，它们分别由下面的公式求出：

$$(J/k_BT_C)_I = \frac{2}{z}$$
$$(J/k_BT_C)_{II} = \frac{1}{2}\left[1-\left(1-\frac{8}{z}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{3.3.39}$$

表 3.2　按不同方法计算的 J/K_BT_C 值

晶体结构	配位数 z	每个原子的自旋	伊辛模型的贝特近似	海森伯近似 (I)	海森伯近似(II)	海森伯模型的贝特近似
一维线链	2	$\frac{1}{2}$	无	1.000	无	无
二维方格子	4	$\frac{1}{2}$	0.693	0.500	无	无
简立方晶格	6	$\frac{1}{2}$	0.405	0.333	无	0.540
体心立方晶格	8	$\frac{1}{2}$	0.287	0.250	0.500	0.3445

由表 3.2 可以看出，对于海森伯模型的贝特近似来说，只有三维晶格才存在居里温度．这同布洛赫的自旋波理论结果是一致的．另外，由海森伯模型的贝特近似所求出的居里点位于两种海森伯近似之间．这是可以理解的，因为海森伯近似 (I) 完全没有考虑能量的分散；而海森伯近似 (II) 则过分地强调了能量的分散．

2. 计算比热突变

在居里点附近比热发生突变是铁磁物质的一个重要性质．这一性质为我们将理论结果同实验进行比较提供了机会．

考虑由 N 个原子所组成的一个磁畴．由于存在着 N 个中心原子，因而其平均能量应为

$$E = \frac{1}{2}N(-2J)\langle \boldsymbol{S}_0 \cdot \boldsymbol{S}_1\rangle_{av}$$
$$= \frac{1}{2}NJ\{\langle S(S+1)\rangle_{av} - \langle S_1(S_1+1)\rangle_{av} - S_0(S_0+1)\} \tag{3.3.40}$$

上式中的 $\frac{1}{2}$ 是为了避免重复求和；$\langle\cdots\rangle$ 是对系综的平均．同前面的讨论一样，上式只对于那些中心原子的最近邻原子之间不再互为最近邻的晶格才是适用的．由前面的计算可知，对于自旋为 $\frac{1}{2}$，式 (3.3.40) 中的系综平均值应为

$$P(\langle S(S+1)\rangle_{av}-\langle S_1(S_1+1)\rangle_{av})=\sum_{S_1}w(z,S_1)\cdot\left\{\left(S_1-\frac{1}{2}\right)\left(S_1+\frac{1}{2}\right)-S_1^2-S_1\right\}\sum_m e^{-\frac{W_1(m,S_1)}{T}}+\sum_{S_1}w(z,S_1)\left\{\left(S_1+\frac{1}{2}\right)\left(S_1+\frac{3}{2}\right)-S_1^2-S_1\right\}\cdot\sum_m e^{-\frac{W_2(m,S_1)}{T}}\tag{3.3.41}$$

在居里点附近，内场较弱，因此可将上式指数中与 H (即 H_1 中所含的内场)有关的部分展成 H 的级数．在准确到 H^2 的情况下，略去常数项后有

$$P(\langle S(S+1)\rangle_{av}-\langle S_1(S_1+1)\rangle_{av})=-\frac{1}{J}\{2P_0\varepsilon_0+H^2P_3\}\tag{3.3.42}$$

其中

$$2P_0\varepsilon_0=\sum_k\sum_{S_1}w(z,S_1)\sum_m A_k e^{-\frac{A_k}{T}}\tag{3.3.43}$$

$$P_0=\sum_k\sum_{S_1}w(z,S_1)\sum_m e^{-\frac{A_k}{T}}\tag{3.3.44}$$

$$P_3=\sum_k\sum_{S_1}w(z,S_1)\sum_m\left[\frac{J^2(b_k+c_k)^2}{2T^2}-\frac{J^2d_k}{T}\right]A_k e^{-\frac{A_k}{T}}\tag{3.3.45}$$

在同样的近似程度下，配分函数为

$$P = P_0 + \frac{H^2}{J^2} P_2 \tag{3.3.46}$$

其中

$$P_2 = \sum_k \sum_{S_1} w(z, S_1) \sum_m \left[\frac{J^2(h_k + c_k)^2}{2T^2} - \frac{J^2 d_k}{T} \right] e^{-\frac{A_k}{T}} \tag{3.3.47}$$

由式(3.3.40)、式(3.3.42)及式(3.3.46)可得出每个原子的平均能量为

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \frac{H^2}{J} \left(\frac{P_3}{P_0} - 2\varepsilon_0 \frac{P_2}{P_0} \right) \tag{3.3.48}$$

由数值计算得出

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - 0.0498 \frac{H^2}{J} \tag{3.3.49}$$

另外，利用式(3.3.35)可得出如下关系

$$\frac{H^2}{J} = 221 \left(\frac{J}{T} - \frac{J}{T_c} \right) \tag{3.3.50}$$

由此可求出平均每个原子的比热突变为

$$\Delta c / k_B = 2.05 \tag{3.3.51}$$

当 $S = 1$ 时，可按同样的步骤进行计算，其结果为

$$\Delta c / k_B = 3.40$$

而铁的 $\Delta c / k_B$ 测量值为 2.3—3.6.

3. 计算高温磁化率

前面已经介绍，中心原子和外围原子的平均磁矩 $\bar{m}_0$ 和 $\bar{m}_1$ 可分别由式(3.3.34a)、式(3.3.34b)求出. 在居里点以上，当存在外磁场时，内场也不为零. 但在这样高的温度下，可忽略磁饱和效应，因而在 $\bar{m}_0$ 和 $\bar{m}_1$ 的表达式中可只保留 H_0 和 H_1 的一次方项. 将上式中的 H_1 以 $H_1 = H_0 + H$ 代替，并运用 $\bar{m}_0 = \bar{m}_1$ 的条件，不难得出决定内场 H 的如下方程：

$$AH_0 + BH = 0 \tag{3.3.52}$$

其中 A 由式(3.3.36a)给出，B 由下式确定

$$(z+1)TB=\sum_{k=1}^{1}\sum_{S_1}w(z,S_1)\sum_{m}\{b_k^2+(z+1)b_kc_k\}e^{-\frac{A_k}{T}} \tag{3.3.53}$$

在具体的计算中，一个方便的途径是先求出原子集团的磁矩 $\bar{m}=\bar{m}_1z+\bar{m}_0$，而后由

$$\bar{m}_0=\frac{1}{z+1}\bar{m} \tag{3.3.54}$$

算出原子的磁矩．这样得到的磁化率 $\chi_0\left(=\frac{g\mu_B\bar{m}_0}{H_0}\right)$ 满足如下的关系：

$$\frac{1}{z+1}\cdot\frac{\chi_0}{g^2\mu_B^2}TP_0=\sum_{k}\sum_{S_1}w(z,S_1)\sum_{m}b_k^2e^{-\frac{A_k}{T}}+\frac{H}{H_0}\sum_{k}\sum_{S_1}w(z,S_1)\sum_{m}b_k(b_k+c_k)e^{-\frac{A_k}{T}} \tag{3.3.55}$$

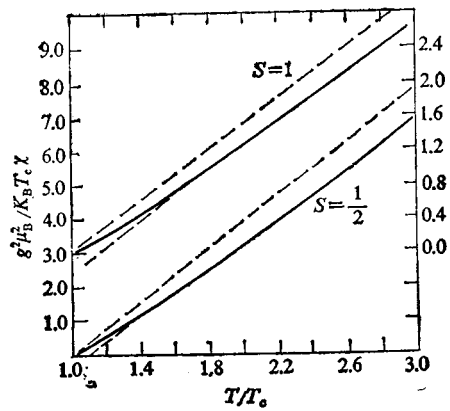


图 3.8　按 BPW 近似计算的 $g^2\mu_B^2/\chi T_c$-T/T_c 关系曲线
（体心立方晶格）

对于体心立方晶格的计算结果示于图 3.8，图中的纵坐标是 $g^2\mu_B^2/\chi_0T_c$，横坐标是 T/T_c．图中还引入了对于 $S=1$ 的计算结果．由图可见：(1) 两条曲线的曲率都非常小，近于两条直线．(2)

曲线的渐近线在横轴上的截矩不同于铁磁居里点 T_f，前者常被称作顺磁居里点 T_p. 由 $S=\frac{1}{2}$ 的曲线得到 $T_p \approx 1.05T_f$；由 $S=1$ 的曲线得到 $T_p \approx 1.03T_f$. 如果我们认为铁的每个原子的自旋量子数为 1，那么它的顺磁居里点大约比铁磁居里点高 30°，这一结果大于实验实测值. (3) 由曲线的斜率可求出每个原子的玻尔磁子数 p_B，根据 $S=\frac{1}{2}$ 和 1 两条曲线的计算结果，其值分别为 1.73 和 2.83. 这和钴和铁的实验值相近.

综上所述，由 BPW 近似可以得出如下结果：(1) 在所研究的晶格中，只有三维晶格可表现出铁磁性，这是与自旋波的严格理论结果相一致的. (2) 按 BPW 近似所得的居里点位于两种海森伯近似结果的中间，其中第一种海森伯近似完全没有考虑能量对其平均值的分散，第二种则过分地强调了这种分散. (3)按 BPW 近似对体心立方晶格所计算的比热突变与实验值相符；最后，这一理论很好地解释了顺磁居里点高于铁磁居里点的实验事实并且部分地解释了在高、低两个温区内原子磁子数的不同. 以上事实说明，BPW 近似是比分子场近似更为准确的一种近似方法.

除了以上介绍的小口近似方法和 BPW 近似方法外，对于分子场近似还可以沿另外一条思路去改进，即不把等效场看作与磁化强度成比例的量，而将它作为磁化强度 M、温度 T 的更一般的函数，然后采用变分方法求出这种函数形式. 此即所谓“恒耦合近似”. 由于这一方法的处理过程繁琐，不再加以介绍. 有兴趣的读者可参考文献[15—17].

§ 3.4 高温展开方法

本节介绍一种与前面的近似完全不同的近似方法. 这一方法的要点是将自旋系统的配分函数展为 J/k_BT 的幂级数，然后逐项进行计算. 原则上说，如果不惜费力，可以正确地计算到任意幂

次．但实际上，只有在高温下（$T > T_c$），此级数才能很快收敛，只需计算前面几项．因此，这一方法称为高温展开方法．这一方法的优点是便于讨论居里点附近的临界现象．

考虑一铁磁系统，将其自旋间的交换作用取作海森伯模型并沿 Z 轴方向加外磁场 H．系统的哈密顿量应表示为

$$\hat{H} = -2J\sum_{i<j}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j) - g\mu_B H\sum_i S_i^z \tag{3.4.1}$$

记

$$\hat{H}_0 = -2J\sum_{i<j}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j) \tag{3.4.2}$$

$$\hat{H}_1 = -g\mu_B H\sum_i S_i^z \tag{3.4.3}$$

系统的配分函数应为

$$Z = \mathrm{Tr}[e^{-\hat{H}/k_BT}] = \mathrm{Tr}[e^{-(\hat{H}_0+\hat{H}_1)/k_BT}] \tag{3.4.4}$$

由于 $\hat{H}_0$ 和 $\hat{H}_1$ 可以对易，故上式可改写为

$$Z = \mathrm{Tr}[e^{-\hat{H}_0/k_BT} \cdot e^{-\hat{H}_1/k_BT}] \tag{3.4.5}$$

为了便于讨论，我们定义任一算符 A 在外磁场中的平均值为

$$\langle A\rangle = \frac{\mathrm{Tr}[Ae^{-\hat{H}_1/k_BT}]}{\mathrm{Tr}[e^{-\hat{H}_1/k_BT}]} \tag{3.4.6}$$

注意上式中的〈 〉只是一种形式符号，并非是系统某一力学量的真正统计平均值，故可将 A 取作 $e^{-\hat{H}_0/k_BT}$，于是有

$$\langle e^{-\hat{H}_0/k_BT}\rangle = \frac{\mathrm{Tr}[e^{-\hat{H}_0/k_BT} \cdot e^{-\hat{H}_1/k_BT}]}{\mathrm{Tr}[e^{-\hat{H}_1/k_BT}]} \tag{3.4.7}$$

将上式与式 (3.4.5) 相比较，得

$$Z = \langle e^{-\hat{H}_0/k_BT}\rangle \mathrm{Tr}[e^{-\hat{H}_1/k_BT}] \tag{3.4.8}$$

式 (3.4.8) 中的右因子应为

$$\mathrm{Tr}[e^{-\hat{H}_1/k_BT}] = \mathrm{Tr}[e^{(g\mu_B/k_BT)\sum_i S_i^z}]$$

$$= \sum_{S_1^z=-S}^{S}\sum_{S_2^z=-S}^{S}\cdots\sum_{S_N^z=-S}^{S}[e^{LS_1^z}e^{LS_2^z}\cdots e^{LS_N^z}]$$

$$= \left[\sum_{S_1^z=-S}^{S} e^{LS_1^z}\right]\left(\sum_{S_2^z=-S}^{S} e^{LS_2^z}\right)\cdots\left(\sum_{S_N^z=-S}^{S} e^{LS_N^z}\right)$$

$$= \left(\sum_{S_i^z=-S}^{S} e^{LS_i^z}\right)^N \tag{3.4.9}$$

其中 $L = g\mu_B H/k_B T$. 利用式(3.1.11)和式(3.1.12),上式容易化简为

$$\mathrm{Tr}[e^{-\hat{H}_1/k_B T}] = \left\{\frac{\sinh\left[\left(S+\frac{1}{2}\right)L\right]}{\sinh[L/2]}\right\}^N \tag{3.4.10}$$

可见,计算配分函数的关键在于计算 $\langle e^{-\hat{H}_0/k_B T}\rangle$. 而这里采用的计算 $\langle e^{-\hat{H}_0/k_B T}\rangle$ 的方法是将它展为 $J/k_B T$ 的幂级数. 若记

$$K = \frac{2J}{k_B T},\quad x = \sum_{i<j} S_i \cdot S_j \tag{3.4.11}$$

并利用公式

$$e^x = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{x^l}{l!} \tag{3.4.12}$$

则可将 $\langle e^{-\hat{H}_0/k_B T}\rangle$ 展为

$$\langle e^{-\hat{H}_0/k_B T}\rangle = \langle e^{Kx}\rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{K^l}{l!}\langle x^l\rangle \tag{3.4.13}$$

考虑到利用配分函数计算热力学量时多数要用 $\ln Z$ 的形式,因此可对上式取对数然后再展成幂级数,有

$$\ln\langle e^{Kx}\rangle = \ln\left[1+\sum_{l=1}^{\infty}\frac{K^l}{l!}\langle x^l\rangle\right]$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty}\frac{(-1)^{m-1}}{m}\left\{\sum_{l=1}^{\infty}\frac{K^l}{l!}\langle x^l\rangle\right\} \tag{3.4.14}$$

将式(3.4.14)按 K 的幂次进行整理,得

$$\ln\langle e^{Kx}\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda_n}{n!}K^n \tag{3.4.15}$$

其中

$$\left.\begin{aligned}\lambda_1 &= \langle x\rangle \\ \lambda_2 &= \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2 \\ \lambda_3 &= \langle x^3\rangle - 3\langle x\rangle\langle x^2\rangle + 2\langle x\rangle^3 \\ &\cdots\cdots\end{aligned}\right\} \tag{3.4.16}$$

于是，由式(3.4.8)、式(3.4.10)及式(3.4.15)可得

$$\ln Z = \ln\langle e^{-\hat{H}_0/k_BT}\rangle + \ln\{\mathrm{Tr}\, e^{-\hat{H}_1/k_BT}\}$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda_n}{n!}K^n + N\ln\left\{\frac{\sinh\left[\left(S+\frac{1}{2}\right)L\right]}{\sinh[L/2]}\right\} \tag{3.4.17}$$

由此可见，计算配分函数Z的问题归结为计算系数 λ_n。但我们毋需计算式(3.4.16)右边的每一项。因为 $\ln\langle e^{Kx}\rangle$ 应和系统的自由能成比例，而自由能是个广延量，应和系统所包含的总原子数成比例。所以，所有的 λ_n 也应和N成比例。但是$\langle x^n\rangle$所包含的项分别和 $N, N^2, \cdots, N^n$ 成比例。因此，$\langle x^n\rangle\langle x^m\rangle$ 中一定不包含和N成比例的项。于是，在计算 λ_n 时，只需计算式(3.4.16)右边的第一项$\langle x^n\rangle$中和N成比例的项即可。

对于 λ_1，需要计算$\langle x\rangle$。由式(3.4.11)知

$$\langle x\rangle = \left\langle\sum_{i<j}(\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j)\right\rangle = \frac{Nz}{2}\langle\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j\rangle$$

$$= \frac{Nz}{2}\,\frac{\mathrm{Tr}\{(\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j)e^{L\sum_l S_l^z}\}}{\mathrm{Tr}\{e^{L\sum_l S_l^z}\}}. \tag{3.4.18}$$

这显然是一个二体问题，故有

$$\langle x\rangle = \frac{Nz}{2}\,\frac{\mathrm{Tr}\{(\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j)e^{L(S_i^z+S_j^z)}\}}{\mathrm{Tr}\{e^{L(S_i^z+S_j^z)}\}} \tag{3.4.19}$$

将 $\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j$ 改写成分量形式，并注意到

$$\mathrm{Tr}\{(S_i^xS_j^x)e^{L(S_i^z+S_j^z)}\} = \mathrm{Tr}\{(S_i^yS_j^y)e^{L(S_i^z+S_j^z)}\} = 0 \tag{3.4.20}$$

由于 S_i^x, S_j^x 对易，$e^{L(S_i^z+S_j^z)} = e^{LS_i^z}\cdot e^{LS_j^z}$ 因而对 $S=\frac{1}{2}$ 得到

$$\lambda_1 = \langle x \rangle = \frac{zN}{2}\left[\frac{\mathrm{Tr}S_i^x e^{LS_i^x}}{\mathrm{Tr}e^{LS_i^z}}\right]\left[\frac{\mathrm{Tr}S_j^x e^{LS_j^x}}{\mathrm{Tr}e^{LS_i^z}}\right]$$

$$= \frac{zN}{8}\tanh^2\left(\frac{L}{2}\right). \tag{3.4.21}$$

对于 λ_2，需要计算 $\langle x^2 \rangle$ 中与 N 成比例的项，而

$$\langle x^2 \rangle = \left\langle \left[\sum_{i<j}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)\right]^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i<j}\sum_{k<l}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)(\boldsymbol{S}_k \cdot \boldsymbol{S}_l) \right\rangle \tag{3.4.22}$$

根据脚标 (i,j) 与 (k,l) 之间的关系，我们将上式中的求和分成三组：脚标 (i,j) 与 (k,l) 相同者为第一组；(i,j) 与 (k,l) 中有一个相同者为第二组；(i,j) 与 (k,l) 均不同者为第三组．据此，上式可写为

$$\langle x^2 \rangle = \left\langle \sum_{i<j}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)^2 + \sum_{i<j}\sum_{j<k}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)(\boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{S}_k) + \sum_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(k,l)}}\sum_{k<l}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)(\boldsymbol{S}_k \cdot \boldsymbol{S}_l) \right\rangle \tag{3.4.23}$$

显然，第一组的求和共有 $(zN/2)$ 项．第二组的求和共有 $[Nz(z-1)]$ 项，这是因为对于任一确定的 i，$(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)$ $(\boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{S}_k)$ 可有 $z(z-1)$ 种取法，而 j 本身又有 N 种取法．第三组共有 $\frac{Nz}{2}\left[\frac{Nz}{2} - (2z-1)\right]$ 项，这是因为如先取第一个因子 $(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)$，共有 $zN/2$ 种取法；而对每一取定的第一个因子 $(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)$，第二个因子又有 $\left[\frac{zN}{2} - (2z-1)\right]$ 种不同取法，故第三组共有 $\frac{Nz}{2}\left[\frac{Nz}{2} - (2z-1)\right]$ 项．对这三组需要分别进行计算．

(1) 先计算第一组．对于这里我们所计算的 $S = \frac{1}{2}$ 的情况，如设

$$S_i + S_j = S'$$

则可得到

$$S_i \cdot S_j = \begin{cases} \frac{1}{4}, & \text{对于 } S' = 1 \\ -\frac{3}{4}, & \text{对于 } S' = 0 \end{cases} \tag{3.4.24}$$

因此，若假定 P_t 和 P_s 分别是自旋三重态 ($S' = 1$) 和自旋单重态 ($S' = 0$) 的空间投影算符，则可将 $(S_i \cdot S_j)^2$ 分解为

$$(S_i \cdot S_j)^2 = \left(\frac{1}{4}\right)^2 P_t + \left(-\frac{3}{4}\right)^2 P_s \tag{3.4.25}$$

而 P_t, P_s 又分别为

$$P_t = \frac{3}{4} + (S_i \cdot S_j), \quad P_s = \frac{1}{4} - (S_i \cdot S_j) \tag{3.4.26}$$

因此，可由式 (3.4.25)、式 (3.4.26) 得出如下的恒等式：

$$(S_i \cdot S_j)^2 = \frac{3}{16} - \frac{1}{2}(S_i \cdot S_j) \tag{3.4.27}$$

利用这一恒等式可求出式 (3.4.23) 中的第一组求和为

$$\frac{Nz}{2}\left[\frac{3}{16} - \frac{1}{2}\langle S_i \cdot S_j\rangle\right] = \frac{3Nz}{32} - \frac{Nz}{16}\tanh^2\left(\frac{L}{2}\right) \tag{3.4.28}$$

(2) 在式 (3.4.23) 第二组的求和中，先将它所包含的项表示为分量形式，并注意到

$$(S_i^x)^2 = (S_i^y)^2 = (S_i^z)^2 = \frac{1}{3}(S_i)^2 = \frac{1}{4} \tag{3.4.29a}$$

$$\langle S_i^x S_i^y\rangle = 0, \quad \langle S_i^z S_i^x\rangle = 0, \quad \langle S_i^y S_i^z\rangle = 0 \tag{3.4.29b}$$

于是得

$$(S_i \cdot S_j)(S_j \cdot S_k) + (S_j \cdot S_k)(S_i \cdot S_j) = \frac{1}{2}(S_i \cdot S_k) \tag{3.4.30}$$

所以第二组的求和应为

$$\frac{Nz(z-1)}{2}\langle (S_i \cdot S_j)(S_j \cdot S_k) + (S_j \cdot S_k)(S_i \cdot S_j)\rangle$$

$$= \frac{Nz(z-1)}{4}\langle \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_k \rangle = \frac{Nz(z-1)}{16}\tanh^2\left(\frac{L}{2}\right) \tag{3.4.31}$$

(3) 第三组中的项显然可化为 $\langle(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)\rangle^2$，因而有

$$\frac{Nz}{2}\left[\frac{Nz}{2} - 2z + 1\right]\left[\frac{1}{4}\tanh^2\left(\frac{L}{2}\right)\right]^2$$

$$= \frac{Nz}{32}\left[\frac{zN}{2} - 2z + 1\right]\tanh^4\left(\frac{L}{2}\right) \tag{3.4.32}$$

合并以上三组中的各项，可得

$$\langle x^2 \rangle = \frac{Nz}{32}\left[3 + 2(z-2)\tanh^2\left(\frac{L}{2}\right) + \left(\frac{Nz}{2} - 2z + 1\right)\right.$$

$$\left. \cdot \tanh^4\left(\frac{L}{2}\right)\right] \tag{3.4.33}$$

由于 λ_2 是 $\langle x^2 \rangle$ 中与 N 成比例的项，故有

$$\lambda_2 = \frac{Nz}{32}\left[3 + 2(z-2)\tanh^2\left(\frac{L}{2}\right)\right.$$

$$\left. + (-2z+1)\tanh^4\left(\frac{L}{2}\right)\right] \tag{3.4.34}$$

还可用类似的方法求出 λ_3, λ_4 等其他各项的系数，在此从略。

计算出配分函数后，可由热力学公式求出各热力学量，例如沿外磁场方向的起始磁化率为

$$\chi = k_B T\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial H^2}\right)_{H=0}$$

$$= \frac{N(g\mu_B)^2}{3k_B T} S(S+1) + k_B T \frac{\partial^2}{\partial H^2}\left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n}{n!} K^n\right]_{H=0}$$

$$= \frac{N(g\mu_B)^2}{3k_B T} S(S+1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \left(\frac{J}{k_B T}\right)^n \tag{3.4.35}$$

其中

$$\left.\begin{aligned} a_0 &= 1 \\ a_n &= \frac{2^n}{N \cdot (n!)} \cdot \frac{3(k_B T)^2}{(g\mu_B)^2 S(S+1)} \cdot \left(\frac{\partial^2 \lambda_n}{\partial H^2}\right)_{H=0} \end{aligned}\right\} \tag{3.4.36}$$

当只计算到 λ_1, λ_2 时，由式 (3.4.21) 及式 (3.4.34) 得出

$$\chi = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_BT}\left\{1 + \frac{z}{2}\left(\frac{J}{k_BT}\right) + \frac{z(z-2)}{4}\left(\frac{J}{k_BT}\right)^2\right\} \quad (3.4.37)$$

如果进一步计算 $\lambda_3, \lambda_4, \cdots$项，还可以得到 (J/k_BT) 的更高次项. 其他的热力学量也可以同样算出，兹不详述.

奥佩乔乌斯基 (W. Opechowski)[18] 最初对于 $S = \frac{1}{2}$ 的情形计算到 $(J/k_BT)^4$ 项. 后来，布朗 (H. A. Brown)[19,20]、拉什布鲁克 (G. S. Rushbrooke)[21] 等人对于任意的 S 和各种不同的晶格计算到 $(J/k_BT)^5$ 项. 随后，小口[22]等人、道尔顿 (N. W. Dalton)[23] 等人又对各向异性交换作用的情形进行了计算，使这一方法得到推广.

§3.5 格林函数方法

前面介绍的几种计算自发磁化的方法，各适用不同的温度范围：自旋波方法仅适用于低温；分子场近似和贝特近似主要适用于居里点附近的温区；而高温展开近似只有当温度足够高时才能很快的收敛. 为了更加全面地了解铁磁系统的性质，下面介绍一种能够适用于各个温度范围的近似方法-双时格林函数方法.这种方法是波戈留波夫 (N. N. Bogolyubov,)[24] 和恰布里柯夫 (S. V. Tyablikov)[25] 首先提出用于铁磁系统的，当时他们只讨论了 $S = \frac{1}{2}$ 的情形. 1962 年塔希尔-哈利 (R. A. Tahir-Kheli) 和德·哈尔 (D. ter Haar)[26] 将此方法推广到任意 S 的铁磁系统. 次年，卡伦 (H. B. Callen)[27] 改进了他们的近似. 后来，郑庆琪和蒲富恪[28]又用这一方法讨论了反铁磁系统。文献 [29] 对这一方法作了比较全面的总结. 这一方法的要点是从格林函数的运动方程出发，逐次得出阶数越来越高的格林函数的运动方程，从而形成一个格林函数的运动方程链，然后利用"切断近似"方法进行求解，

这样求解的好处是无论对零温度或有限温度都可直接处理格林函数．在有限温度下，勿需再通过松原函数计算．

这里，我们只介绍 $S=\frac{1}{2}$ 的情形．由后面的讨论可知，在低温下，这一方法导出了自旋波理论的结果；在高温下，这一方法导出了分子场理论的结果；而在中间温区，它又可以给出关于磁性从低温到高温过渡行为的定性描写．下面介绍这一方法．

一、关联函数和格林函数

我们把两个随时间变化的量 $A(t)$ 和 $B(t')$ 的乘积对于热力学系综的统计平均值定义为关联函数．在磁性理论中，有许多可观察的量需要借助于自旋关联函数

$$\langle S_i^\alpha(t)S_j^\beta(t')\rangle,\quad \alpha,\beta=x,y,z \tag{3.5.1}$$

来表示，其中 i,j 代表格点的位置；t,t' 代表时间；S^α 代表自旋 S 在 α 方向的投影．显然，式 (3.5.1) 描写了一个完整自旋系统中两个给定自旋间的时-空相关性．可以证明，如果系统处于稳定状态，式 (3.5.1) 所示的关联函数在时间上仅依赖于 $\tau=t-t'$；如果系统在空间是均匀的(或具有平移对称性)，则这一关联函数在空间上仅依赖于 $(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)$．

不仅如此，如果我们把式 (3.5.1) 写成更加一般的形式：

$$\langle A(t)B(t')\rangle \tag{3.5.2}$$

那么，计算式 (3.5.2) 类型的关联函数还是量子统计理论一个普遍令人感兴趣的问题．在量子力学中，$A(t)$，$B(t')$ 应分别为海森伯绘景中的算符 $\hat{A}(t),\hat{B}(t')$ 并且它们与薛定谔绘景中算符 $\hat{A},\hat{B}$ 有如下的关系：

$$\left.\begin{aligned}\hat{A}(t)&=e^{i\hat{H}t}\hat{A}e^{-i\hat{H}t}\\ \hat{B}(t')&=e^{i\hat{H}t'}\hat{B}e^{-i\hat{H}t'}\end{aligned}\right\} \tag{3.5.3}$$

为方便起见，上式采用了 $\hbar=1$ 的单位制．式(3.5.2)中的$\langle\cdots\rangle$表示对热力学系综的平均：

$$\langle\cdots\rangle=\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}\cdots)/\mathrm{Tr}e^{-\beta\hat{H}} \tag{3.5.4}$$

其中 $\beta = 1/k_B T$.

计算式 (3.5.2) 的一个方便途径是借助于下面引进的两类双时格林函数：推迟格林函数 $G^r(t,t')$ 和超前格林函数 $G^a(t,t')$，它们分别定义如下：

$$G^r(t,t') \equiv \langle\langle A(t);B(t')\rangle\rangle^r$$
$$= -i\theta(t-t')\langle[A(t),B(t')]_\eta\rangle \tag{3.5.5a}$$
$$G^a(t,t') \equiv \langle\langle A(t);B(t')\rangle\rangle^a$$
$$= i\theta(t'-t)\langle[A(t),B(t')]_\eta\rangle \tag{3.5.5b}$$

其中 $\theta(t-t')$ 为阶跃函数

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 1, & t > t' \\ 0, & t < t' \end{cases} \tag{3.5.6}$$

$[A,B]_\eta$ 为对易子或反对易子：

$$[A,B]_\eta = AB - \eta BA, \quad \eta = \pm 1. \tag{3.5.7}$$

对于玻色子系统，$\eta = 1$；对费米子系统，$\eta = -1$.

下面我们首先讨论关联函数和格林函数的关系，以便把关联函数表示成格林函数. 然后再讨论格林函数的求解问题，以便通过格林函数计算出关联函数，求出我们所需要的物理量.

为方便起见，将式 (3.5.2) 中的关联函数记为

$$F_{AB}(t-t') \equiv \langle A(t)B(t')\rangle \tag{3.5.8a}$$
$$F_{BA}(t-t') \equiv \langle B(t')A(t)\rangle \tag{3.5.8b}$$

对关联函数 $F_{BA}(t-t')$ 和 $F_{AB}(t-t')$ 进行傅里叶变换：

$$F_{BA}(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} I(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \tag{3.5.9}$$

$$F_{AB}(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} I'(w) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \tag{3.5.10}$$

由式 (3.5.9) 的傅里叶变换式得

$$\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t+i\beta)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} I(\omega) e^{-i\omega(t+i\beta-t')} d\omega$$
$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega(t-t')} d\omega \tag{3.5.11}$$

另一方面，按关联函数的定义

$$\begin{aligned}\langle\hat{B}(t')\hat{A}(t+i\beta)\rangle &= \mathrm{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}e^{i\hat{H}t'}\hat{B}e^{-iHt'}\\ &\quad\cdot e^{iH(t+i\beta)}\hat{A}e^{-i\hat{H}(t+i\beta)}]/\mathrm{Tr}e^{-\beta\hat{H}}\\ &= \mathrm{Tr}[e^{i\hat{H}(t+i\beta)}\hat{A}e^{-i\hat{H}(t+i\beta)}e^{-\beta\hat{H}}e^{i\hat{H}t'}\hat{B}e^{-i\hat{H}t'}]/\mathrm{Tr}e^{-\beta\hat{H}}\\ &= \mathrm{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}e^{iHt}\hat{A}e^{-iHt}e^{iHt'}\hat{B}e^{-iHt'}]/\mathrm{Tr}e^{-\beta\hat{H}}\\ &= \langle\hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle = F_{AB}(t-t') \qquad (3.5.12)\end{aligned}$$

比较上面两式得

$$F_{AB}(t-t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega)e^{\beta\omega}e^{-i\omega(t-t')}d\omega \qquad (3.5.13)$$

可见，

$$I'(\omega) = I(\omega)e^{\beta\omega}. \qquad (3.5.14)$$

其次，我们将推迟格林函数 $G^r(t-t')$ 也进行傅里叶变换：

$$G^r(t-t') = \langle\langle\hat{A}(t);\hat{B}(t')\rangle\rangle^r = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2\pi}G^r(E)e^{-iE(t-t')}dE \qquad (3.5.15)$$

其逆变换是

$$\begin{aligned}G^r(E) &= \int_{-\infty}^{\infty}G^r(t-t')e^{iE(t-t')}d(t-t')\\ &= \frac{1}{i}\int_{-\infty}^{\infty}e^{iE(t-t')}\theta(t-t')\{\langle\hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle\\ &\quad -\eta\langle\hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle\}d(t-t') \qquad (3.5.16)\end{aligned}$$

将式 (3.5.9) 及式 (3.5.13) 代入，得到

$$\begin{aligned}G^r(E) &= \int_{-\infty}^{\infty}d\omega I(\omega)[e^{\beta\omega}-\eta]\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty}d(t-t')\\ &\quad\cdot e^{i(E-\omega)(t-t')}\theta(t-t') \qquad (3.5.17)\end{aligned}$$

由于阶跃函数可表示为

$$\theta(t-t') = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-ix(t-t')}}{x+i\varepsilon}dx,\ (\varepsilon\neq 0) \qquad (3.5.18)$$

将上式代入式 (3.5.17)，并取 $\eta = 1$ (自旋系统属于玻色子系统)，得出

$$G^r(E) = \frac{1}{(2\pi)^2}\iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\omega)(e^{\beta\omega}-1)e^{i(E-\omega-x)(t-t')}}{x+i\varepsilon} d\omega \cdot d(t-t')dx \tag{3.5.19}$$

先对 $(t-t')$ 积分，得

$$G^r(E) = \frac{1}{2\pi}\iint_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\omega)(e^{\beta\omega}-1)\delta(E-\omega-x)}{x+i\varepsilon} d\omega dx \tag{3.5.20}$$

再对 x 积分，得

$$G^r(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\omega)(e^{\beta\omega}-1)}{E-\omega+i\varepsilon} d\omega \tag{3.5.21}$$

对超前格林函数进行傅里叶变换，同样可得

$$G^a(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\omega)(e^{\beta\omega}-1)}{E-\omega-i\varepsilon} d\omega \tag{3.5.22}$$

将两式合并，写为

$$G^{r,a}(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\omega)(e^{\beta\omega}-1)}{E-\omega\pm i\varepsilon} d\omega \tag{3.5.23}$$

式中的 E 为一实数. 如把 E 视为复数，则可将 $G^{r,a}(E)$ 从实数轴延拓到 E 的整个复平面.其中 $G^r(E)$ 在上半平面内解析，$G^a(E)$ 在下半平面内解析. 因之，可将 $G^r(E)$，$G^a(E)$ 看作是如下复变函数的两个组成部分：

$$G(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\omega)(e^{\beta\omega}-1)}{E-\omega} d\omega \tag{3.5.24}$$

在上半平面内，$G(E)$ 等于 $G^r(E)$；在下半平面内，$G(E)$ 等于 $G^a(E)$. $G(E)$ 称为格林函数.

利用下式

$$\frac{1}{E-\omega\pm i\varepsilon} = \frac{\mathscr{P}}{E-\omega} \mp i\pi\delta(E-\omega) \tag{3.5.25}$$

可由式 (3.5.23) 看出，$G^{r,a}(E)$ 的实部和虚部满足如下的色散关系：

$$\mathrm{Re}G^{r,a}(E) = \pm\frac{\mathscr{P}}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{Im}G^{r,a}(\omega)}{\omega-E} d\omega \tag{3.5.26}$$

另外，由式 (3.5.24) 可得出

$$G(\omega+i\varepsilon)-G(\omega-i\varepsilon)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}I(E)(e^{\beta E}-1)\left(\frac{1}{\omega+i\varepsilon-E}-\frac{1}{\omega-i\varepsilon-E}\right)dE \tag{3.5.27}$$

利用 δ 函数的如下形式

$$\delta(x)=\frac{1}{2\pi i}\left[\frac{1}{x-i\varepsilon}-\frac{1}{x+i\varepsilon}\right] \tag{3.5.28}$$

得到

$$G(\omega+i\varepsilon)-G(\omega-i\varepsilon)=-i(e^{\beta\omega}-1)I(\omega) \tag{3.5.29}$$

或写为

$$I(\omega)=i[G(\omega+i\varepsilon)-G(\omega-i\varepsilon)](e^{\beta\omega}-1)^{-1} \tag{3.5.30}$$

这称为谱定理。将式 (3.5.30) 代入式 (3.5.9)，得

$$F_{BA}(t-t')=\langle B(t')A(t)\rangle=i\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{G(\omega+i\varepsilon)-G(\omega-i\varepsilon)}{e^{\beta\omega}-1}e^{-i\omega(t-t')}d\omega \tag{3.5.31}$$

可见，如求得了格林函数 $G(E)$，即可算出关联函数 $F_{BA}(t-t')$。

下面我们再讨论如何计算格林函数的问题。计算格林函数有多种方法，这里仅介绍广为采用的运动方程的切断近似法。

根据海森伯算符的运动方程

$$i\frac{d}{dt}\hat{A}(t)=[\hat{A}(t),\hat{H}]_- \tag{3.5.32}$$

及阶跃函数 $\theta(t-t')$ 的微分性质

$$\frac{d}{dt}\theta(t-t')=\delta(t-t') \tag{3.5.33}$$

容易导出格林函数 $\langle\langle\hat{A}(t);\hat{B}(t')\rangle\rangle$ 的运动方程：

$$i\frac{d}{dt}G(t-t')=\delta(t-t')\langle[\hat{A}(t)\hat{B}(t')-\hat{B}(t')\hat{A}(t)]\rangle$$

$$-i\theta(t-t')\left\langle\left[\left(i\frac{d\hat{A}(t)}{dt}\right)\hat{B}(t')-\hat{B}(t')\left(i\frac{d\hat{A}(t)}{dt}\right)\right]\right\rangle$$

$$=\delta(t-t')\langle[\hat{A}(t)\hat{B}(t')-\hat{B}(t')\hat{A}(t)]\rangle$$
$$+\langle\langle\{\hat{A}(t)\hat{H}-\hat{H}\hat{A}(t)\};\ \hat{B}(t')\rangle\rangle=\delta(t-t')$$
$$\times\langle[\hat{A}(t)\hat{B}(t')-\hat{B}(t')\hat{A}(t)]\rangle+G_{[\hat{A},\hat{H}],\hat{B}}(t-t') \tag{3.5.34}$$

其中 $G_{[\hat{A},\hat{H}],\hat{B}}(t-t')$ 是算符 $[\hat{A},\hat{H}]$ 和 $\hat{B}$ 所构成的新格林函数，它比原来的格林函数具有更高的阶数. 如果再求新格林函数的运动方程，则又会出现更新的格林函数. 这样继续下去，将会得到一系列互相耦合、阶数越来越高的格林函数的运动方程链，以至无穷. 为了能够近似地求解这一运动方程链，可以对某一阶格林函数作切断近似，即将它近似地用较低阶的格林函数来表示. 这样，方程链在某一阶格林函数便终止了. 于是，可从这有限多的方程组中解出所涉及的各阶格林函数. 这一求解格林函数的过程通常称为"解锁". 下面我们用这一方法来处理铁磁系统的自发磁化.

二、格林函数方法在处理铁磁系统中的应用

如上所述，当用格林函数方法计算有关的物理量时，一般有三个主要步骤:

首先，根据所求的物理量，选择适当的算符 $\hat{A},\hat{B}$ 组成格林函数 $\langle\langle\hat{A}(t);\hat{B}(t')\rangle\rangle$.

其次，建立 $\langle\langle\hat{A}(t);\hat{B}(t')\rangle\rangle$ 的运动方程链，用切断近似求解. 求出 $\langle\langle\hat{A}(t);\hat{B}(t')\rangle\rangle$ 及其傅里叶变换 $G(E)$.

最后利用谱定理求出关联函数，计算出所求的物理量.

现在按上述三个步骤计算铁磁系统的自发磁化:

(1) 算符 $\hat{A},\hat{B}$ 的选择

为了计算自发磁化，需要计算 $\hat{S}^z$ 的系综平均值. 但一个算符 $\hat{S}^z$ 无法组成格林函数. 考虑到

$$(\hat{S}_i)^2=(\hat{S}_i^z)^2+\frac{1}{2}(\hat{S}_i^-\hat{S}_i^+ + \hat{S}_i^+\hat{S}_i^-) \tag{3.5.35}$$

并注意到如下的对易关系：

$$\left.\begin{aligned}&[\hat{S}_i^+,\hat{S}_j^-]_- = 2\hat{S}_i^z\delta_{ij}\\&[\hat{S}_i^+,\hat{S}_j^z]_- = -\hat{S}_i^+\delta_{ij}\\&[\hat{S}_i^-,\hat{S}_j^z]_- = \hat{S}_i^-\delta_{ij}\end{aligned}\right\} \tag{3.5.36}$$

在 $S=\frac{1}{2}$ 的情况下，容易得出

$$\hat{S}_i^z = \frac{1}{2} - \hat{S}_i^-\hat{S}_i^+ \tag{3.5.37}$$

因此可选用 $\hat{S}_i^+$ 和 $\hat{S}_j^-$ 构成格林函数：

$$G(t-t') = \langle\langle \hat{S}_i^+(t);\hat{S}_j^-(t')\rangle\rangle. \tag{3.5.38}$$

(2) 建立 $\langle\langle \hat{S}^+(t);\ \hat{S}^-(t')\rangle\rangle$ 的运动方程链，用切断近似求解.

当铁磁体沿 z 轴受外磁场 H 作用时，铁磁系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = -g\mu_B H\sum_i \hat{S}_i^z - 2J\sum_{(i,a)} \boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_{i+a} \tag{3.5.39}$$

其中 i 代表原子格点的位置，a 为最近邻格点间的位矢. 应用式 (3.5.36) 中的对易关系，由

$$\begin{aligned}i\frac{d}{dt}\hat{S}_i^+(t) &= [\hat{S}_i^+(t),\hat{H}]_- = g\mu_B H\hat{S}_i^+(t)\\&\quad -2J\sum_a[\hat{S}_i^z(t)\hat{S}_{i+a}^+(t) - \hat{S}_{i+a}^z(t)\hat{S}_i^+(t)]\end{aligned} \tag{3.5.40}$$

可建立格林函数 $\langle\langle \hat{S}_i^+(t);\hat{S}_j^-(t')\rangle\rangle$ 的运动方程：

$$\begin{aligned}&i\frac{d}{dt}\langle\langle \hat{S}_i^+(t);\hat{S}_j^-(t')\rangle\rangle\\&\quad = \delta(t-t')\langle[\hat{S}_i^+(t)\hat{S}_j^-(t') - \hat{S}_j^-(t')\hat{S}_i^+(t)]\rangle\\&\qquad -i\theta(t-t')\left\langle\left[\left(i\frac{d\hat{S}_i^+(t)}{dt}\right)\hat{S}_j^-(t') - \hat{S}_j^-(t')\right.\right.\\&\qquad\left.\left.\cdot\left(i\frac{d\hat{S}_i^+(t)}{dt}\right)\right]\right\rangle = 2\delta(t-t')\langle\hat{S}_i^z\rangle\delta_{ij}\\&\qquad +\left\langle\left\langle i\frac{d\hat{S}_i^+(t)}{dt};\ \hat{S}_j^-(t')\right\rangle\right\rangle = 2\delta(t-t')\langle\hat{S}_i^z\rangle\delta_{ij}\end{aligned}$$

$$+ g\mu_B H\langle\langle \hat{S}_i^+(t);\ \hat{S}_i^-(t')\rangle\rangle$$

$$- 2J\sum_a \{\langle\langle \hat{S}_i^z(t)\hat{S}_{i+a}^+(t);\hat{S}_i^-(t')\rangle\rangle$$

$$- \langle\langle \hat{S}_{i+a}^z(t)\hat{S}_i^+(t);\hat{S}_i^-(t')\rangle\rangle\} \qquad (3.5.41)$$

上式右方出现了三个算符组成的格林函数，如果再求这些高阶格林函数的运动方程，将会出现更高阶的格林函数．这样下去，将导致无穷多个方程所组成的链．现在我们对这个方程链作切断求解．在上式的 $\langle\langle \hat{S}_i^z(t)\hat{S}_{i+a}^+(t);\hat{S}_i^-(t')\rangle\rangle$，$\langle\langle \hat{S}_{i+a}^z(t)\hat{S}_i^+(t);\ \hat{S}_i^-(t')\rangle\rangle$ 两项中，若以 $\hat{S}_i^z(t)$，$\hat{S}_{i+a}^z(t)$ 的系综平均值 $\langle S_i^z(t)\rangle$，$\langle S_{i+a}^z(t)\rangle$ 分别代替式中的 $\hat{S}_i^z(t)$ 和 $\hat{S}_{i+a}^z(t)$，并注意到对于均匀和平衡系统，$\langle S_i^z(t)\rangle = \langle S^z\rangle$，即 $S_i^z(t)$ 的系综平均值与 i 和 t 无关．于是，近似有

$$\langle\langle \hat{S}_i^z(t)\hat{S}_{i+a}^+(t);\hat{S}_i^-(t')\rangle\rangle \approx \langle S^z\rangle\langle\langle \hat{S}_{i+a}^+(t);\hat{S}_i^-(t')\rangle\rangle \qquad (3.5.42a)$$

$$\langle\langle \hat{S}_{i+a}^z(t)\hat{S}_i^+(t);\hat{S}_i^-(t')\rangle\rangle \approx \langle S^z\rangle\langle\langle \hat{S}_i^+(t);\hat{S}_i^-(t')\rangle\rangle \qquad (3.5.42b)$$

这种近似的实质是忽略了格点 i 与格点 $i+a$ 间的关联，即认为 $\hat{S}_i^z$ 独立于 $\hat{S}_{i+a}^+$；$\hat{S}_{i+a}^z$ 独立于 $\hat{S}_i^+$．在这一近似下，

$$i\frac{d}{dt}\langle\langle \hat{S}_i^+(t);\hat{S}_j^-(t')\rangle\rangle$$

$$= 2\delta(t-t')\langle S^z\rangle\delta_{ij} + g\mu_B H\langle\langle \hat{S}_i^+(t);\hat{S}_j^-(t')\rangle\rangle$$

$$- 2J\langle S^z\rangle\sum_a \{\langle\langle \hat{S}_{i+a}^+(t);\hat{S}_j^-(t')\rangle\rangle$$

$$- \langle\langle \hat{S}_i^+(t);\hat{S}_j^-(t')\rangle\rangle\} \qquad (3.5.43)$$

将格林函数 $\langle\langle \hat{S}_i^+(t);\hat{S}_j^-(t')\rangle\rangle$ 对 $(t-t')$ 进行傅里叶变换：

$$G_{i,j}(t-t') = \langle\langle \hat{S}_i^+(t);\hat{S}_j^-(t')\rangle\rangle$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2\pi}G_{i,j}(E)e^{-iE(t-t')}dE \qquad (3.5.44)$$

其逆变换为

$$G_{i,j}(E) = \langle\langle \hat{S}_i^+;\hat{S}_j^-\rangle\rangle(E) = \int_{-\infty}^{\infty}G_{i,j}(t-t')e^{iE(t-t')}dt \qquad (3.5.45)$$

将式 (3.5.44) 代入式 (3.5.43) 并应用式 (3.5.45)，得

$$EG_{i,j}(E) = 2\langle S^z\rangle\delta_{i,j} + g\mu_B H G_{i,j}(E) - 2J\langle S^z\rangle \sum_a \{G_{i+a,j}(E) - G_{i,j}(E)\} \quad (3.5.46)$$

对于均匀的系统，$G_{i,j}(E)$ 仅依赖于 $(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)$，因而可对$(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)$作傅里叶变换：

$$G_{i,j}(E) = \langle\langle \hat{S}_i^+ ; \hat{S}_j^- \rangle\rangle(E) = \frac{1}{N}\sum_k g_k(E) e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)} \quad (3.5.47)$$

其逆变换为

$$g_k(E) = \sum_i G_{ij}(E) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)} \quad (3.5.48)$$

其中N为格点总数，式 (3.5.47) 中对 $\boldsymbol{k}$ 的求和只限于第一布里渊区．如令

$$J(\boldsymbol{k}) = J\sum_a e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}} \quad (3.5.49)$$

并注意到

$$\delta_{ij} = \frac{1}{N}\sum_k e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)} \quad (3.5.50)$$

于是由式 (3.5.46) 得到

$$Eg_k(E) = 2\langle S^z\rangle + g\mu_B H g_k(E) - 2\langle S^z\rangle \cdot [J(\boldsymbol{k}) - J(0)] g_k(E) \quad (3.5.51a)$$

或写为

$$[E - E(\boldsymbol{k})] g_k(E) = 2\langle S^z\rangle \quad (3.5.51b)$$

其中

$$E(\boldsymbol{k}) = g\mu_B H + 2\langle S^z\rangle[J(0) - J(\boldsymbol{k})] \quad (3.5.52)$$

式 (3.5.51b) 的通解是

$$g_k(E) = \frac{2\langle S^z\rangle}{E - E(\boldsymbol{k})} + C(E)\delta[E - E(\boldsymbol{k})] \quad (3.5.53)$$

其中 $C(E)$ 是无奇异性的任意函数．为了确定上式的完整解，需要利用色散关系式 (3.5.26)．不难看出，上式满足色散关系的条件是 $C(E) = 0$，因而有

$$g_k(E) = \frac{2\langle S^z\rangle}{E - E(\boldsymbol{k})} \tag{3.5.54}$$

可见，格林函数的极点是 $E(\boldsymbol{k})$，因而 $E(\boldsymbol{k})$ 也就是铁磁系统的元激发能量．根据式 (3.5.49)

$$J(0) = zJ$$

其中 z 为配位数．如设

$$\gamma_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{z}\sum_{a} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}} \tag{3.5.55}$$

则由式 (3.5.52) 可得

$$E(\boldsymbol{k}) = g\mu_B H + 2zJ\langle S^z\rangle(1 - \gamma_{\boldsymbol{k}}) \tag{3.5.56}$$

在低温下，当 $\langle S^z\rangle \approx S$ 时，式 (3.5.56) 即为自旋波的能谱．

将式 (3.5.54) 代入式 (3.5.47)，最后得到格点空间中的格林函数为

$$G_{i,j}(E) = \langle\langle \hat{S}_i^+ ; \hat{S}_j^- \rangle\rangle(E) = \frac{2\langle S^z\rangle}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{E - E(\boldsymbol{k})} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)} \tag{3.5.57}$$

(3) 利用谱定理计算关联函数和磁化强度

由式 (3.5.57) 得

$$G(\omega + i\varepsilon) = \langle\langle \hat{S}_i^+ ; \hat{S}_j^- \rangle\rangle(E = \omega + i\varepsilon)$$

$$= \frac{2\langle S^z\rangle}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{\omega - E(\boldsymbol{k}) + i\varepsilon} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)} \tag{3.5.58a}$$

$$G(\omega - i\varepsilon) = \langle\langle \hat{S}_i^+ ; \hat{S}_j^- \rangle\rangle(E = \omega - i\varepsilon)$$

$$= \frac{2\langle S^z\rangle}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{\omega - E(\boldsymbol{k}) - i\varepsilon} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)} \tag{3.5.58b}$$

将以上两式代入式 (3.5.31)，并令 $t = t'$，$i = j$，得到

$$\langle \hat{S}_i^- \hat{S}_i^+ \rangle = i\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\beta\omega} - 1} \frac{\langle S^z\rangle}{\pi N}\sum_{\boldsymbol{k}} \left(\frac{1}{\omega - E(\boldsymbol{k}) + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega - E(\boldsymbol{k}) - i\varepsilon} \right) = \frac{2\langle S^z\rangle}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{e^{\beta E(\boldsymbol{k})} - 1} \tag{3.5.59}$$

注意应用式 (3.5.37) 中的关系，不难得出

$$\langle S^z\rangle = \frac{1}{2} - \langle \hat{S}_i^- \hat{S}_i^+ \rangle = \frac{1}{2} - \frac{2\langle S^z\rangle}{N} \sum_k \frac{1}{e^{\beta E(k)} - 1} \tag{3.5.60}$$

即有

$$\langle S^z\rangle = \left[2 \times \left(1 + \frac{2}{N} \sum_k \frac{1}{e^{\beta E(k)} - 1}\right)\right]^{-1} \tag{3.5.61a}$$

其中

$$E(k) = g\mu_B H + 2\langle S^z\rangle [J(0) - J(k)] \tag{3.5.61b}$$

由于 $E(k)$ 中含有 $\langle S^z\rangle$，故式 (3.5.61a) 是 $\langle S^z\rangle$ 的超越方程. 严格求解是困难的，但在不同的温度范围内可求出不同形式的近似解：

(i) 低温下的自发磁化

外磁场 $H = 0$，并取约化温度 τ 代替 T

$$\tau = \frac{k_B T}{J(0)}$$

当温度很低时，$\tau \to 0$，可将 $\sum_k \frac{1}{e^{\beta E(k)} - 1}$ 展开如下

$$\sum_k \frac{1}{e^{\beta E(k)} - 1} = \frac{Nv}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} k^2 dk \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{2n}{\tau}\left(1 - \frac{J(k)}{J(0)}\right)\langle S^z\rangle} \tag{3.5.62}$$

对于简立方晶格，如近似地取

$$J(k) \approx J_0(1 - k^2 a^2)$$

则上式变为

$$\sum_k \frac{1}{e^{\beta E(k)} - 1} = \frac{Nv}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{2n}{\tau} k^2 a^2 \langle S^z\rangle} k^2 dk = N\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{3\tau}{4\pi v\langle S^z\rangle}\right)^{3/2}$$

其中，v 是元胞体积，对于简立方晶格 $v = 1$；$\zeta(x)$ 是黎曼 ζ 函

数．将上式代入式 (3.5.60)，给出

$$\langle S^z\rangle = \frac{1}{2} - \frac{2\langle S^z\rangle}{N} N\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{3\tau}{4\pi v\langle S^z\rangle}\right)^{3/2}$$

在低温下，可把上式右端的 $\langle S^z\rangle$ 近似取为 $\frac{1}{2}$，于是有

$$\langle S^z\rangle = \frac{1}{2} - \zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{3\tau}{2\pi v}\right)^{3/2} \tag{3.5.63}$$

这正是布洛赫的 $T^{3/2}$ 定律．当然，上式的计算是粗糙的．如将式 (3.5.61) 中的 T 代换为 τ，并按 τ 的方幂展开，则可得到

$$\langle S^z\rangle = \frac{1}{2} - a_1\tau^{3/2} - a_2\tau^{5/2} - a_3\tau^3 - \cdots \tag{3.5.64}$$

其中 a_1, a_2, a_3 依赖于晶体结构．可以看出，式 (3.5.64) 的前三项与自旋波理论结果完全相同，而第四项是自旋波理论结果所没有的，这种误差来自我们所采取的退耦方式．

(ii) 居里温度附近的自发磁化

将式 (3.5.60) 两边除以 $\langle S^z\rangle$，利用 $1 = \sum_k \frac{1}{N}$ 关系，可得

$$\frac{1}{2\langle S^z\rangle} = \frac{1}{N}\sum_k \coth\left[\frac{1}{2}\beta E(\boldsymbol{k})\right] \tag{3.5.65}$$

设外磁场 $H = 0$，于是根据式 (3.5.61b) 有

$$\langle S^z\rangle = \left\{\frac{2}{N}\sum_k \coth\left[\frac{\langle S^z\rangle\left(1 - \frac{J(\boldsymbol{k})}{J(0)}\right)}{\tau}\right]\right\}^{-1} \tag{3.5.66}$$

当 $T \to T_c$ 时，$\langle S^z\rangle \to 0$，可将 $\sum_k \coth\left[\frac{\langle S^z\rangle\left(1 - \frac{J(\boldsymbol{k})}{J(0)}\right)}{\tau}\right]$ 按 $\langle S_z\rangle$ 展为罗朗级数：

$$\sum_k \coth\left[\frac{\langle S^z\rangle\left(1 - \frac{J(\boldsymbol{k})}{J(0)}\right)}{\tau}\right] = \sum_k \left[\frac{\tau}{\langle S^z\rangle\left(1 - \frac{J(\boldsymbol{k})}{J(0)}\right)}\right.$$

$$+\frac{\langle S^z\rangle\left(1-\frac{J(k)}{J(0)}\right)}{3\tau}-O(\langle S^z\rangle^3)\Bigg] \tag{3.5.67}$$

因为

$$\frac{1}{N}\sum_k\left[1-\frac{J(k)}{J(0)}\right]=1$$

$$\frac{1}{N}\sum_k\frac{1}{1-\frac{J(k)}{J(0)}}=F(-1)$$

$$=\begin{cases}1.51638, & \text{对于简立方晶体}\\ 1.39320, & \text{对于体心立方晶体}\\ 1.34466, & \text{对于面心立方晶体}\end{cases} \tag{3.5.68}$$

故有

$$\frac{1}{N}\sum_k\coth\left[\frac{\langle S^z\rangle\left(1-\frac{J(k)}{J(0)}\right)}{\tau}\right]$$

$$=\frac{\tau}{\langle S^z\rangle}F(-1)+\frac{\langle S^z\rangle}{3\tau}+O(\langle S^z\rangle^3) \tag{3.5.69}$$

将上式代入式 (3.5.66)，得到

$$\langle S^z\rangle=\sqrt{3\tau\left[\frac{1}{2}-\tau F(-1)\right]} \tag{3.5.70}$$

可见，当

$$\tau=\tau_c=\frac{1}{2F(-1)} \tag{3.5.71a}$$

时，$\langle S^z\rangle=0$，即自发磁化消失．所以，居里温度是

$$T_c=\frac{J(0)\tau_c}{k_B}=\frac{zJ}{2k_BF(-1)} \tag{3.5.71b}$$

对于三种立方晶格，k_BT_c/J 的计算值由表 3.3 列出．为了进行比较，表中还列出了用高温展开近似方法所求得的，$S=\frac{1}{2}$ 时的

$k_B T_c/J$ 的标准数值。可见，两者大体相符。

表 3.3　用两种方法计算的 T_c/J 值

晶体结构		s. c. ($z=6$)	b. c. c. ($z=8$)	f. c. c. ($z=12$)
$k_B T_c/J$	高温展开	1.677	2.517	4.013
	格林函数	1.978	2.871	4.462

当 $T \to T_c$ 时，$\tau \to \tau_c$，于是式 (3.5.70) 成为

$$\langle S^z \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}}(\tau_c - \tau)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3k_B}{2zJ}}(T_c - T)^{\frac{1}{2}} \tag{3.5.72}$$

可见，与分子场近似结果的形式完全相似。

(iii) 高温磁化率

当 $T \gg T_c$ 时，$\tau \gg 1$. 如令

$$t_1 = \tanh\left\{\frac{\langle S^z \rangle}{\tau}\,[1 - J(\boldsymbol{k})/J(0)]\right\} \tag{3.5.73}$$

$$t_0 = \tanh\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{g\mu_B H}{k_B T}\right) \tag{3.5.74}$$

则由式 (3.5.65)、式 (3.5.61b) 可得

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \coth\left[\frac{g\mu_B H}{2k_B T} + \frac{\langle S^z \rangle (1 - J(\boldsymbol{k})/J(0))}{\tau}\right]$$

$$= \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1 + t_0 t_1}{t_0 + t_1} = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{t_0}\left[1 + (1 - t_0^2) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{t_1}{t_0}\right)^n\right] \tag{3.5.75}$$

由于 $\tau \gg 1$，可将 t_1 对 τ^{-1} 作泰勒展开。注意到

$$\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} [1 - J(\boldsymbol{k})/J(0)] = 1 \tag{3.5.76a}$$

$$\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} [1 - J(\boldsymbol{k})/J(0)]^2 = \frac{z+1}{z} \tag{3.5.76b}$$

我们可得出

$$\frac{1}{N}\sum_{k}\coth\left[\frac{g\mu_B H}{2k_B T}+\frac{\langle S^z\rangle(1-J(k)/J(0))}{\tau}\right]$$
$$=\frac{\langle S^z\rangle}{\tau}+\frac{1}{t_0}\left[1-\frac{\langle S^z\rangle}{t_0\tau}+\frac{1-t_0^2}{t_0^2}\right.$$
$$\left.\cdot\frac{z+1}{z}\left(\frac{\langle S^z\rangle}{\tau}\right)^2+O\left(\frac{1}{\tau}\right)^3\right]. \tag{3.5.77}$$

当 $\tau\gg 1$，$H\to 0$（即 $t_0\to 0$）时，显然 $\langle S^z\rangle\ll 1$．将式 (3.5.77) 代入式 (3.5.65)，可得 $H\to 0$ 时的磁化率（注意到我们将 $\boldsymbol{M}$ 取在 $\langle S^z\rangle$ 的方向）：

$$\chi_0|_{H\to 0}=\left.\frac{dM}{dH}\right|_{H=0}=g\mu_B\left.\frac{d\langle S^z\rangle}{dH}\right|_{H=0}$$
$$=\frac{g^2\mu_B^2}{4k_B T}\left\{1+\frac{F(-1)T_c}{T}+\frac{z-1}{z}\right.$$
$$\left.\times\left[\frac{F(-1)T_c}{T}\right]^2+O\left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right\} \tag{3.5.78}$$

如果近似地认为 $\frac{z-1}{z}\approx 1$，则上式准确到 $O(T_c/T)^3$ 可写为

$$\chi_0=\frac{g^2\mu_B^2}{4k_B}\left(\frac{1}{T-F(-1)T_c}\right) \tag{3.5.79}$$

其形式符合居里-外斯定律，只不过顺磁居里点为 $F(-1)T_c$ 所代替．

三、格林函数方法在处理反铁磁系统中的应用

对于反铁磁系统，由于近邻格点上的自旋反平行对应较低的能量．因此我们可采用奈耳所提出的概念，即将反铁磁体的晶格 (s.c 或 b.c.c) 分成 A、B 两种次晶格，使相邻的格点(即具有不同磁化方向的格点)隶属于不同的次晶格(面心立方晶体不能简单地分成两种次晶格，我们暂不讨论)．如将次晶格 A 上的格点用 i_1 表示，自旋用 S_{i1} 表示；次晶格 B 上的格点用 i_2 表示，自旋用 S'_{i2} 表

示．当沿 z 轴加外磁场 H 时，按海森伯模型，其哈密顿量为

$$\hat{H} = -g\mu_B H \sum_i \hat{S}_i^z - J \sum_{i1,i2} \hat{\boldsymbol{S}}_{i1} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}'_{i2} \tag{3.5.80}$$

由于 $J < 0$，故可设 $J' = -J > 0$，于是有

$$\hat{H} = -g\mu_B H \sum_i \hat{S}_i^z + J' \sum_{i1,i2} \hat{\boldsymbol{S}}_{i1} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}'_{i2} \tag{3.5.81}$$

为了简单起见，我们只讨论 $S = \frac{1}{2}$ 的情况，并且只讨论与次晶格的自发磁化有关的问题．因此可令外磁场 $H = 0$，于是 $\hat{H}$ 简化为

$$\hat{H} = J' \sum_{i1,i2} \hat{\boldsymbol{S}}_{i1} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}'_{i2} \tag{3.5.82}$$

显然，相邻格点上的自旋反平行时能量较低．但是可以证明，这种相邻格点上自旋完全反平行的状态并不是系统的基态，实际上它根本就不是式 (3.5.82) 的本征态．并且，计算反铁磁系统的基态本身就是一个异常复杂的问题，其严格解至今尚未找到．

这里，我们将应用格林函数方法对反铁磁系统作如下的计算：

(1) 绝对零度下，每个格点上的平均磁矩；

(2) 低温下次晶格的自发磁化同温度的关系；

(3) 当 $T \lesssim T_N$ (奈耳温度)时，次晶格的自发磁化同温度的关系．

1. 选取算符，构造格林函数

在式 (3.5.82) 中对次晶格 B 上的自旋算符 $\hat{S}'_{i2}$ 作如下变换

$$\hat{S}_{i2}^{z\prime} = -\hat{S}_{i2}^z, \quad \hat{S}_{i2}^{+\prime} = \hat{S}_{i2}^-, \quad \hat{S}_{i2}^{-\prime} = \hat{S}_{i2}^+ \tag{3.5.83}$$

不难验证，变换后的算符 $\hat{S}_{i2}^{\pm}$，$\hat{S}_{i2}^z$ 仍满足自旋算符的对易关系，这时 $\hat{H}$ 相应地变为

$$\hat{H} = -J' \sum_{i_1,i_2} \hat{S}_{i1}^z \hat{S}_{i2}^z + \frac{J'}{2} \sum_{i1,i2} (\hat{S}_{i1}^+ \hat{S}_{i2}^+ + \hat{S}_{i1}^- \hat{S}_{i2}^-) \tag{3.5.84}$$

为了计算 $\langle S^z \rangle$，选取 $\hat{A} = \hat{S}_{i1}^+$，$\hat{B} = \hat{S}_{j1}^-$，构成格林函数

$$G(t - t') = \langle\langle \hat{S}_{i1}^+(t); \hat{S}_{j1}^-(t') \rangle\rangle \tag{3.5.85}$$

2. 根据式 (3.5.34) 建立格林函的运动方程

$$i\frac{d}{dt}\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=\delta(t-t')\langle(\hat{S}_{i1}^{+}(t)\hat{S}_{j1}^{-}(t')-\hat{S}_{j1}^{-}(t')\hat{S}_{i1}^{+}(t))\rangle+\left\langle\left\langle i\frac{d}{dt}\hat{S}_{i1}^{+}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\right\rangle\right\rangle$$

$$=2\delta(t-t')\delta_{i1j1}\langle S_{i1}^{z}\rangle+\langle\langle[\hat{S}_{i1}^{+}(t),\hat{H}]_{-};\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle$$

$$=2\delta(t-t')\delta_{i1j1}\langle S_{i1}^{z}\rangle+J'\sum_{i2}\langle\langle(\hat{S}_{i1}^{+}(t)\hat{S}_{i2}^{z}(t)+\hat{S}_{i1}^{z}(t)\hat{S}_{i2}^{-}(t));\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle \tag{3.5.86}$$

作切断近似，以 S_{i1}^{z},S_{i2}^{z} 的系综平均值来代替 S_{i1}^{z}, S_{i2}^{z}; 并注意到 $\langle S_{i1}^{z}\rangle=\langle S_{i2}^{z}\rangle=\langle S^{z}\rangle$, 于是有

$$\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+}(t)\hat{S}_{i2}^{z}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=\langle S^{z}\rangle\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle \tag{3.5.87a}$$

$$\langle\langle\hat{S}_{i1}^{z}(t)\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=\langle S^{z}\rangle\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle \tag{3.5.87b}$$

作上述近似后，又出现了新的格林函数 $\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle$，它不同于原来的格林函数 $\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle$，是由两个次晶格的格点 ($i2$ 和 $j1$) 上的算符所组成的格林函数。

为了计算这一新的格林函数，需要再建立它的运动方程

$$i\frac{d}{dt}\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=\left\langle\left\langle i\frac{d}{dt}\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\right\rangle\right\rangle$$

$$=\langle\langle[\hat{S}_{i2}^{-}(t),\hat{H}]_{-};\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle$$

$$=-J'\sum_{i_1}\langle\langle(\hat{S}_{i1}^{z}(t)\hat{S}_{i2}^{-}(t)+\hat{S}_{i1}^{+}(t)\hat{S}_{i2}^{z}(t));\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle \tag{3.5.88}$$

同样作切断近似

$$\langle\langle\hat{S}_{i1}^{z}(t)\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=\langle S^{z}\rangle\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle \tag{3.5.89a}$$

$$\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+}(t)\hat{S}_{i2}^{z}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=\langle S^{z}\rangle\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle \tag{3.5.89b}$$

在这一近似下，式 (3.5.86) 和式(3.5.88)成为封闭的联立方程组：

$$i\frac{d}{dt}\langle\langle S_{i1}^{+}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=2\delta(t-t')\delta_{ij}\langle S^{z}\rangle+J'\langle S^{z}\rangle\left\{z\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle\right.$$

$$+\sum_{i2}\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle\Big\} \tag{3.5.90a}$$

$$i\frac{d}{dt}\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=-J'\langle S^z\rangle\Big\{z\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle$$

$$+\sum_{i2}\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle\Big\} \tag{3.5.90b}$$

对时间作傅里叶变换

$$\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dE}{2\pi}\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle e^{-iE(t-t')} \tag{3.5.91a}$$

$$\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-}(t);\hat{S}_{j1}^{-}(t')\rangle\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dE}{2\pi}\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle e^{-iE(t-t')} \tag{3.5.91b}$$

由式 (3.5.90) 给出

$$(E-zJ'\langle S^z\rangle)\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle=2\delta_{ij}\langle S^z\rangle+J'\langle S^z\rangle\sum_{i2}\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle \tag{3.5.92a}$$

$$(E+zJ'\langle S^z\rangle)\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle=-J'\langle S^z\rangle\sum_{i1}\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle \tag{3.5.92b}$$

再对空间作傅里叶变换

$$\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle=\frac{2}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}g_{\boldsymbol{k}}(E)e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{i1}-\boldsymbol{R}_{j1})} \tag{3.5.93a}$$

$$\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle=\frac{2}{N}\sum_{\boldsymbol{k}}f_{\boldsymbol{k}}(E)e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{i2}-\boldsymbol{R}_{j1})} \tag{3.5.93b}$$

其中

$$g_{\boldsymbol{k}}(E)=\sum_{i1}\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{i1}-\boldsymbol{R}_{j1})} \tag{3.5.94a}$$

$$f_{\boldsymbol{k}}(E)=\sum_{i2}\langle\langle\hat{S}_{i2}^{-};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{i2}-\boldsymbol{R}_{j1})} \tag{3.5.94b}$$

于是,在 $\boldsymbol{k}$ 空间中式 (3.5.92) 成为

$$\left.\begin{aligned}(E-zJ'\langle S^z\rangle)g_{\boldsymbol{k}}(E)-J'\langle S^z\rangle\gamma(\boldsymbol{k})f_{\boldsymbol{k}}(E)&=2\langle S^z\rangle\\(E+zJ'\langle S^z\rangle)f_{\boldsymbol{k}}(E)+J'\langle S^z\rangle\gamma(\boldsymbol{k})g_{\boldsymbol{k}}(E)&=0\end{aligned}\right\} \tag{3.5.95}$$

其中

$$\gamma(\boldsymbol{k})=\frac{1}{z}\sum_{\boldsymbol{a}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}} \tag{3.5.96}$$

z 是配位数，$\boldsymbol{a}$ 是近邻原子间的位矢．解联立方程 (3.5.95) 得，

$$g_{\boldsymbol{k}}(E)=\frac{\langle S^z\rangle}{E(\boldsymbol{k})}\left[\frac{E(\boldsymbol{k})+zJ'\langle S^z\rangle}{E-E(\boldsymbol{k})}+\frac{E(\boldsymbol{k})-zJ'\langle S^z\rangle}{E+E(\boldsymbol{k})}\right] \tag{3.5.97a}$$

$$f_{\boldsymbol{k}}(E)=-\frac{\langle S^z\rangle}{E(\boldsymbol{k})}\left[\frac{J'\langle S^z\rangle\gamma(\boldsymbol{k})}{E-E(\boldsymbol{k})}-\frac{J'\langle S^z\rangle\gamma(\boldsymbol{k})}{E+E(\boldsymbol{k})}\right] \tag{3.5.97b}$$

其中

$$E(\boldsymbol{k})=zJ'\langle S^z\rangle\sqrt{1-(\gamma(\boldsymbol{k}))^2} \tag{3.5.98}$$

将式 (3.5.97) 代入式 (3.5.93)，得到

$$\langle\langle\hat{S}_{j1}^{+};\hat{S}_{j1}^{-}\rangle\rangle=2\langle S^z\rangle\sum_{\boldsymbol{k}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{i1}-\boldsymbol{R}_{j1})}\frac{1}{E(\boldsymbol{k})}\cdot\left[\frac{E(\boldsymbol{k})+zJ'\langle S^z\rangle}{E-E(\boldsymbol{k})}+\frac{E(\boldsymbol{k})-zJ'\langle S^z\rangle}{E+E(\boldsymbol{k})}\right] \tag{3.5.99}$$

3. 由谱定理求关联函数

将式 (3.5.99) 代入式 (3.5.31)，得

$$\langle\hat{S}_{i1}^{-}\hat{S}_{i1}^{+}\rangle=i\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\frac{1}{e^{\beta\omega}-1}\{\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+};\hat{S}_{i1}^{-}\rangle\rangle(\omega+i\varepsilon)-\langle\langle\hat{S}_{i1}^{+};\hat{S}_{i1}^{-}\rangle\rangle(\omega-i\varepsilon)\}=i\frac{\langle S^z\rangle}{\pi N}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{1}{E(\boldsymbol{k})}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{e^{\beta\omega}-1}\cdot\left\{[E(\boldsymbol{k})+zJ'\langle S^z\rangle]\left[\frac{1}{\omega-E(\boldsymbol{k})+i\varepsilon}-\frac{1}{\omega-E(\boldsymbol{k})-i\varepsilon}\right]+[E(\boldsymbol{k})-zJ'\langle S^z\rangle]\cdot\left[\frac{1}{\omega+E(\boldsymbol{k})+i\varepsilon}-\frac{1}{\omega+E(\boldsymbol{k})-i\varepsilon}\right]\right\}$$

$$-\frac{2}{N}\langle S^z\rangle\sum_k\frac{1}{E(k)}\left[\frac{E(k)+zJ'\langle S^z\rangle}{e^{\beta E(k)}-1}\right.$$

$$\left.+\frac{E(k)-zJ'\langle S^z\rangle}{e^{-\beta E(k)}-1}\right]\equiv 2\langle S^z\rangle\Phi \tag{3.5.100}$$

其中

$$\Phi=\frac{1}{N}\sum_k\frac{1}{E(k)}\left[\frac{E(k)+zJ'\langle S^z\rangle}{e^{\beta E(k)}-1}+\frac{E(k)-zJ'\langle S^z\rangle}{e^{-\beta E(k)}-1}\right]$$

$$=-\frac{1}{N}\sum_k\left[\frac{\coth\dfrac{\beta E(k)}{2}}{\sqrt{1-[\gamma(k)]^2}}-1\right] \tag{3.5.101}$$

对于 $S=\frac{1}{2}$，由式 (3.5.37) 得到

$$\langle S^z\rangle=\frac{1}{2}\frac{1}{(1+2\Phi)} \tag{3.5.102}$$

式 (3.5.102) 和式 (3.5.101) 联立便可得出关于 $\langle S^z\rangle$ 的超越方程. 现在我们由它计算上面提出的三个问题.

(1) 绝对零度下每个格点上的平均磁矩

当 $T=0\,\mathrm{K}$ 时，由式 (3.5.101) 得到

$$\Phi_0=\frac{1}{N}\sum_k\left(\frac{1}{\sqrt{1-[\gamma(k)]^2}}-1\right)$$

$$=-\begin{cases}0.078, & \text{对于简立方晶格}\\ 0.0593, & \text{对于体心立方晶格}\end{cases} \tag{3.5.103}$$

代入式 (2.5.102)，得

$$\langle S^z\rangle_0=\frac{1}{2+4\Phi_0}=\begin{cases}0.433, & \text{对于简立方晶体}\\ 0.4472, & \text{对于体心立方晶体}\end{cases} \tag{3.5.104}$$

可见，$\langle S^z\rangle_0<\frac{1}{2}$.

(2) 低温下自发磁化同温度的关系

在低温下，$\beta E(k)\gg 1$，可将式 (3.5.101) 展为

$$\Phi = \frac{1}{N}\sum_{k}\left[\frac{\coth\dfrac{\beta E(k)}{2}}{\sqrt{1-[\gamma(k)]^2}}-1\right]$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{k}\left[\frac{1}{\sqrt{1-[\gamma(k)]^2}}\left(1+2\sum_{n=1}^{\infty}e^{-n\beta E(k)}\right)-1\right]$$

$$= \Phi_0+\frac{2}{N}\sum_{n=1}^{\infty}\left(\sum_{k}\frac{1}{\sqrt{1-[\gamma(k)]^2}}e^{-n\beta E(k)}\right)$$

$$= \Phi_0+\frac{2}{N}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\sum_{k}\frac{1}{\sqrt{1-[\gamma(k)]^2}}\exp(-n\beta zJ'\langle S^z\rangle\cdot\sqrt{1-[\gamma(k)]^2})\right] = \Phi_0+a_1\left(\frac{k_BT}{J'\langle S^z\rangle}\right)^2$$

$$+O\left(\frac{k_BT}{J'\langle S^z\rangle}\right)^4. \tag{3.5.105}$$

其中

$$a_1 = \begin{cases}\dfrac{\sqrt{3}\,\zeta(2)}{48\pi^2}, & \text{对于简立方晶格}\\[2ex] \dfrac{\zeta(2)}{64\pi^2}, & \text{对于体心立方晶格}\end{cases}$$

由此可得低温下简立方晶格的自发磁化为

$$M(T) = g\mu_B\langle S^z\rangle = g\mu_B\left[\langle S^z\rangle_0-\frac{\sqrt{3}\,\zeta(2)}{12\pi^2}\left(\frac{k_BT}{J'}\right)^2-O\left(\frac{k_BT}{J'}\right)^4\right] \tag{3.5.106}$$

体心立方晶格的自发磁化为

$$M(T) = g\mu_B\left[\langle S^z\rangle_0-\frac{\zeta(2)}{16\pi^2}\left(\frac{k_BT}{J'}\right)^2-O\left(\frac{k_BT}{J'}\right)^4\right] \tag{3.5.107}$$

(3) $T\lesssim T_N$ 时的自发磁化

当温度接近奈耳温度 T_N 时，$\langle S^z\rangle\to 0$，因而可将式 (3.5.101)

中的φ对$\langle S^z\rangle$作罗朗展开

$$\Phi = \frac{1}{N}\sum_{k}\left[\frac{\coth\left(\frac{\beta E(k)}{2}\right)}{\sqrt{1-[\gamma(k)]^2}}-1\right]$$
$$= \frac{C''k_BT}{zJ'\langle S^z\rangle} - \frac{1}{2} + \frac{zJ'\langle S^z\rangle}{12k_BT} + O(\langle S^z\rangle^2) \quad (3.5.108)$$

其中

$$C'' = \frac{2}{N}\sum_{k}\frac{1}{1-[\gamma(k)]^2} = \begin{cases}1.516, \text{对简立方晶格}\\ 1.393, \text{对体心立方晶格}\end{cases}$$

将式(3.5.108)代入式(3.5.102)，可得

$$\langle S^z\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{C''}\frac{T}{T_N}\left(1-\frac{T}{T_N}\right)} \quad (3.5.109)$$

其中

$$T_N = \frac{zJ'}{4C''k_B} \quad (3.5.110)$$

为奈耳温度。当$T \lesssim T_N$时，由式(3.5.109)得到

$$M(T) \sim \sqrt{1-\frac{T}{T_N}} \quad (3.5.111)$$

可见，与分子场近似所得的结果形式相同。

以上我们讨论了$S=\frac{1}{2}$情形格林函数在铁磁及反铁磁系统中的应用。对于任意自旋S的情形，所得的结果与上面大体相同。具体的计算过程可参看文献[26,27,30,31]。

参 考 文 献

[1] P. Weiss, Journ. de Phys. et de Radium, 1907, 6(4), 661.
[2] F. Tyler, Phil. Mag., 1931, **11**, 596.
[3] J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., 1941, **9**, 85.
[4] T. Nagamiya, Prog. Theor. Phys., 1951, **6**, 342.
[5] L. Néel, Ann. de Phys., 1936, **5**, 232; 1948, **3**, 137.
[6] T. Oguchi, Prog. Theor. Phys. (Kyoto), 1955, **13**, 148.
[7] H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc., 1935, **A150**, 552.

[8] C. N. Yang (杨振宁), J. Chem. Phys., 1945, **13**, 66.
[9] C. N. Yang, Y. Y. Li (李荫远), J. Phys., 1947, **7**, 59.
[10] Y. Y. Li (李荫远), J. Chem. Phys., 1950, **17**, 449.
[11] R. E. Peierls, Proc. Cambridge Phil. Soc., 1936, **32**, 477.
[12] P. R. Weiss, Phys. Rev., 1948, **74**, 1493.
[13] E. Ising, Z. Phys., 1925, **31**, 253.
[14] Y. Y. Li (李荫远), Phys. Rev., 1951, **84**, 721.
[15] 中村 伝: 物性論研究, 1953, **63**, 12.
[16] P. W. Kasteleijn and J. Van Kranendonk, Physica, 1956, **22**, 317.
[17] B. Strieb, H. B. Callen and G. Horwitz, Phys. Rev., 1963, **130**, 1789.
[18] W. Opechowski, Physica, 1937, **4**, 181.
[19] H. A. Brown and J. M. Luttinger, Phys. Rev., 1955, **100**, 685.
[20] H. A. Brown, Phys. Rev., 1956, **104**, 624.
[21] G. S. Rushbrooke and P. L. Wood, Mol. Phys., 1958, **1**, 257.
[22] T. Obokata, I. Ono and T. Oguchi, J. Phys. Soc. Japan, 1967, **23**, 516.
[23] N. W. Dalton and P. J. Wood, Proc. Phys. Soc., 1967, **90**, 459.
[24] N. N. Bogolyubov and S. V. Tyablikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1959, **126**, 53.
[25] S. V. Tyablikov, Ukr. Mat. Zhurn., 1959, **11**, 287.
[26] R. A. Tahir-Kheli and D. Ter Haar, Phys. Rev., 1962, **127**, 88.
[27] H. B. Callen, Phys. Rev., 1963, **130**, 890.
[28] 郑庆琪,蒲富恪,物理学报, 1964,**20**,624.
[29] Phase Transitions and Critical Phenomena, Eds. C. Domb and M. S. Green, 1976, **B5**, 259.
[30] J. Czerwonko, Bull. Acad. Polon. Sci., 1962, **10**, 589.
[31] G. A. Bross, Phys. Stat. Sol., 1964, **4**, 645, 661.

第四章　铁磁相变理论

铁磁体在居里点附近的变化属于相变过程．由于在这一变化中铁磁体的热力学势及其一阶导数是连续的，因此通常称这类相变为连续相变或二类相变．关于连续相变的理论近 10 年来有惊人的发展．本章着重介绍有关这方面的一些主要成果．

长期以来，铁磁体的相变是用平均场理论来处理的，其结果可以对临界现象作定性地解释，定量上却和实验事实明显不符．特别是，对二维伊辛模型所作的严格解给出了与平均场理论不一致的结果，使人们对于平均场理论的正确性产生了怀疑．在总结实验事实的基础上，威多姆（B. Widom）首先提出了标度律，确定了在相变点附近各热力学量临界指数间的关系．尔后，卡丹诺夫（L. P. Kadanoff）给标度关系以显明的物理图象，并找出了与关联函数有关的标度律．威尔逊（K. G. Wilson）则进一步发展了卡丹诺夫的标度思想，利用量子场论的重整化群方法，从微观上计算了各种模型的临界指数，得到了与实验相符合的结果，把相变理论提高到一个新的水平．

本章首先介绍相变点附近的临界现象以及表征临界现象的各种临界指数；接着介绍曾长期在历史上起过重要作用的平均场理论；继之，介绍威多姆和卡丹诺夫的标度理论．在此基础上，我们介绍威尔逊的重整化群理论．最后，我们将举若干特殊模型作为例子具体说明重整化群理论的计算过程，并将所得的计算结果同实验进行比较．

§ 4.1　临界现象和临界指数[1—4]

铁磁系统的简单相图如图 4.1 所示，其中 ac 为铁磁系统的

共存曲线．$T < T_c$ 时，它将磁化强度的两个方向隔开．当外场 $h = 0$ 时，磁化强度可以指向不同的方向，因此磁化强度 m 不能唯一地确定．但当 $T > T_c$ 时，铁磁状态变为顺磁状态，如 $h = 0$，m 也唯一地为零．T_c 称为临界点，在临界点附近所观察到的现

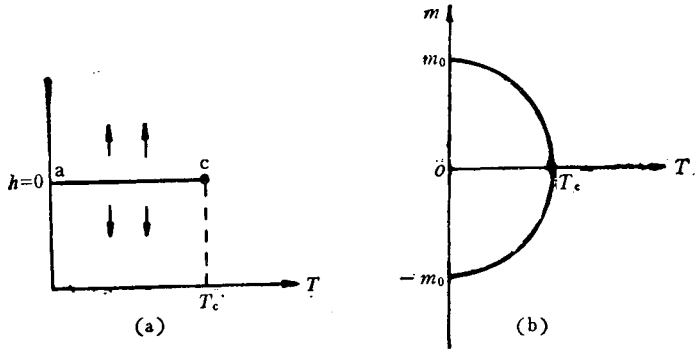


图 4.1 (a) 铁磁系统的共存曲线；(b) 铁磁系统的自发磁化随温度变化示意图

象称为临界现象．在临界现象中，在某一外场下不能唯一确定的力学变量称为序参量．例如，磁化强度 m 就是一个序参量．

一个类似的例子是水在不同温度和压强下的状态变化．例如，当 $T = 373$ K，$P = 1$ atm 时，水的密度 ρ 便不是唯一确定的，它可以取一高值(水)或一低值(汽)．当 (T, P) 正位于图 4.2 所示的曲线上时，就是这种情况．这条曲线的结束点 (T_c, P_c)，称为汽液临界点，在这一点以上，ρ 只有唯一的值．在这里，水的密度 ρ 也是一个序参量．

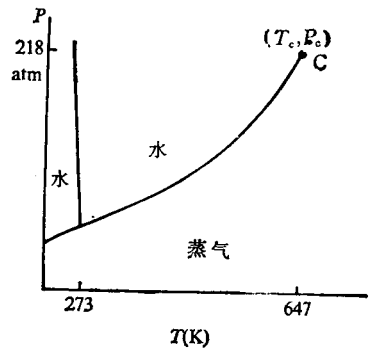


图 4.2 水的汽液临界相图

除了上述两个例子外，对于其他的临界现象，则有各种不同的序参量．具体情况可参照下表．

表 4.1 临界现象及其有关的序参量举例

临界现象	序参量	例 子	临界温度 T_c(K)
汽液	密度	H_2O	647.05
铁磁	磁化强度	Fe	1044.0
反铁磁	次晶格磁化强度	FeF_2	78.26
超流	He^4 振幅	He^4	1.8—2.1
超导	电子对振幅	Pb	7.19
二元液体混合物	一种液体的浓度	CCl_4-C_7F_{14}	301.78
二元合金	一种成分在次晶格中的密度	Cu-Zn	739
铁电	极化率	硫酸甘油脂	322.5

(摘自 S. K. Ma, Modern Theory of Critical Phenomena.)

实验证明，各热力学量在临界点表现出奇异行为，即具有发散性质．这种发散性质可以用“临界指数”来描述．临界指数的定义是，对于非负函数 $\varphi(x)$，若有

$$\varepsilon = \lim_{x \to +0} \frac{\ln \varphi(x)}{\ln x} \tag{4.1.1}$$

则称 ε 为临界指数．对于铁磁体，可以确定下面几个临界指数：

(1) 序参量 m 作为 T 的函数，临界指数为 β

当外磁场 h 为零时，在居里点 T_c 以下，磁化强度 m 随温度的升高而减小．当 $T = T_c$ 时，m 减小到零．当 T 非常接近 T_c 时，m 可表示为如下的指数形式

$$m \propto (T_c - T)^{\beta} \tag{4.1.2}$$

其中 β 为临界指数，其实验观察值见表 4.2．

(2) 在临界点，序参量 m 作为 h 的函数，临界指数为 δ

当 $T = T_c$ 时，对于非常小的外磁场 h，有

$$m \propto h^{1/\delta} \tag{4.1.3}$$

此处 δ 也是一临界指数，其观察值见表 4.2．

(3) $h \approx 0$ 时，磁化率 χ 作为 T 的函数，临界指数为 γ

磁化率 χ 由下式定义

$$\chi = (\partial m/\partial h)_T$$

当 T 趋于 T_c 时，χ 发散，其发散性质可用下面两个指数形式来表征

$$\chi \propto \begin{cases} (T - T_c)^{-\gamma}, & T > T_c \quad (4.1.4) \\ (T_c - T)^{-\gamma'}, & T < T_c \quad (4.1.5) \end{cases}$$

其中 γ, γ' 为临界指数. 实验表明，对于大多数铁磁体，γ 和 γ' 大小相同. 但也有的铁磁体，两者差别甚大(见表 4.2). 需要注意的是式(4.1.4)与式(4.1.5)的比例常数一般并不相同.

(4) 比热及临界指数 α

比热 c 由下式确定

$$c = -T\partial^2 F/\partial T^2$$

当 $h = 0$ 时，比热 c 在临界点 T_c 表现出奇异性. 该奇异性可用两个临界指数 α 和 α' 来描述

$$c \propto \begin{cases} (T - T_c)^{-\alpha}, & T > T_c \quad (4.1.6) \\ (T_c - T)^{-\alpha'} & T < T_c \quad (4.1.7) \end{cases}$$

α 和 α' 的实验观察值见表 4.2，在实验误差范围内，$\alpha = \alpha'$. 但式(4.1.6)与式(4.1.7)的比例系数并不相同.

(5) 关联函数及临界指数 η

如令 $\sigma(x)$ 为局部自旋密度或局部序参量，则定义

$$\Gamma(x) = \langle \sigma(x)\sigma(0) \rangle \quad (4.1.8)$$

为关联函数. 在 $\xi \gg x \gg a$ 的范围内，$\Gamma(x)$ 按下列形式衰减

$$\Gamma(x) \propto |x|^{-(d-2+\eta)} \quad (4.1.9)$$

其中 ξ 为关联长度，a 为晶格常数，d 为空间维数，η 为临界指数，其值见表 4.2.

(6) 关联长度及临界指数 ν 和 ν'

由关联函数 $\Gamma(x)$ 可定义关联长度 ξ

$$\Gamma(x) \propto e^{-|x|/\xi} \quad (4.1.10)$$

在临界点附近，关联长度 ξ 的奇异行为可表示为

$$\xi \propto \begin{cases} \xi_0^+ (T - T_c)^{-\nu}, & T > T_c \quad (4.1.11) \\ \xi_0^- (T_c - T)^{-\nu'} & T < T_c \quad (4.1.12) \end{cases}$$

其中 ν 和 ν' 为临界指数.

表 4.2 铁磁临界指数的实验观察值

材料	对称性	T_c(K)	α,α'	β	γ,γ'	δ	η
Fe	各向同性	1044.0	−0.120 ±0.01	0.34 ±0.02	$\gamma = 1.333$ ±0.015		0.07 ±0.07
Ni	各向同性	631.58	−0.10 ±0.03	0.33 ±0.03	$\gamma = 1.32$ ±0.02	4.2 ±0.1	
EuO	各向同性	69.33	−0.09 ±0.01				
$YFeO_3$	单轴	643		0.354 ±0.005	γ=1.33±0.04 $\gamma' = 0.7 \pm 0.1$		
Gd	各向异性	292.5			$\gamma = 1.33$	4.0±0.1	

对于其他的临界现象,存在着相似的临界指数形式,兹不详细讨论,仅将其结果列于表 4.3. 由表可见, 尽管各种不同的临界现象属于不同的系统, 并且在不同的系统中具有不同的相互作用规律,但却表现出相似的奇异行为并且具有相近的临界指数. 这称为临界现象的普适性. 临界现象的普适性反映出,在临界点附近,临界现象的个性逐渐消退,共性起决定性的作用. 而研究临界现象的这种共性则是本章的主要内容.

综上所述,临界现象可归结为如下三条:

(i) 在 T_c 以下序参量的非单值性;

(ii) 热力学量在 T_c 附近的奇异性;

(iii) 临界指数对于各种不同临界现象的普适性.

§4.2 平均场理论

朗道 (L. D. Landau)[5] 的平均场理论是连续相变的简单唯

表 4.3 各种临界现象的临界指数

临界现象	材　料	对称性	T_c(K)	α,α'	β	γ,γ'	δ	η
反铁磁	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	单轴	2.29	$\alpha \leqslant 0.11$ $\alpha' \leqslant 0.19$	0.23 ±0.02			
	FeF_2	单轴	78.26	$\alpha = \alpha' = 0.112$ $+ 0.044$				
	$RbMnF_3$	各向同性	83.05	$\alpha = \alpha' =$ $-0.139+0.007$	0.316 ±0.008	$\gamma = 1.397$ ±0.034		0.067 ±0.01
汽　液	CO_2	$n = 1$	304.16	$\alpha \sim 1/8$	0.3447 ±0.0007	$\gamma = \gamma' =$ 1.20±0.02	4.2	
	Xe		289.74	$\alpha = \alpha' =$ 0.08±0.02	0.344 ±0.003	$\gamma = \gamma' =$ 1.203±0.002	4.4 ±0.4	
	He^3		3.3105	$\alpha \leqslant 0.3$ $\alpha' \leqslant 0.2$	0.361 ±0.001	$\gamma = \gamma' =$ 1.15±0.03		
	He^4		5.1885	$\alpha = 0.127$ $\alpha' = 0.159$	0.3554 ±0.0028	$\gamma = \gamma' =$ 1.17±0.0005		
超流	He^4		1.8～2.1	$-0.04 \leqslant \alpha$ $= \alpha' < 0$				
二元混合物	CCl_4-C_7F_{14}	$n = 1$	301.78		0.355 ±0.02	$\gamma = 1.2$	～4	
二元合金	Cu-Zn	$n = 1$	739		0.305 ±0.005	$\gamma = 1.25$ ±0.02		
铁电	硫酸甘油脂	$n = 1$	322.6			$\gamma = \gamma' =$ 1.00±0.05		

象理论. 虽然利用这一理论算出的临界指数与实验结果符合较差,但它却为进一步研究相变提供了理论基础,所以我们首先介绍这一理论.

朗道关于平均场理论所作的基本假设[6]是:

(1) 系统的热力学量可由自由能导出,而自由能是依赖于约化温度 $t=\dfrac{T-T_c}{T_c}$ 的 $M(x)$ 的解析泛函. 这一假设是朗道理论的基本思想.

(2) 在 t 和外磁场 H 很小时, $M(x)$ 是一小量.

(3) $M(x)$ 的空间变化很慢,因此 $|\nabla M(x)|$ 也是一小量.

根据这一假设,对于各向同性的铁磁体,当温度接近居里点时,磁化强度很小,因而可将其自由能密度 $F(M,t)$ 展开成泰勒级数的形式:

$$F(M,t)=F_0(t)+\frac{1}{2!}a(t)M^2(x)+\frac{1}{4!}b(t)M^4(x)+\frac{1}{2}[\nabla M(x)]^2+\cdots \tag{4.2.1}$$

上式最后一项代表序参量的涨落. 并且,由于 $M(x)$ 为正值或负值时 $F(M,t)$ 不变,因此式(4.2.1)中仅含 $M(x)$ 的偶次幂.

对于空间均匀的系统,当外磁场均匀时,磁化强度也是均匀的. 在这种情况下,略去 M^4 以上的项,上式变为

$$F(M,t)=F_0(t)+\frac{1}{2!}a(t)M^2+\frac{1}{4!}b(t)M^4 \tag{4.2.2}$$

由于

$$H=\frac{\partial F}{\partial M}=M\left[a(t)+\frac{1}{6}b(t)M^2\right] \tag{4.2.3}$$

因此,如果我们为保证系统的稳定性而假设 $b(t)>0$. 则当不存在外磁场时,根据 $a(t)>0$ 或 $a(t)<0$,自发磁化强度应从零变化到两个非平庸值. 因此,在 $t=0$ 附近,可将 $a(t)$, $b(t)$ 展为

$$a(t) = a_1 t + a_2 t^2 \tag{4.2.4}$$

$$b(t) = b_0 + b_1 t \tag{4.2.5}$$

并且 $a(t) > 0$ 相应于 $T > T_c$; $a(t) < 0$ 相应于 $T < T_c$。由以上的假设可以计算铁磁系统的各热力学量。

(i) 自发磁化

当外磁场 $H = 0$ 时，由式(4.2.3)得到

$$M\left[a(t) + \frac{1}{6} b(t) M^2\right] = 0 \tag{4.2.6}$$

解之，得

$$\begin{cases} M_{sp} = 0, & \text{当 } t > 0 \text{ 时} \\ M_{sp} = \pm\sqrt{-6\,a(t)/b(t)}, & \text{当 } t < 0 \text{ 时} \end{cases} \tag{4.2.7}$$

$$\tag{4.2.8}$$

当 $t \to 0$ 时，仅取式(4.2.4)、式(4.2.5)中的第一项，得

$$|M_{sp}| = M_0(-t)^{\frac{1}{2}} = M_0 \cdot \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.2.9}$$

其中 $M_0 = \sqrt{6a_1/b_0}$，而临界指数 $\beta = \frac{1}{2}$。

可见，当外磁场为零时，在临界点以上没有自发磁化，上、下两个方向是对称的。在临界点以下自发磁化或向上或向下，破坏了上下的对称，而且这种对称的破缺是由无穷小的温度变化引起的，如图 4.3 所示。这种对称的破缺称为对称的自发破缺，它反映了连续相变的实质。

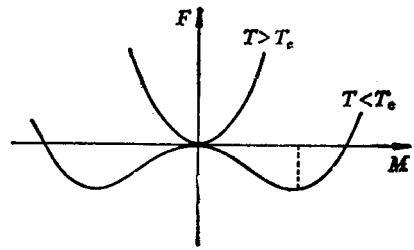


图 4.3 在不同温度下，自由能密度同磁化强度的关系

(ii) 磁化率

当外磁场 $H \to 0$ 时，磁化率 χ 由下式定义

$$\chi = [\partial M/\partial H]_{H=0} \tag{4.2.10}$$

对应于 $t > 0$，$M = 0$，由式(4.2.3)得到

$$\chi(t)=\frac{1}{a(t)}\approx\frac{1}{a_1}\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-1} \tag{4.2.11}$$

临界指数 $\gamma=1$。

对应于 $t<0$，

$$\chi^{-1}(t)=a(t)+\frac{1}{2}b(t)M^2\Big|_{H=0}=-2a(t) \tag{4.2.12}$$

因而有

$$\chi(t)=-\frac{1}{2a(t)}\approx\frac{1}{2a_1}\left(\frac{T_c-T}{T_c}\right)^{-1} \tag{4.2.13}$$

临界指数 $\gamma'=1$。

(iii) 等温线和状态方程

当 $t=0$ 时，由式(4.2.3)得到

$$H=\frac{1}{6}b_0M^3 \tag{4.2.14}$$

因此，临界指数 $\delta=3$。

在临界点附近，可将式(4.2.3)改写为

$$H/M^\delta=f(t/M^{1/\beta}) \tag{4.2.15}$$

其中

$$\delta=3,\ \beta=\frac{1}{2},\ f(x)=a_1x+b_0 \tag{4.2.16}$$

式(4.2.15)通常被称为具有威多姆标度形式的状态方程。

(iv) 比热

无外磁场时，在 T_c 以上

$$F(M,t)|_{H=0}=F_0(t) \tag{4.2.17}$$

在 T_c 以下

$$\begin{aligned}F(M,t)|_{H=0}&=F_0(t)-\frac{3}{2}a^2(t)/b(t)\\&=F_0(t)-\frac{3}{2}\frac{a_1^2t^2}{b_0}+\cdots\end{aligned} \tag{4.2.18}$$

将比热的奇异性表示为

$$c_{H=0}=\begin{cases}A_+t^{-\alpha}+B_+ & (t>0) \quad (4.2.19)\\ A_-t^{-\alpha'}+B_- & (t<0) \quad (4.2.20)\end{cases}$$

可有临界指数 $\alpha=\alpha'=0$，比热跃迁为 $-3a_1^2/b_0$。

(v) 关联函数

当磁化强度的空间分布不均匀时，根据涨落耗散定理，可通过下式来计算关联函数

$$G(x,y)=\delta M(x)/\delta H(y) \quad (4.2.21)$$

其倒数为

$$\frac{\delta H(x)}{\delta M(y)}=\frac{\delta^2 F}{\delta M(x)\delta M(y)} \quad (4.2.22)$$

而由式(4.2.2)可知，

$$\frac{\delta F}{\delta M(y)}=a(t)M(y)+\frac{1}{6}b(t)M^3(y)-\nabla^2 M(y) \quad (4.2.23)$$

对于 d 维空间，有

$$G^{-1}(x,y)=\frac{\delta^2 F}{\delta M(x)\delta M(y)}=\delta^{(d)}(x-y)\left[-\nabla_x^2+a(t)+\frac{b(t)}{2}M^2(x)\right] \quad (4.2.24)$$

对 $G^{-1}(x,y)$ 作傅里叶变换，在 p 空间得

$$G^{-1}(p)=p^2+a(t)+\frac{1}{2}b(t)M^2 \quad (4.2.25)$$

动量空间中关联函数的极点决定了关联长度的倒数，因而有

$$\xi^2(t,M)=\frac{1}{a(t)+\frac{1}{2}b(t)M^2} \quad (4.2.26)$$

当外磁场为零时，

$$\xi=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{a_1}}t^{-\frac{1}{2}}, & t>0\\ \frac{1}{\sqrt{2a_1}}(-t)^{-\frac{1}{2}}, & t<0\end{cases} \quad (4.2.27)$$

可见，由此所得的临界指数 $\nu = \nu' = \frac{1}{2}$，并且 $\xi_0^+/\xi_0^- = \sqrt{2}$.

在临界点上，对于小动量情形

$$G(p) \sim p^{2-\eta} \tag{4.2.28}$$

由此得出

$$G(x) \sim 1/x^{d-2+\eta} \tag{4.2.29}$$

按上述平均场理论，$\eta = 0$.

由平均场理论所得的临界指数一般称为“经典指数”或“平均场指数”. 由上面的计算可知，平均场指数与实验结果有明显的差异. 这是可以理解的，因为平均场理论和空间维数 d、序参量的分量数 n 无关，这是和普适性判据及实验结果相违背的.

平均场理论原来并没有考虑涨落问题. 但是我们可以用序参量的涨落来估计平均场理论的适用范围（金斯伯（Ginzburg）判据）. 我们知道，系统的序参量涨落可以用关联函数来描写，而平均涨落又不应超过序参量本身的大小，因而对平均场理论有

$$G(x = \xi) \ll M^2 \tag{4.2.30}$$

利用式(4.2.8)、式(4.2.18)、式(4.2.27)及式(4.2.29)可以得到

$$t \gg \left(\frac{1}{\xi_0^d \Delta c}\right)^{\frac{4-d}{2}} \tag{4.2.31}$$

这里 Δc 是比热跃迁，ξ_0 是外推到绝对零度时的关联长度，d 是系统的维数. 由上式可见，当维数 d 接近 4 时，平均场理论不成立的范围变小. 不同于临界指数的是，适用范围依赖于系统的个性. 对于各向同性的铁磁体，ξ_0 是晶格常数的量级；而对于超导体，ξ_0 是库柏（Cooper）对大小的量级. 由此可得出铁磁体和超导体的临界值分别为 $t_i \sim 10^{-2}$（铁磁体）和 $t_i \sim 10^{-10}$（超导体）. 这说明在目前可控制的温度范围内（$t \sim 10^{-3}$—10^{-6}），超导体可以用平均场理论很好的描述. 而对铁磁体，平均场理论则不完全尽意，需要建立更精确的理论.

§4.3 标度理论[1,7]

由上一节的讨论知道，当 $t=0$ 时，关联长度 $\xi\to\infty$，这时有限大点阵的一切效应都被抹去。所以任何自然尺度都不存在。这使我们想到，在临界点附近，当我们改变到临界点的距离时，自由能函数应保持不变，仅仅标度发生了变化。利用这种标度变换，可求出各临界指数间的关系，即所谓标度律。而在这之前，我们先介绍在讨论相变中使用的不同模型。

一、讨论相变的不同模型

(1) 经典自旋模型，也叫元胞模型

将铁磁系统的哈密顿量写为

$$\mathscr{H}=-J\sum_{i,j}S_i^{\alpha}\,S_{i+j}^{\alpha} \tag{4.3.1}$$

这里 i 表示对格点求和，j 表示对近邻求和，它们都是矢量，在此未有标出。α 是自旋分量角标，分量数 $n=1$ 对应伊辛模型；$n=2$ 对应 x-y 模型；$n=3$ 对应海森伯模型；$n\to\infty$ 则对应球模型[8]。其中伊辛模型最重要，在一维、二维情况下，可以严格求解；在三维情况下，可以近似求解。

(2) 自旋集团模型

取自旋集团作单位，用集团自旋的平均值代替元胞自旋，用集团间的有效作用代替元胞间的相互作用。这实际上就是统计物理学中常用的粗粒平均作法。

为缩小分辨率，可以在坐标空间取平均

$$\bar{S}=\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}S_i \tag{4.3.2}$$

这里 m 是集团中自旋的个数；也可以在动量空间取平均，为此，先将自旋变量作傅里叶变换

$$\varphi_k = \sum_i S_i e^{ir_i k} \tag{4.3.3}$$

然后将短波部分积分掉

$$\int_{\left(\frac{\Lambda}{l}<k<\Lambda\right)} (\Pi d\varphi_k)\cdots,$$

上式中的 Λ 是截断因子，它反比于晶格常数；l 是分辨率缩小的倍数.

对于平均了的自旋可采用连续模型，坐标和自旋都变为连续变量，对状态的求和也变为积分. 有关离散模型连续化的途径以后介绍.

在了解了讨论相变的不同模型之后，我们可以对系统的热力学势的奇异部分进行标度. 在此之前，为了理解标度，我们引进齐次函数的概念.

二、齐次函数

若对于所有的 λ 值，$F(\lambda x)$ 满足

$$F(\lambda x) = g(\lambda)F(x) \tag{4.3.4}$$

则 $F(\lambda x)$ 是一个齐次函数. 我们不难求出 $g(\lambda)$ 的一般形式. 为此，利用关系式

$$F(\lambda\mu x) = g(\lambda)g(\mu)F(x) = g(\lambda\mu)F(x) \tag{4.3.5}$$

得到

$$g(\lambda\mu) = g(\lambda)g(\mu) \tag{4.3.6}$$

将上式对 μ 求导数，得

$$\frac{\partial}{\partial\mu} g(\lambda\mu) = \lambda g'(\lambda\mu) = g(\lambda)g'(\mu) \tag{4.3.7}$$

其中 $g'(\mu) = (\partial/\partial\mu)g(\mu)$. 再令 $\mu = 1$，$g'(1) = p$，则有

$$\lambda g'(\lambda) = pg(\lambda) \tag{4.3.8}$$

对上式作从 1 到 λ 的积分，并注意应用 $g(1) = 1$，得

$$g(\lambda) = \lambda^p \tag{4.3.9}$$

于是有

$$F(\lambda x) = \lambda^p F(x) \tag{4.3.10}$$

这时我们称 $F(x)$ 是 p 次的齐次函数. 齐次函数具有非常特殊的形式. 在式(4.3.10)中,令

$$\lambda = x^{-1} \tag{4.3.11}$$

则有

$$F(x) = F(1)x^p \tag{4.3.12}$$

可见,齐次函数 $F(x)$ 是自变量 x 的幂函数.

现在让我们考虑有两个变量的广义齐次函数 $f(x,y)$,这类函数总可以写成如下形式

$$f(\lambda^p x, \lambda^q y) = \lambda f(x,y) \tag{4.3.13}$$

它由两个参数 p 和 q 来表征. 为了方便起见,可将 $f(x, y)$ 写成另一种形式. 令

$$\lambda = y^{-1/q} \tag{4.3.14}$$

得到

$$f(x,y) = y^{1/q} f\left(\frac{x}{y^{p/q}}, 1\right) \tag{4.3.15}$$

可见,广义齐次函数 $f(x,y)$ 除了公因子 $y^{1/q}$ 以外,只通过比值 $\frac{x}{y^{p/q}}$ 的形式依赖于 x, y. 在作了上述数学准备之后,现在介绍标度律.

三、标度律

通常所说的标度律是指临界指数间的关系. 它是威多姆[9]首先对热力学势的奇异部分作标度而导出的. 尔后,卡丹诺夫[10,11]将标度思想应用于伊辛模型,不但给标度律以鲜明的物理图象,而且预言了与关联函数有关的标度律. 下面我们以伊辛模型为例介绍卡丹诺夫的标度理论.

考虑有一个 d 维格子的伊辛模型,每一个格点上有一个电子自旋,共有 N 个格点,并假设只考虑最近邻格点间电子的交换作

用.现在我们把晶格分成边长为 la 的块自旋系统，a 为晶格常数，且取 $l>1$，$la \ll \xi$. 那么系统共有 N/l^d 个块，每块中有 l^d 个电子自旋. 当温度足够接近临界点 T_c 时，关联长度 ξ 远大于 la，系统具有近似的标度不变性. 设想每块的自旋具有一个净磁矩，它起着单一格点自旋的作用. 这样，原来格点自旋系统就被重新标定为块自旋系统，块内的格点平均位矢形成了新的有效格点，有效晶格常数为 $la = a_l$. 在图 4.4 中以 $d=2$，$l=2$ 为例绘出了重新标度后有效晶格的图象. 这样的标度变换要求有效晶格与原来晶格有相同的对称性，同时要求有效晶格格点的净磁矩和原来晶格格点的自旋一样，其方向或者"向上"或者"向下"，即要求标度变换前后的哈密顿量有着完全相似的形式.

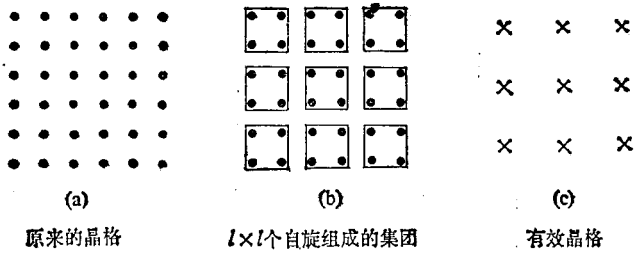


图 4.4 卡丹诺夫的块自旋结构示意图

为便于导出标度律，采用约化参量 $t = \dfrac{T-T_c}{T_c}$，$h = g\mu_B H$，并假设有效晶格自由能参量(t_l, h_l)同原来晶格自由能参量 (t,h) 具有如下关系

$$t_l = tl^x, \qquad h_l = hl^y \tag{4.3.16}$$

如令在原来晶格中平均每个格点的自由能为 $F(t,h)$，系统的总自由能应为 $NF(t,h)$. 在重新标度后，一个有效格点的平均自由能为 $F(t_l, h_l)$，有效格点数为 Nl^{-d}，因此系统的总自由能为 $Nl^{-d}F(t_l,h_l)$. 由于标度前后系统的总自由能不变，因此有

$$F(t,h) = l^{-d}F(t_l,h_l) \tag{4.3.17}$$

根据磁化强度的定义

$$M = -\frac{\partial F}{\partial h} = l^{y-d}M(t_l, h_l) \tag{4.3.18}$$

若取

$$h = 0,\ t_l = 1$$

由于

$$l = t^{-1/x} \tag{4.3.19}$$

因而得到

$$M(t,0) = t^{\frac{d-y}{x}}M(1,0) \tag{4.3.20}$$

根据临界指数的定义，有

$$\beta = \frac{d-y}{x} \tag{4.3.21}$$

由式(4.3.18)还可求出磁化率

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial h} = l^{2y-d}\chi(t_l, h_l) \tag{4.3.22}$$

应用式(4.3.19)消去上式中的 l，得到

$$\chi = |t|^{\frac{d-2y}{x}}\chi(1,0) \tag{4.3.23}$$

因而有

$$\gamma' = \gamma = (2y-d)/x \tag{4.3.24}$$

如在式(4.3.18)中取

$$t = 0, \qquad h_l = 1$$

由于

$$l = h^{-1/y} \tag{4.3.25}$$

不难得到

$$M(0,h) = h^{\frac{d-y}{y}}M(0,1) \tag{4.3.26}$$

于是根据定义，有

$$\delta = \frac{y}{d-y} \tag{4.3.27}$$

$h = 0$ 时的比热应由下式确定

$$c_{h=0} = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \tag{4.3.28}$$

由式(4.3.17)求出 $c(t,0)$ 并令 $t_l = 1$，得到

$$c(t,0) = l^{-d+2x}c(t_l,0) = t^{-\frac{2x-d}{x}}c(1,0) \tag{4.3.29}$$

因此

$$\alpha' = \alpha = 2 - \frac{d}{x} \tag{4.3.30}$$

由式(4.3.21)、式(4.3.24)、式(4.3.27)和式(4.3.30)消去 x,y，求得

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \tag{4.3.31}$$

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2 \tag{4.3.32}$$

此即标度律.

下面仿照卡丹诺夫的方法将标度理论应用于关联函数. 设原晶格格点的电子自旋为 S，作标度变换后，第 I 块体的总电子自旋应为

$$S_I' = \sum_{i\in I} S_i \tag{4.3.33}$$

显然，块体的总自旋取值应在 l^d 与 $-l^d$ 之间. 为方便起见，定义一个新自旋变量 S_I:

$$S_I' = ZS_I \tag{4.3.34}$$

取 $S_I = \pm 1$，因而有 $Z \approx l^d$. 根据关联函数的定义，块体与块体之间的关联函数为

$$G(r_I,t_I) = \langle S_I S_J\rangle - \langle S_I\rangle\langle S_J\rangle \tag{4.3.35}$$

其中 r_I 是第 I 块体与第 J 块体之间(以 la 为单位)的距离. 将式(4.3.34)、式(4.3.33)代入上式，得到

$$\begin{aligned} G(r_I,t_I) &= Z^{-2}[\langle S_I'S_J'\rangle - \langle S_I'\rangle\langle S_J'\rangle] \\ &= Z^{-2}\sum_{i\in I}\sum_{j\in J}[\langle S_iS_j\rangle - \langle S_i\rangle\langle S_i\rangle] \\ &= Z^{-2}(l^d)^2[\langle S_iS_j\rangle - \langle S_i\rangle\langle S_i\rangle] \\ &= Z^{-2}(l^d)^2G(r,t) \end{aligned} \tag{4.3.36}$$

这里 r 表示处于不同块体中 i 格点与 j 格点之间的距离. 由于在原晶格中 r 以晶格常数 a 为单位，重新标度后 r 以有效晶格常数 la 为单位，故有

$$R = \frac{|r-r'|}{a} = l\frac{|r-r'|}{la} = lR_l \tag{4.3.37}$$

另外，由式(4.3.34)可知 $Z \sim l^y$. 因而得到

$$G(R,t,h) = l^{2(y-d)}G(R_l,t_l,h_l) \tag{4.3.38}$$

如令 $l^x t = 1$, $h = 0$, 上式变为

$$G(R,t,0) = t^{\frac{2(d-y)}{x}}G(R|t|^{\frac{1}{x}},1,0) \tag{4.3.39}$$

在式(4.3.39)中令 $R|t|^{\frac{1}{x}} = 1$, 得到

$$\lim_{R\to\infty} R = \xi = |t|^{-\frac{1}{x}} \tag{4.3.40}$$

与式(4.1.11)、式(4.1.12)相比较，可知

$$\nu' = \nu = \frac{1}{x} \tag{4.3.41}$$

最后，若令式(4.3.38)中

$$t_l = tl^x = 1$$

则可得

$$G(R,t,h) = |t|^{\frac{2(d-y)}{x}}G\left(R|t|^{\frac{1}{x}},\ 1,\ \frac{h}{|t|^{y/x}}\right) \tag{4.3.42}$$

再令

$$R|t|^{\frac{1}{x}} = 1,\ h = 0$$

则可进一步得到

$$G(R,t,0) = R^{2(y-d)}G(1,1,0) \tag{4.3.43}$$

将式(4.3.43)与式(4.2.29)相比较，可知

$$2(y-d) = -(d-2+\eta) \tag{4.3.44}$$

由式(4.3.24)、式(4.3.30)、式(4.3.41)及式(4.3.44)消去 x, y, 得到与关联函数有关的标度律为

$$\alpha = 2 - d\nu \tag{4.3.45}$$

$$\gamma = (2-\eta)\nu \tag{4.3.46}$$

在以上讨论中，共引进六个临界指数 $(\alpha,\beta,\gamma,\delta,\nu,\eta)$，但只有两个是独立的. 这是因为自由能中只有两个独立的标度变量 (t,h). 所以，我们可以建立 4 个独立的标度关系. 当然，还可以求出另外的标度关系，但它们与上面的四个关系式并不是独立的.

关联函数的傅里叶变换称为结构因子. 磁性物质的结构因子可通过中子散射实验测定，因而可用中子散射实验来测定与磁性物质关联函数有关的临界指数. 迄今为止的理论计算和实验测定[12]都表明了标度律的正确.

对于三维系统，理论和实验都证明 α，η 的数值很小. 如令 $\alpha \approx 0$，$\eta \approx 0$，则由式 (4.3.31)、式(4.3.32)、式 (4.3.45) 和式 (4.3.46)可求得 $\gamma = \frac{4}{3}$，$\nu = \frac{2}{3}$，$\beta = \frac{1}{3}$，$\delta = 5$. 这些数值不同于平均场理论所得的结果，但与实验结果相近. 这也证明了标度律的正确.

§ 4.4 重整化群理论[13—15]

前面已多次指出，在临界点，关联长度趋于无穷；即使在临界点附近，关联长度也是很大的. 因此，临界现象是一个长程问题，涉及到非常多的自由度. 这就使直接计算关联长度范围内的所有电子自旋成为不可能的事，给研究相变问题带来了困难. 因此，需要找出一种"减少"自由度的方法. 上一节所介绍的卡丹诺夫的标度变换为解决这一问题提供一个很好的途径. 威尔逊[16]进一步发展了卡丹诺夫的标度变换思想并把量子场论中的重整化群方法引伸进来，从而建立了一套计算临界指数的微观方法. 这种方法通常称为重整化群理论. 本节介绍威尔逊理论的主要内容[17—20]，下一节介绍应用威尔逊理论计算临界指数的几个实例.

考虑由下面配分函数描述的自旋系统

$$Z(\boldsymbol{K},N)=\sum_{\{S_i\}}\exp[-\mathscr{H}(\boldsymbol{K},\{S_i\},N)] \qquad (4.4.1)$$

包含温度的有效哈密顿量可以写为

$$\mathscr{H}(\boldsymbol{K},\{S_i\},N)=K_0+K_1\sum_i S_i+K_2\sum_{(i,j)}^{(i)}S_iS_j$$

$$+K_3\sum_{(i,j)}^{(2)}S_iS_j+K_4\sum_{(i,j,k)}^{(1)}S_iS_jS_k+\cdots \tag{4.4.2}$$

这里 $\boldsymbol{K}(K_0,K_1,K_2,\cdots)$ 是包含所有耦合常数的无穷维矢量，而 $\sum^{(i)}$ 表示只对第 i 级的近邻求和. 耦合常数 K_i 与温度有关. 对于伊辛模型，$K_1=-\dfrac{h}{k_BT}$，$K_2=-\dfrac{J}{k_BT}$，其中 J 是两个自旋之间的耦合强度，h 是外磁场；而 $K_3=K_4=\cdots=0$.

对上述系统作重整化群变换，我们把它分成两个步骤：

(1) 进行粗粒平均，缩小分辨律

将自旋系统划分成边长为 la 的块体，并对块体内的自旋求平均，得到块体自旋的净磁矩

$$S_l=\frac{1}{l^d}\sum_{i=1}^{m}S_i \tag{4.4.3}$$

同时，将块内各格点矢平均为一个有效格点矢，而各个有效格点矢又组成有效晶格. 由于对块体内 l^d 个自旋求平均，因而取消了块体内的自由度. 经过这样一步，达到了使自由度减少的目的.在这一过程中，式(4.4.2)变成有效哈密顿量

$$\mathscr{H}''[S_l]=\mathscr{K}_l\mathscr{H}[S_i]. \tag{4.4.4}$$

(2) 将尺寸和自旋重新标度，使其与原来的模型一致

令重新标度后的格点矢和自旋分别为 $\boldsymbol{r}_{i'}$，$S_{i'}$，自旋块的格点矢和自旋分别为 $\boldsymbol{r}_l$，S_l. 则有

$$\boldsymbol{r}_{i'}=\frac{\boldsymbol{r}_l}{l},\quad S_l=\lambda_l S_{i'} \tag{4.4.5}$$

重新标度后系统缩小了 l^d 倍，自旋块的大小缩回到原来晶胞的体积 a^d. 这时新的有效哈密顿量应为

$$\mathscr{H}'[\boldsymbol{K}_l,\{S_{i'}\},Nl^{-d}]=K_{l0}+K_{l1}\sum_i S_{i'}$$

$$+K_{l2}\sum_{i',j'}^{(1)}S_{i'}S_{j'}+\cdots \tag{4.4.6}$$

其中对 i' 的求和系指对 Nl^{-d} 个格点的求和.

经这两步变换后,新哈密顿量 $\mathscr{H}'$ 与原来哈密顿量 $\mathscr{H}$ 具有相同的形式,并且有效晶格的晶格结构和晶格常数也与原来晶格相同,只是参量空间中的 $\boldsymbol{K}$ 变成 $\boldsymbol{K}_l$. 可见,这样变换的最后结果是参量空间的代表点发生了变化. 将这两步变换合起来记作 R_l, 则有

$$\boldsymbol{K}_l = R_l(\boldsymbol{K}) \tag{4.4.7}$$

这里 $\boldsymbol{K}_l$ 是一个矢量,其分量是原来耦合常数的非线性函数. 我们可将上述过程多次重复进行,一直变换到相当大的块体 nL 为止. 经 n 次变换后,有

$$\boldsymbol{K}_{nl} = R_l(\boldsymbol{K}_{(n-1)l}) \tag{4.4.8}$$

若系统不是处于临界状态,关联长度为一有限值.当我们通过变换逐步使块体的尺寸加大时,有效关联长度则在相应地缩小,这相当于我们从临界点移开. 然而当系统处于临界状态时,关联长度无穷大,重整化群变换不可能使关联长度发生变化,这称为变换的不动点. 在不动点,变换 R_l 不再使矢量 $\boldsymbol{K}$ 发生变化. 因此,临界状态的耦合常数矢量 $\boldsymbol{K}^*$ 满足下面的条件

$$\boldsymbol{K}^* = R_l(\boldsymbol{K}^*) \tag{4.4.9}$$

变换 R_l 的序列称为重整化群 (RG). 容易检验,它具有如下的性质:

(i) 封闭性

$$R_l, R_{l'} \in RG \Longrightarrow \quad R_{ll'} = R_l R_{l'} \in RG \tag{4.4.10}$$

(ii) 结合律

$$(R_l R_{l'})R_{l''} = R_l(R_{l'}R_{l''}) \tag{4.4.11}$$

(iii) 交换律

$$R_l R_{l'} = R_{l'} R_l \tag{4.4.12}$$

这是因为任何单参数群都是阿贝耳群.

(iv) 有单位元素

$$I = R_{l=1} \tag{4.4.13}$$

但不存在逆元素. 因为只允许 $l > 1$，不允许 $l < 1$. 从物理意义上看，重整化变换只能“粗粒化”，不能“细粒化”. 因为“细粒化”意味着要求引入原来哈密顿量所没有的信息，这显然是不可能的. 所以说重整化群是一个半群. 这个半群的主要特点是必须和它的作用对象即参数空间一起进行讨论，很难作为一个抽象群来单独研究它的结构.

为了研究重整化群的结构，最好引入无穷小算子，即生成元. 如令

$$S \equiv \ln l, \quad U_S \equiv R_l \tag{4.4.14}$$

则可将重整化群定义为

$$RG = \{U_S | 0 \leqslant S < \infty\} \tag{4.4.15}$$

对于参量 S 具有相加性

$$U_S U_{S'} = U_{S+S'} \tag{4.4.16}$$

在单位元素 $R_1 = U_0$ 附近，定义生成元

$$A = \lim_{S \to 0} \frac{U_S - U_0}{S} \tag{4.4.17}$$

由此可得

$$R_l \equiv U_S = e^{AS} = l^A \tag{4.4.18}$$

将 A 作用于参量空间

$$A\boldsymbol{K} = \frac{d}{dS}(U_S \boldsymbol{K})|_{S=0} = \frac{d}{d\ln l}(R_l \boldsymbol{K})|_{l=1} \tag{4.4.19}$$

令

$$\boldsymbol{K}(S) \equiv e^{AS}\boldsymbol{K} = U_S \boldsymbol{K} \tag{4.4.20}$$

对群参量 S 微商，得到

$$\frac{d\boldsymbol{K}(S)}{dS} = Ae^{AS}\boldsymbol{K} = A\boldsymbol{K}(S) \tag{4.4.21}$$

此即重整化群的微分方程. 在一般情况下，它很复杂. 下一节我们再举例说明.

我们也可以在 $\boldsymbol{k}$ 空间进行重整化群变换. 对于傅里叶分量

S_k，在进行卡丹诺夫变换时，可先把 S_k 的短波部分$\left(\frac{L}{l}\leqslant k\leqslant L,\ L\sim\frac{1}{a}\right)$积分掉．在进行重新标度时，只需把所保留的长波部分$\left(0<k\leqslant\frac{L}{l}\right)$的 S_k 用 $\lambda_l l^{d/2}S_{lk}$ 来代替．如果把上面的两个步骤合在一起，对于概率分布 $e^{-\mathscr{H}}$，则有

$$e^{-\mathscr{H}'}=\left[\int e^{-\mathscr{H}}\prod_{\left(\frac{L}{l}\leqslant k<L\right)}dS_k\right]_{S_l\to\lambda_l l^{\frac{d}{2}}S_{lk}} \tag{4.4.22}$$

无论实空间的重整化群变换还是 $\boldsymbol{k}$ 空间的重整化群变换，关键是在变换过程中存在着不动点（尽管不动点的存在并没有严格证明）．下面我们着重讨论一下重整化群变换在不动点附近的行为．设在不动点 $\boldsymbol{K}^*$ 的邻域有一点 $\boldsymbol{K}$，

$$\boldsymbol{K}=\boldsymbol{K}^*+\delta\boldsymbol{K} \tag{4.4.23}$$

其中 $\delta\boldsymbol{K}$ 为一小量．将重整化群变换 R_l 作用于参数空间的矢量 $\boldsymbol{K}$，得

$$\boldsymbol{K}_l=R_l\boldsymbol{K} \tag{4.4.24}$$

而 $\boldsymbol{K}_l$ 又可写为

$$\boldsymbol{K}_l=\boldsymbol{K}^*+\delta\boldsymbol{K}_l \tag{4.4.25}$$

因而有

$$\delta\boldsymbol{K}_l=R_l^L\delta\boldsymbol{K}+O((\delta\boldsymbol{K})^2) \tag{4.4.26}$$

在上式中略去高级小量 $O((\delta\boldsymbol{K})^2)$，$R_l^L$ 为线性算子．另外，对于参数空间而言，如以 $K_{l\alpha}$ 表示 K_l 的第 α 个分量，以 K_β 表示 K 的第 β 个分量，则应有

$$\delta K_{l\alpha}=\sum_\beta\delta K_\beta\left(\frac{\partial K_{l\alpha}}{\partial K_\beta}\right)_{K=K^*} \tag{4.4.27}$$

对照式(4.4.26)，可以看出

$$(R_l^L)_{\alpha\beta}=\left(\frac{\partial K_{l\alpha}}{\partial K_\beta}\right)_{K=K^*} \tag{4.4.28}$$

即线性算子 R_l^L 可表示为矩阵形式，因而可以决定其本征值和本

征矢量. 如将 R_l^L 的本征值按大小次序排列为

$$\lambda_1(l) \geqslant \lambda_2(l) \geqslant \lambda_3(l) \geqslant \cdots \geqslant \lambda_n(l) \geqslant \cdots \quad (4.4.29)$$

相应的本征矢量为 $e_1, e_2, \cdots, e_n, \cdots$

则根据群性质的要求，必有

$$\lambda_i(l)\lambda_i(l') = \lambda_i(ll') \quad (4.4.30)$$

因此，λ_i 可写成

$$\lambda_i = l^{y_i}, \quad y_1 \geqslant y_2 \cdots \geqslant y_n \geqslant \cdots \quad (4.4.31)$$

其中 $y_1, y_2, y_3, \cdots$不依赖于 l. 将不动点附近的状态按本征矢展开

$$\delta \boldsymbol{K} = \sum t_i \boldsymbol{e}_i \quad (4.4.32)$$

经重整化群变换后，得

$$\delta \boldsymbol{K}_l = R_l^L \delta \boldsymbol{K} = \sum t_i R_l^L \boldsymbol{e}_i = \sum t_i l^{y_i} \boldsymbol{e}_i \quad (4.4.33)$$

如果取极限 $l \to \infty$，即令粗粒平均的尺度为无穷，则只有本征值 y_i 为正的那些分量起作用. 通常把对应 y_i 为正值的参数叫有关参数，把对应 y_i 为负值的参数叫无关参数，把对应 y_i 为零的参数叫边缘参数. 如果有关参数的展开系数为零，则当 $l \to \infty$ 时，$\delta \boldsymbol{K}_l \to 0$，也就是

$$\lim_{l \to \infty} R_l \boldsymbol{K} = \boldsymbol{K}^* \quad (4.4.34)$$

满足这一条件的点组成的集合叫作临界面.

上面的讨论只是对重整化群数学结构的简单描述. 为了与物理问题相对应，还需作进一步的研究. 从物理上看，对于通常的临界点只有两个本征值为正. 最大的对应磁场，其次的对应温度. 由此可将自由能 F 用本征值 λ_i 和相对应的参数表示为

$$F(t_1, t_2, \cdots) = l^{-d} F(l^{y_1} t_1, l^{y_2} t_2, \cdots) \quad (4.4.35)$$

将上式与式 (4.3.17) 相比较，得

$$F(t, h) = l^{-d} F(l^x t, l^y h) \quad (4.4.36)$$

其中 $t = t_1$, $h = t_2$, 并有

$$\lambda_1 = l^x, \quad \lambda_2 = l^y \quad (4.4.37)$$

或

$$x = \frac{\ln \lambda_1}{\ln l}, \qquad y = \frac{\ln \lambda_2}{\ln l} \tag{4.4.38}$$

由于

$$x = \frac{1}{\nu}, \qquad y = \frac{\delta d}{\delta + 1}$$

所以，只要用重整化群求出 λ_1、λ_2，就可以由上两式求得临界指数.

对于物理上通常所见的两个有关参数 (t, h)，由于它们对应正的本征值，所以随 l 增大，参数空间中相应于(t, h)本征曲线的点将向背离不动点的方向移动. 反之，若其他 y_i 的本征值为负，与之对应的本征曲线的点将随 l 增大向着不动点移动. 习惯上，如果除 t 及 h 外，还存在一个或多个有关参数，则不动点称为不稳定的. 如果除 t, h 之外只有一个这种有关参数，此时不动点称为三相临界不动点. 如果有两个这种有关参数，则不动点称为四相临界不动点. 临界现象只与有关参数有关，但有时无关参数也对临界指数有重要作用.

§ 4.5 临界指数的计算

在本节中我们将举若干特殊模型作为实例以阐明利用重整化群理论计算临界指数的具体过程.

一、一维伊辛模型的临界指数

实际上，这一模型是容易严格求解的. 在这里，我们仅把它作为一个简单例子来演示一下重整化群方法的计算过程.

设想一个一维的伊辛模型链，其格点的位置为 $x_i = ia$（这里 i 为整数），在每一格点上有一电子自旋. 仅考虑最近邻格点之间的交换作用. 无外磁场时，系统的哈密顿量为

$$\mathscr{H} = -\frac{1}{2} J \sum_i S_i S_{i+1} \tag{4.5.1}$$

这里 S_i 的本征值为 1 或 -1. 下面采用 Decimation 运算方式[21]通过求和去掉一部分格点的自旋. 比如,我们通过求和去掉图 4.5 中划×格点的自旋,保留划·格点的自旋. 如将划·格点的自旋记为 τ, 并令 $K=\dfrac{J}{2k_BT}$, 这一重整化变换可以写作

$$e^{-\mathscr{H}(\tau,\tilde{K})+W_0(K,l)}=\sum_{\{S\}}\delta^{(l)}_{\tau_i S_i}e^{-\mathscr{H}(S,K)} \tag{4.5.2}$$

其中 δ 是克朗内克 (Kronecker) 符号.



图 4.5 一维 Decimation 运算示意图. (a) 原来晶格; (b) Decimation 运算后的晶格

对于 $l=3$, 式(4.5.2)右端应为

$$\sum_{\{S\}}\delta_{\tau_j S_j}e^{KS_iS_{i+1}}$$

$$=\prod_{j'}^{N'=\frac{N}{3}}\sum_{\substack{S_{3j'+1}=\pm1\\S_{3j'+2}=\pm1}}\delta_{\tau_j S_j}e^{K(S_{3j'}S_{3j'+1}+S_{3j'+1}S_{3j'+2}+S_{3j'+2}S_{4j'})} \tag{4.5.3}$$

考虑到,当 $S_{3j'}$ 同 $S_{3j'+1}$ 的符号相同时

$$e^{K(S_{3j'}S_{3j'+1})}=2e^{K} \tag{4.5.4}$$

当 $S_{3j'}$ 同 $S_{3j'+1}$ 的符号相反时

$$e^{K(S_{3j'}S_{3j'+1})}=2e^{-K} \tag{4.5.5}$$

因而有

$$\sum_{\substack{S_{3j'+1}=\pm1\\S_{3j'+2}=\pm1}}\delta_{\tau_j S_j}e^{K(S_{3j'}S_{3j'+1}+S_{3j'+1}S_{3j'+2}+S_{3j'+2}S_{4j'})}$$

$$= \sum_{\substack{S_{3j'+1}=\pm 1 \\ S_{3j'+2}=\pm 1}} 2^2(\cosh K + \tau_{j'} S_{3j'+1}\sinh K)(\cosh K + S_{3j'+1}S_{3j'+2}\sinh K)(\cosh K + S_{3j'+2}\tau_{j'+1}\sinh K)$$

$$= 2^2(\cosh^3 K + \tau_{j'}\tau_{j'+1}\sinh^3 K) \tag{4.5.6}$$

将这一结果代入式(4.5.3)，得到

$$\sum_{\{S\}} \delta^{(3)}_{\tau_j S_j} e^{K S_j S_{j+1}} = \prod_{j'}^{N'=\frac{N}{3}} 2^2(\cosh^3 K + \tau_{j'}\tau_{j'+1}\sinh^3 K)$$

$$= \sum_{j'}^{N'=N/3} \frac{(2\cosh K)^3}{2\cosh \widetilde{K}} \left(\cosh \widetilde{K} + \tau_{j'}\tau_{j'+1}\sinh \widetilde{K} \cdot \frac{\tanh^3 K}{\tanh \widetilde{K}} \right) \tag{4.5.7}$$

将 $l = 3$ 推广到 l，并令

$$\widetilde{K} = \tanh^{-1}(\tanh^l K) \tag{4.5.8}$$

得到

$$\sum_{\{S\}} \delta^{(l)}_{\tau_j S_j} e^{K S_j S_{j+1}} = \left[\frac{2\cosh K}{(2\cosh \widetilde{K})^{1/l}} \right]^{N'=\frac{N}{l}} \cdot \prod_{j'=1} (\cosh \widetilde{K} + \tau_{j'}\tau_{j'+1}\sinh \widetilde{K}) = e^{N \ln \frac{2\cosh K}{(2\cosh \widetilde{K})^{1/l}}} \cdot e^{\widetilde{K} \sum_{j'}^{N'} \tau_{j'}\tau_{j'+1}} = e^{W_0(K,l) - \mathscr{G}(\tau, \widetilde{K})} \tag{4.5.9}$$

可见，若满足 $\widetilde{K} = \tanh^{-1}(\tanh^l K)$，变换前后的哈密顿量便有着完全相同的形式。由此可求出不动点

$$K^* = 0, \quad K^* = \infty \tag{4.5.10}$$

其中 $K^* = 0$（对应 $T^* = \infty$）是稳定不动点，可以不必讨论。$K^* = \infty$（对应 $T^* = 0$）是不稳定不动点，可将 $\widetilde{K}$ 在其附近展开，得到

$$\lim_{K \to \infty} \widetilde{K} = K - \frac{1}{2} \ln l \tag{4.5.11}$$

所以

$$\left.\frac{\partial \tilde{K}}{\partial K}\right|_{K^*\to\infty} = 1 \tag{4.5.12}$$

由此得出

$$\lambda = 1,\ x = 0,\ \nu = \infty$$

可见，一维是普适类的最低临界维数。只有当系统的维数高于这一临界维数时才会发生相变。

二、二维伊辛模型的临界指数[7,13,15,22,23]

考虑一个三角格子结构的二维伊辛模型。晶格常数为 a，格点自旋为 S，如图 4.6 所示。我们用三个自旋组成一个块体，进行粗粒平均，得出块体的净磁矩。块体内各格点矢平均为一个有效格点矢，这样就组成一个新的三角形格子，新晶格常数为 $\sqrt{3}\,a$。

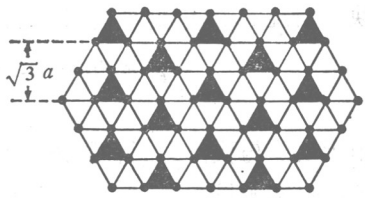


图 4.6 三角形点阵的第一次块体变换

这样一个自旋系统的配分函数是

$$Z(\boldsymbol{K},h,N) = \sum_{\{S\}} e^{-\mathscr{H}(\boldsymbol{K},\{S_i\})} \tag{4.5.13}$$

其中有效哈密顿量 $\mathscr{H}(\boldsymbol{K},\{S_i\})$ 的形式是

$$\mathscr{H}(\boldsymbol{K},\{S_i\}) = -K\sum_{i\neq j}^{(1)} S_iS_j - h\sum_i S_i \tag{4.5.14}$$

上式中的 $\sum_{i\neq j}^{(1)}$ 表示只对最近邻求和，耦合常数矢量可写成 $\boldsymbol{K}=(-K,-h,0,\cdots)$。现在我们将上述哈密顿量变换成块体自旋的哈密顿量。为此，首先定义第 I 块体的自旋为

$$S_I = \mathrm{Sign}(S_1^I + S_2^I + S_3^I) \tag{4.5.15}$$

其中 S_i^I 是第 I 块体中第 i 个格点的自旋，而 S_I 由“多数规则”确

定：若有两个或三个自旋向上，则 $S_I=+1$；若有两个或三个自旋向下，则 $S_I=-1$。对于 S_I 每一个值，块体内的自旋有四个自由度，我们用 σ_I^α 来表征它们

$$\sigma_I^\alpha=|S_1^I+S_2^I+S_3^I|_\alpha \tag{4.5.16}$$

其中 α 表示四种组态，即 $\downarrow\uparrow\uparrow(\alpha=1)$，$\uparrow\downarrow\uparrow(\alpha=2)$，$\uparrow\uparrow\downarrow(\alpha=3)$ 和 $\uparrow\uparrow\uparrow(\alpha=4)$。显然有 $\sigma_I^1=1$，$\sigma_I^2=1$，$\sigma_I^3=1$ 和 $\sigma_I^4=3$。因此，点阵自旋的某一给定组态可用集合 $\{S_I,\sigma_I\}$ 完全表征。于是，系统的配分函数可改写为

$$Z(\boldsymbol{K},N)=\sum_{(S_I,\sigma_I)}e^{-\mathscr{H}(\boldsymbol{K},\{S_I,\sigma_I\})} \tag{4.5.17}$$

块体自旋的哈密顿量 $\mathscr{H}(\boldsymbol{K}_I,\{S_I\})$ 可利用下面条件定出

$$e^{-\mathscr{H}(\boldsymbol{K}_I,\{S_I\})}=\sum_{\{\sigma_I\}}e^{-\mathscr{H}(\boldsymbol{K},\{S_I,\sigma_I\})} \tag{4.5.18}$$

由于块体与块体之间有耦合，因此需要用微扰论来求近似的块体自旋哈密顿量。为此，先将原晶格的哈密顿量分成两部分

$$\mathscr{H}(\boldsymbol{K},\{S_I,\sigma_I\})=\mathscr{H}_0(\boldsymbol{K},\{S_I,\sigma_I\})+V(\boldsymbol{K},\{S_I,\sigma_I\}) \tag{4.5.19}$$

这里 $\mathscr{H}_0$ 中不包含不同块体之间的自旋相互作用，即

$$\mathscr{H}_0(\boldsymbol{K},\{S_I,\sigma_I\})=-K\sum_I\sum_{i\in I}\sum_{j\in I}S_iS_j \tag{4.5.20}$$

而 V 则代表块体与块体之间的自旋相互作用及外场的贡献，即

$$V=-K\sum_{I\neq J}\sum_{i\in I}\sum_{j\in J}S_iS_j-h\sum_I\sum_{i\in I}S_i \tag{4.5.21}$$

利用平均值公式

$$\langle A\{S_I\}\rangle=\frac{\sum_{\{\sigma_I\}}e^{-\mathscr{H}_0(\boldsymbol{K},\{S_I,\sigma_I\})}A\{S_I,\sigma_I\}}{\sum_{\{\sigma_I\}}e^{-\mathscr{H}_0(\boldsymbol{K},\{S_I,\sigma_I\})}} \tag{4.5.22}$$

可将式(4.5.18)改写为

$$e^{-\mathscr{H}(K_l,\{S_l\})}=\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0(K,\{S_l,\sigma_l\})-V}$$

$$=\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0(K,\{S_l,\sigma_l\})}\frac{\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0(K,\{S_l,\sigma_l\})-V}}{\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0(K,\{S_l,\sigma_l\})}} \tag{4.5.23}$$

将式(4.5.23)中的 e^V 展开，有

$$e^{-\mathscr{H}(K_l,\{S_l\})}=\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0}\left\{\frac{\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0}\left(1-V+\frac{1}{2!}V^2+\cdots\right)}{\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0}}\right\}$$

$$=\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0}\left\{1-\langle V\rangle+\frac{1}{2!}\langle V^2\rangle+\cdots\right\} \tag{4.5.24}$$

上式两边取对数，并将对数项展开，得到

$$-\mathscr{H}(K,\{S_l\})=\ln\left[\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0}\right]+\ln\left(1-\langle V\rangle\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2!}\langle V^2\rangle+\cdots\right)=\ln\left[\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0}\right]$$

$$+\left\{-\langle V\rangle+\frac{1}{2}\left[\langle V^2\rangle-\langle V\rangle^2\right]+\cdots\right\} \tag{4.5.25}$$

这种方法称为累积展开．尼迈杰（Th. Niemeijer）和范列温（J. M. J. van Leeuwen）[22] 首先用累积展开重整化群方法计算了二维伊辛模型的临界指数．下面我们介绍这种方法．

为简单起见，我们仅保留式(4.5.25)中 $\langle V\rangle$ 的一次项，即一阶累积项．于是有

$$-\mathscr{H}(K,\{S_l\})\doteq\ln\left[\sum_{\{\sigma_l\}}e^{-\mathscr{H}_0}\right]-\langle V\rangle \tag{4.5.26}$$

现在分别计算上式右边的零阶和一阶累积项．由于

$$\left[\sum_{\{\sigma_I\}} e^{-\mathscr{H}_0}\right] = [Z_0]^M \tag{4.5.27}$$

其中M是块体数目，$M = \dfrac{N}{(\sqrt{3})^2}$；而 Z_0 可根据定义求出

$$Z_0(\boldsymbol{K}) = \sum_{\{\sigma_I\}} e^{K(S_1^I S_2^I + S_2^I S_3^I + S_3^I S_1^I)} = e^{3K} + 3e^{-K} \tag{4.5.28}$$

因而式(4.5.26)的第一项为

$$\left[\sum_{\{\sigma_I\}} e^{-\mathscr{H}_0}\right] = [e^{3K} + 3e^{-K}]^M \tag{4.5.29}$$

式(4.5.26)中的第二项可通过参照图 4.7 求出. 由于

$$V_{IJ} = -KS_3^I(S_1^I + S_2^I) = -2KS_3^I S_1^I \tag{4.5.30}$$

因而有

$$\langle V_{IJ}\rangle = -2K\langle S_3^I\rangle\langle S_1^I\rangle \tag{4.5.31}$$

其中 $\langle S_3^I\rangle$ 和 $\langle S_1^I\rangle$ 可分别通过下面两式求出

$$\begin{aligned}\langle S_3^I\rangle &= Z_0^{-1}(\boldsymbol{K}) \sum_{\{\sigma_I\}} S_3^I e^{K(S_1^I S_2^I + S_2^I S_3^I + S_3^I S_1^I)} \\ &= Z_0^{-1}(\boldsymbol{K}) S_I (e^{3K} + e^{-K})\end{aligned} \tag{4.5.32}$$

$$\begin{aligned}\langle S_1^I\rangle &= Z_0^{-1}(\boldsymbol{K}) \sum_{\{\sigma_I\}} S_1^I e^{K(S_1^I S_2^I + S_2^I S_3^I + S_3^I S_1^I)} \\ &= Z_0^{-1}(\boldsymbol{K}) S_I (e^{3K} + e^{-K})\end{aligned} \tag{4.5.33}$$

由此得到

$$\langle V_{IJ}\rangle = -2K\left(\frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}}\right)^2 S_I S_J \tag{4.5.34}$$

即有

$$\begin{aligned}\langle V\rangle = &\sum_{I \neq J} -2K\left(\frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}}\right)^2 S_I S_J \\ &- \sum_I 3\left(\frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}}\right) S_I h\end{aligned} \tag{4.5.35}$$

根据式(4.5.26)、式(4.5.27)及式(4.5.35)可将块体自旋的哈密顿量写成

$$\mathscr{H}(S_I,K_I,h_I) = -M\ln Z_0(K) - \sum_{I\neq J} 2K \cdot \left(\frac{e^{3K}+e^{-K}}{e^{3K}+3e^{-K}}\right)^2 S_I S_J - \sum_I 3\left(\frac{e^{3K}+e^{-K}}{e^{9K}+3e^{-K}}\right) hS_I \tag{4.5.36}$$

上式中的第一项只与块体内自旋有关，它对自由能的奇异部分没有贡献，因此可以略去. 这样以来，块体自旋的哈密顿量式(4.5.36)便与原晶格的哈密顿量式(4.5.14)有着完全相同的形式，只需将块体自旋间的耦合常数 K_I 和磁场 h_I 取作

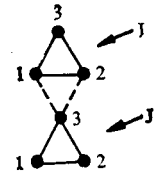


图 4.7 两个块体自旋之间的耦合

$$K_I = 2K\left(\frac{e^{3K}+e^{-K}}{e^{3K}+3e^{-K}}\right)^2 \tag{4.5.37}$$

$$h_I = 3\left(\frac{e^{3K}+e^{-K}}{e^{3K}+3e^{-K}}\right)h \tag{4.5.38}$$

可见，变换是高度非线性的. 由这一变换可求出两组不动点：

$$\text{(I)}\ \begin{cases} h^* = 0 \\ K^* = 0 \end{cases} \tag{4.5.39}$$

$$\text{(II)}\ \begin{cases} h^* = 0 \\ \dfrac{1}{2} = \left(\dfrac{e^{3K^*}+e^{-K^*}}{e^{3K^*}+3e^{-K^*}}\right)^2, \quad \text{即 } K^* = 0.34 \end{cases} \tag{4.5.40}$$

第一组不动点 ($h^* = 0, K^* = 0$) 具有本征值 $\lambda_K = 0.5$ 和 $\lambda_h = 1.5$，它对应临界温度 $T_c = \infty$. 显然没有物理意义. 第二组不动点有可能为我们提供计算临界指数的信息. 为此，将上述变换在不动点 $h^* = 0$, $K^* = 0.34$ 处线性化. 令 $\delta K = K - K^*$, $\delta h = h - h^*$. 由式(4.4.27)可得出不动点附近的线性化方程

$$\begin{pmatrix}\delta K_l\\ \delta h_l\end{pmatrix}=\left[\begin{matrix}\dfrac{\partial K_l}{\partial K} & \dfrac{\partial K_l}{\partial h}\\ \dfrac{\partial h_l}{\partial K} & \dfrac{\partial h_l}{\partial h}\end{matrix}\right]_{\substack{h=h^*=0\\ K=K^*=0.34}}\begin{pmatrix}\delta K\\ \delta h\end{pmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}1.62 & 0\\ 0 & 2.12\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\delta K\\ \delta h\end{bmatrix} \tag{4.5.41}$$

变换矩阵已经对角化，其本征值为

$$\lambda_K=1.62,\quad \lambda_h=2.12$$

将以上数值代入式(4.4.38)，注意到 $l=\sqrt{3}$，于是得

$$x=\frac{\ln\lambda_K}{\ln l}\approx\frac{\ln 1.62}{\ln 1.73}\approx 0.88 \tag{4.5.42}$$

$$y=\frac{\ln\lambda_h}{\ln l}\simeq\frac{\ln 2.12}{\ln 1.73}\simeq 1.36 \tag{4.5.43}$$

由此得临界指数

$$\nu=\frac{1}{x}=1.13$$

$$\delta=\frac{y}{d-y}=2.1$$

二维伊辛模型的严格解给出 $(\lambda_K)_{精确}=1.73$，$(\lambda_h)_{精确}=2.80$. 由此得到，$\nu_{精确}=1$，$\delta_{精确}=15$；而平均场理论所给的结果是，$\nu_{平均}=0.5$，$\delta_{平均}=3$. 可见，上面计算所得的 ν 值与 $\nu_{精确}$ 值比较接近，但 δ 值与 $\delta_{精确}$ 值相差较大. 这是因为我们只计算了 $\langle V^n\rangle$ 中的最低次项. 可以通过计算 $\langle V^n\rangle$ 中的高次项来改进计算结果，但这将引进矢量 $\boldsymbol{K}$ 中更多的元，使计算变得复杂.

三、高斯模型的临界指数

在计算高斯模型的临界指数之前，需要首先介绍高斯模型.我们知道，具有 N 个格点的伊辛模型，其配分函数是

$$Z(K)=\sum_{\{S_n\}} e^{K\sum_n \sum_\delta S_n S_{n+\delta}} \tag{4.5.44}$$

其中 $K=\dfrac{J}{2K_BT}$，$\sum_\delta$ 表示对第 n 个格点的近邻求和。引进一个权重因子 $W\{S_m\}=\prod_m \delta(S_m^2-1)$，便可将上面的求和变成连续自旋变量的积分形式

$$Z(K)=\int_{-\infty}^{\infty}\left[\prod_m dS_m\right] W\{S_m\} e^{K\sum_n \sum_\delta S_n S_{n+\delta}} \tag{4.5.45}$$

将伊辛模型写成上面的形式有利于作进一步的推广。

卡克(M. Kac)和伯林(T. H. Berlin)[8]对伊辛模型作了某些变动。首先，他们让自旋值连续变化，而不是只取分立值 $S=\pm 1$。其次，他们引入了高斯权重因子

$$W\{S_m\}=e^{-\frac{b}{2}\sum_m S_m^2} \tag{4.5.46}$$

其中 b 是一个任意常数。变动后的模型叫球模型或高斯模型。不难看出，由于高斯权重因子的最大值在 $S=0$，因此，高斯模型和伊辛模型实际上是不同的。然而高斯模型本身也是一个有意义的模型。高斯模型的配分函数是

$$Z(K)=\int_{-\infty}^{\infty}\left[\prod_m dS_m\right] e^{K\sum_n \sum_\delta S_n S_{n+\delta}-\frac{b}{2}\sum_n S_n^2} \tag{4.5.47}$$

为了将上式的所有求和化为积分，我们引进自旋场。假定有一无限大的立方点阵，格点之间的距离为 a。将第 na 格点上的自旋记为 S_n。对 S_n 作傅里叶变换得

$$S(K)=a^d\sum_n S_n e^{-iK\cdot na} \tag{4.5.48}$$

其中 d 为维数。由于小于格点间距的波长是不允许的，因此波矢 $\boldsymbol{K}$ 的分量 k_i 只能在下面范围内取值

$$-\frac{\pi}{a}<k_i<\frac{\pi}{a}$$

对于三维空间，$i=x,y,z$. 由式(4.5.48)可定义一个连续自旋场

$$S(\boldsymbol{x})=\frac{1}{(2\pi)^d}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a}d\boldsymbol{K}e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}}S(\boldsymbol{K}) \tag{4.5.49}$$

其中 $d\boldsymbol{K}=dk_1dk_2\cdots dk_d$. 不难验证 $S(na)=S_n$，但并不要求在格点之间 $S(\boldsymbol{x})=0$. 利用式(4.5.49)可将高斯模型的有效哈密顿量

$$H\{S\}=-K\sum_n\sum_\delta S_nS_{n+\delta}+\frac{b}{2}\sum_n S_n^2$$
$$-\frac{1}{2}K\sum_n\left[\sum_\delta{}'(S_{n+\delta}-S_n)^2+\left(\frac{b}{K}-2d\right)S_n^2\right] \tag{4.5.50}$$

在动量空间中写出

$$H\{S\}=\frac{K}{2}\cdot\frac{1}{(2\pi a)^d}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a}d\boldsymbol{K}\sum_\delta{}'|e^{i\boldsymbol{K}\cdot\delta}-1|^2$$
$$\cdot S(\boldsymbol{K})S(-\boldsymbol{K})+\frac{K}{2}\cdot\frac{1}{(2\pi a)^d}\left(\frac{b}{K}-2d\right)$$
$$\cdot\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a}d\boldsymbol{K}\cdot S(\boldsymbol{K})\cdot S(-\boldsymbol{K}) \tag{4.5.51}$$

其中 $\sum_\delta{}'$ 限于 $\boldsymbol{\delta}$ 取正方向. 把上式中的指数展开，只保留最低项，并利用公式 $\sum_\delta{}'|\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{\delta}|^2=k^2a^2$，可以求得

$$H\{S\}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a}d\boldsymbol{K}\left[\left(\frac{b}{K}-2d\right)Ka^{-d}\right.$$
$$\left.+(Ka^{-d+2})k^2\right]|S(\boldsymbol{K})|^2 \tag{4.5.52}$$

考虑有一外磁场 h，并令

$$(Ka^{2-d})^{\frac{1}{2}}S(\boldsymbol{K})=S'(\boldsymbol{K}) \tag{4.5.53}$$
$$(Ka^{2-d})^{-\frac{1}{2}}h=h' \tag{4.5.54}$$
$$\left(\frac{b}{K}-2d\right)a^{-2}=r \tag{4.5.55}$$

则上式变为

$$H(r,h',\{S\}) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK(k^2+r) \cdot S'(K)S'(-K) + h'S'(K=0) \tag{4.5.56}$$

这时系统的配分函数为

$$Z(r,h',\{S\}) = \int DS' \exp\left[-\frac{1}{2}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK(k^2+r) \cdot S'(K)S'(-K) - h'S'(K=0)\right] \tag{4.5.57}$$

其中 DS' 表示对自旋变量 $S'(K)$ 的值作泛函积分. 这是因为当用 $S'(K)$ 作为自旋变量时,意味着自旋变量是一个连续场,而不是一个离散集合. 因此式(4.5.45)中积分的离散乘积就变成式(4.5.57)中积分的连续乘积. 也就是说,成为一个泛函积分.

为了求出块体的哈密顿量,我们引入一个标度参量 $l>1$,并把动量区间 $0<k_i<\pi/a$ 分成两段. 一段是短波区间 $\pi/la<k_i<\pi/a$; 另一段是长波区间 $0<k_i<\pi/la$. 相应地,我们把自旋场也分成长波段与短波段两部分:

$$S'(K) = \mathscr{S}_l(K), \quad 当\ 0<k_i<\frac{\pi}{la},\ (i=1,2,\cdots,d) \tag{4.5.58}$$

和

$$S'(K) = \sigma_l(K), \quad 当\ \frac{\pi}{la}<k_i<\frac{\pi}{a},\quad (i=1,2,\cdots,d) \tag{4.5.59}$$

根据式(4.5.49),我们引入对应的自旋场 $\mathscr{S}_l(x)$ 和 $\sigma_l(x)$. 它们分别定义为

$$\mathscr{S}_l(x) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_{-\pi/la}^{\pi/la}\cdots\int_{-\pi/la}^{\pi/la} dK\mathscr{S}_l(K)e^{iK\cdot x} \tag{4.5.60}$$

和

$$\sigma_l(\boldsymbol{x}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_{\pi/la}^{\pi/a} \cdots \int_{\pi/la}^{\pi/a} \mathrm{d}\boldsymbol{K}\sigma_l(\boldsymbol{K})e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}} \tag{4.5.61}$$

其中 $\mathscr{S}_l(\boldsymbol{x})$ 是一个在块体尺度范围间的缓变函数，$\sigma_l(\boldsymbol{x})$ 是一个在块体内的快变函数. 而

$$\int_a^b \mathrm{d}\boldsymbol{K} \equiv \int_a^b d\boldsymbol{K} + \int_{-b}^{-a} d\boldsymbol{K}$$

相应地，把哈密顿量也分解为长波的贡献与短波的贡献两部分

$$H(r, h', \{\mathscr{S}_l, \sigma_l\}) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_0^{\pi/la} \cdots \int_0^{\pi/la} \mathrm{d}\boldsymbol{K}(k^2 + r)$$

$$\cdot \mathscr{S}_l(\boldsymbol{K})\mathscr{S}_l(-\boldsymbol{K}) + h'\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K} = 0) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d$$

$$\cdot \int_{\pi/la}^{\pi/a} \cdots \int_{\pi/la}^{\pi/a} \mathrm{d}\boldsymbol{K}(k^2 + r)\sigma_l(\boldsymbol{K})\sigma_l(-\boldsymbol{K}) \tag{4.5.62}$$

于是，配分函数应写为

$$Z(r, h', \{\mathscr{S}_l, \sigma_l\}) = \left\{\int \cdots \int D\mathscr{S}_l \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d\right.\right.$$

$$\cdot \int_0^{\pi/la} \cdots \int_0^{\pi/la} \mathrm{d}\boldsymbol{K}(k^2 + r)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K})\mathscr{S}_l(-\boldsymbol{K})$$

$$\left.\left. - h'\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K} = 0)\right]\right\} \left\{\int \cdots \int D\sigma_l \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d\right.\right.$$

$$\left.\left. \cdot \int_{\pi/la}^{\pi/a} \mathrm{d}\boldsymbol{K}(k^2 + r)\sigma_l(\boldsymbol{K})\sigma_l(-\boldsymbol{K})\right]\right\} \tag{4.5.63}$$

其中 $D\mathscr{S}_l$ 和 $D\sigma_l$ 都表示泛函积分. 由于积分 $D\sigma_l$ 来自自旋场的短波变化，对自由能的奇异部分没有贡献，故可略去. 这样，配分函数中的奇异部分可简单写为

$$Z(r_l, h_l', \{\mathscr{S}_l\}) = \int \cdots \int D\mathscr{S}_l \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_0^{\pi/la} \cdots\right.$$

$$\left.\int_0^{\pi/la} \mathrm{d}\boldsymbol{K}(k^2 + r)\mathscr{S}_l(K)\mathscr{S}_l(-\boldsymbol{K}) - h'\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K} = 0)\right] \tag{4.5.64}$$

与式(4.5.57)相比较，可见配分函数又回到原来的形式. 对上式进行标度变换

$$k_l = lk \tag{4.5.65}$$

$$\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_l) = \frac{1}{\zeta}\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}) \tag{4.5.66}$$

于是式(4.5.64)成为

$$Z(r_l, h_l', \{\mathscr{S}_l\}) = \int D\mathscr{S}_l \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \zeta^2 l^{-d}\right.$$

$$\cdot \int_0^{\pi/a}\cdots\int_0^{\pi/a} d\boldsymbol{K}\left(\frac{k_l^2}{l^2} + r\right)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_l)\mathscr{S}_l(-\boldsymbol{K}_l)$$

$$\left. - h'\zeta\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_l = 0)\right] \tag{4.5.67}$$

选择 ζ，使 k_l^2 项的系数为原来的形式．得到

$$\zeta = l^{1+\frac{d}{2}} \tag{4.5.68}$$

与式(4.5.67)相对应的哈密顿量可写为如下形式

$$H(r_l, h_l, \{\mathscr{S}_l\}) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_0^{\pi/a}\cdots\int_0^{\pi/a} d\boldsymbol{K}_l(k_l^2 + r_l)$$

$$\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_l)\mathscr{S}_l(-\boldsymbol{K}_l) + h_l\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_l = 0) \tag{4.5.69}$$

其中已令

$$r_l = l^2 r \tag{4.5.70}$$

$$h_l = l^{1+\frac{d}{2}} h' \tag{4.5.71}$$

将式 (4.5.69) 与式 (4.5.56) 相对照，可知式(4.5.70)和式(4.5.71)定义了一个重整化群变换，由此可得不动点

$$r^* = 0, \quad h^* = 0$$

将此变换在上述不动点附近线性化，得到

$$\delta r_l = l^2 \delta r \tag{4.5.72}$$

$$\delta h_l = l^{1+\frac{d}{2}} \delta h \tag{4.5.73}$$

由此可解出本征值

$$\lambda_r = l^2 \tag{4.5.74}$$

$$\lambda_h = l^{1+\frac{d}{2}} \tag{4.5.75}$$

将上面数值代入式(4.4.38)，得

$$x = \frac{\ln \lambda_r}{\ln l} = 2, \qquad \nu = \frac{1}{x} = \frac{1}{2} \tag{4.5.76}$$

$$y = \frac{\ln \lambda_h}{\ln l} = 1 + \frac{d}{2}, \quad \delta = \frac{y}{d-y} = \frac{d+2}{d-2} \tag{4.5.77}$$

当 $d = 2$ 时，$\nu = \frac{1}{2}$，$\delta = \infty$．与二维伊辛模型所得结果很不相同．当 $d = 4$ 时，$\nu = \frac{1}{2}$，$\delta = 3$．与平均场所得的结果相一致．尽管高斯模型与平均场的临界指数相同，但是两者有着重要区别，对此在这里不再详述．

四、S^4-模型的临界指数[7,13,17]

上面的讨论告诉我们，高斯模型不适于作为伊辛模型的近似．一个可以作为伊辛模型近似的是 S^4-模型．这一模型在研究临界现象中特别重要，威尔逊[16,17]就是采用这一模型首先用动量空间的重整化群理论研究了临界现象．后来这一理论方法又得到了进一步的发展[24,25,26]．下面我们介绍这一模型临界指数的计算．

将权重因子

$$W(S_m) = e^{-\frac{b}{2}S_m^2 - uS_m^4} \tag{4.5.78}$$

引进式(4.5.45)所示的伊辛模型的配分函数，就得到 S^4-模型的配分函数．在式(4.5.78)中，若取 $b = -4u$ 并略去常数因子，得到

$$W(S_m) = e^{-u(S_m^2-1)^2} \tag{4.5.79}$$

可见其峰值位置与伊辛模型一样处于 $S_m = \pm 1$ 的地方．因此可以作为伊辛模型的一个很好的近似(见图 4.8)．

为了计算简便，设外磁场为零．于是 S^4-模型的配分函数可写为

$$Z(\boldsymbol{K}, b, u, \{S_m\}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\prod_m dS_m\right] \exp\left[K \sum_{n,\delta} S_n S_{n+\delta} - \sum_n \left(\frac{b}{2} S_n^2 + uS_n^4\right)\right] \tag{4.5.80}$$

相应地，有效哈密顿量应为

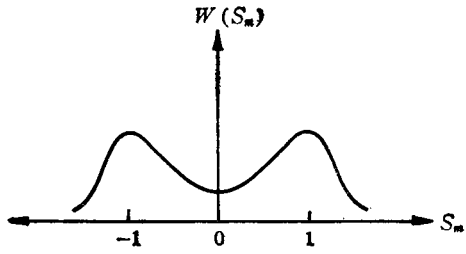


图 4.8 S^4-模型的权重因子

$$H(\boldsymbol{K},b,u,\{S\}) = -K\sum_{n,\delta} S_n S_{n+\delta} + \sum_n \left(\frac{b}{2}S_n^2 + uS_n^4\right) \tag{4.5.81}$$

对 S_n 作傅里叶变换

$$S(x) = \frac{1}{(2\pi)^d}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a} d\boldsymbol{K}e^{-i\boldsymbol{K}\cdot x}S(\boldsymbol{K}) \tag{4.5.82}$$

并令

$$S'(\boldsymbol{K}) = S(\boldsymbol{K})(Ka^{2-d})^{1/2} \tag{4.5.83}$$

$$r = \left(\frac{b}{K} - 2d\right)a^{-2} \tag{4.5.84}$$

$$u' = u(Ka^{2-d})^{-2} \tag{4.5.85}$$

于是可将有效哈密顿量写成如下形式

$$\begin{aligned} H(r,u,\{S'\}) = &\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d\int_{-\pi/a}^{\pi/a} d\boldsymbol{K}(k^2+r)S'(\boldsymbol{K}) \\ &\cdot S'(-\boldsymbol{K}) + u'\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{4d}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a}[d\boldsymbol{K}_1 d\boldsymbol{K}_2 d\boldsymbol{K}_3 \\ &\cdot d\boldsymbol{K}_4 S'(\boldsymbol{K}_1)S'(\boldsymbol{K}_2)S'(\boldsymbol{K}_3)S'(\boldsymbol{K}_4)\delta(\boldsymbol{K}_1+\boldsymbol{K}_2 \\ &+\boldsymbol{K}_3+\boldsymbol{K}_4)] \end{aligned} \tag{4.5.86}$$

为了求出这一系统进行标度变换后的哈密顿量，我们仍然采用前面所用的方法，引入一个标度参量 $l>1$，并把自旋变量 $S'(\boldsymbol{K})$ 分成长波与短波两部分：

$$S'(\boldsymbol{K}) = \mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}),\ \text{当}\ 0 < k_i < \frac{\pi}{la},\ (i = 1,2,\cdots,d)$$

(4.5.87)

$$S'(K) = \sigma_l(\boldsymbol{K}),\quad \text{当}\ \frac{\pi}{la} < k_i < \frac{\pi}{a},\ (i = 1,2,\cdots,d)$$

(4.5.88)

相应地，我们把哈密顿量中的平方项也分解成长波与短波两部分，即令

$$H(r,u',\{S'\}) = \mathscr{H}_0(\{\mathscr{S}_l\},r) + \mathscr{H}_0(\{\sigma_l\},r) + V(\{\mathscr{S}_l,\sigma_l\},u') \tag{4.5.89}$$

其中

$$\mathscr{H}_0(\{\mathscr{S}_l\},r) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_{-\pi/la}^{\pi/la} d\boldsymbol{K}(k^2 + r)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}) \cdot \mathscr{S}_l(-\boldsymbol{K}) \tag{4.5.90}$$

$$\mathscr{H}_0(\{\sigma_l\},r) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_{\pi/la}^{\pi/a} d\boldsymbol{K}(k^2 + r)\sigma_l(\boldsymbol{K})\sigma_l(-\boldsymbol{K})$$

(4.5.91)

$$V(\{\mathscr{S}_l,\sigma_l\},u') = u'\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{4d} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \cdots \int_{-\pi/a}^{\pi/a} d\boldsymbol{K}_1 d\boldsymbol{K}_2 d\boldsymbol{K}_3 d\boldsymbol{K}_4 \cdot S'(\boldsymbol{K}_1)S'(\boldsymbol{K}_2)S'(\boldsymbol{K}_3)S'(\boldsymbol{K}_4)\delta(\boldsymbol{K}_1 + \boldsymbol{K}_2 + \boldsymbol{K}_3 + \boldsymbol{K}_4)$$

(4.5.92)

利用平均值公式

$$\langle A(\{\mathscr{S}_l\})\rangle = \frac{\int D\sigma_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\sigma_l\})} A(\{\sigma_l,\mathscr{S}_l\})}{\int D\sigma_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\sigma_l\})}} \tag{4.5.93}$$

可把配分配函数写为

$$Z(r,u') = \left[\int D\sigma_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\sigma_l\})}\right] \cdot \int D\mathscr{S}_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\mathscr{S}_l\})} \cdot \langle e^{-V(\{\mathscr{S}_l,\sigma_l\})}\rangle = \left[\int D\sigma_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\sigma_l\})}\right]$$

$$\cdot \int D\mathscr{S}_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\mathscr{S}_l\})-\langle V\rangle+\frac{1}{2}[\langle V^2\rangle-\langle V\rangle^2]_+\cdots} \tag{4.5.94}$$

这里与计算三角形点阵二维伊辛模型一样，引入了累积展开．显然，我们只注意配分函数中对自由能奇异部分有贡献的各项，因此可将式(4.5.94)中方括号内来自短波变化的部分略去．于是有效哈密顿量变为

$$\mathscr{H}(\{\mathscr{S}_l\},r_l,u_l') = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_{-\pi/la}^{\pi/la} d\boldsymbol{K}(k^2+r)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K})$$

$$\cdot \mathscr{S}_l(-\boldsymbol{K}) + \langle V\rangle - \frac{1}{2}[\langle V^2\rangle - \langle V\rangle^2] + \cdots \tag{4.5.95}$$

对原哈密顿量(4.5.89)的长波部分作标度变换

$$k_l = lk \tag{4.5.96}$$

$$\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_l) = \zeta^{-1}\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}) \tag{4.5.97}$$

得到新的哈密顿量

$$\mathscr{H}_l(\{\mathscr{S}_l\},r_l,u_l) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \int_{-\pi/a}^{\pi/a} d\boldsymbol{K}_l(k_l^2+r_l)$$

$$\cdot \mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_l)\mathscr{S}_l(-\boldsymbol{K}_l) + u_l\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{4d}$$

$$\cdot \int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a} d\boldsymbol{K}_{1l}d\boldsymbol{K}_{2l}d\boldsymbol{K}_{3l}d\boldsymbol{K}_{4l}\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_{1l})\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_{2l})\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_{3l})$$

$$\cdot \mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_{4l})\delta(\boldsymbol{K}_{1l}+\boldsymbol{K}_{2l}+\boldsymbol{K}_{3l}+\boldsymbol{K}_{4l}) \tag{4.5.98}$$

把式(4.5.95)和式(4.5.98)相比较，可求出新的耦合常数 u_l．为此我们先计算 $\langle V\rangle$

$$\langle V\rangle = \left[\int D\sigma_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\sigma_l\})}\right]^{-1}\int D\sigma_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\sigma_l\})}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{4d}$$

$$\cdot\left\{u'\int_{-\pi/la}^{\pi/la}\cdots\int_{-\pi/la}^{\pi/la} d\boldsymbol{K}_1d\boldsymbol{K}_2d\boldsymbol{K}_3d\boldsymbol{K}_4\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_1)\right.$$

$$\cdot \mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_2)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_3)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_4)\delta(\boldsymbol{K}_1+\boldsymbol{K}_2+\boldsymbol{K}_3+\boldsymbol{K}_4)$$

$$+ 6u'\int_{-\pi/la}^{\pi/la} d\boldsymbol{K}_1\int_{-\pi/la}^{\pi/la} d\boldsymbol{K}_2\left[\int_{\pi/la}^{\pi/a} d\boldsymbol{K}_3\right.$$

$$\cdot \int_{\pi/la}^{\pi/a} \mathrm{d}\boldsymbol{K}_4 \mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_1)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_2)\sigma_l(\boldsymbol{K}_3)\sigma_l(\boldsymbol{K}_4)$$

$$\cdot \delta(\boldsymbol{K}_1+\boldsymbol{K}_2+\boldsymbol{K}_3+\boldsymbol{K}_4)\Big] + u'$$

$$\cdot \int_{\pi/la}^{\pi/a}\cdots\int_{\pi/la}^{\pi/a} \mathrm{d}\boldsymbol{K}_1\mathrm{d}\boldsymbol{K}_2\mathrm{d}\boldsymbol{K}_3\mathrm{d}\boldsymbol{K}_4\sigma_l(\boldsymbol{K}_1)\sigma_l(\boldsymbol{K}_2)\sigma_l(\boldsymbol{K}_3)$$

$$\cdot \sigma_l(\boldsymbol{K}_4)\delta(\boldsymbol{K}_1+\boldsymbol{K}_2+\boldsymbol{K}_3+\boldsymbol{K}_4)\Big\} \tag{4.5.99}$$

因子 6 的出现是由于有两个 $\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K})$ 因子和两个 $\sigma_l(\boldsymbol{K})$ 因子的项共有 6 项，且各项贡献相同，因此我们把它们合并在一起. 上式中最后一项可以略去，因为它只包含有关短波成分，对自由能的奇异部分没有贡献. 利用高斯积分的性质，可以算出

$$\langle \sigma_l(\boldsymbol{K}_3)\sigma_l(\boldsymbol{K}_4)\rangle = \frac{(2\pi)^d}{k_3^2+r}\delta(\boldsymbol{K}_3+\boldsymbol{K}_4) \tag{4.5.100}$$

故 $\langle V\rangle$ 的奇异部分是

$$\langle V\rangle_S = u'\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{4d}\int_{-\pi/la}^{\pi/la}\cdots\int_{-\pi/la}^{\pi/la} d\boldsymbol{K}_1 d\boldsymbol{K}_2 d\boldsymbol{K}_3 d\boldsymbol{K}_4$$

$$\cdot \mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_1)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_2)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_3)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_4)\delta(\boldsymbol{K}_1+\boldsymbol{K}_2$$

$$+\boldsymbol{K}_3+\boldsymbol{K}_4) + 6u'\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3d}$$

$$\cdot \int_{-\pi/la}^{\pi/la}\cdots\int_{-\pi/la}^{\pi/la} d\boldsymbol{K}_1 d\boldsymbol{K}_2 \mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_1)\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K}_2)\delta(\boldsymbol{K}_1+\boldsymbol{K}_2)$$

$$\cdot \int_{\pi/la}^{\pi/a} \mathrm{d}\boldsymbol{K}\frac{1}{k^2+r} \tag{4.5.101}$$

下面我们计算式(4.5.95)中的二阶累积量. 对此，威尔逊和科格特 (J. Kogut)[17] 经计算后指出，在 $[\langle V^2\rangle - \langle V\rangle^2]/2$ 中唯一有意义的一项是对有效哈密顿量四次项的修正项. 他们证明，对平方项的修正是可以忽略的. 此外，对全部来自同一位势 V 中的自旋作配对平均后，由于具有 $\langle V^2\rangle = \langle V\rangle^2$ 的特点，互相抵消，故对于二阶累积量无贡献. 因此我们只需保留在不同因子中至少有一个处于不同 V 内的偶对平均值的项. 唯一包含 4 个 $\mathscr{S}_l(\boldsymbol{K})$ 并

对二阶累积量有贡献的项是

$$\frac{1}{2}[\langle V\rangle^2]_{\text{四次}}=\frac{1}{2}\left[\int D\sigma_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\sigma_l\})}\right]^{-1}\int D\sigma_l e^{-\mathscr{H}_0(\{\sigma_l\})}$$
$$\cdot\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{8d}\left\{36u'^2\int_{-\pi/la}^{\pi/la}\cdots\int_{-\pi/la}^{\pi/la}dK_1dK_2dK_7dK_8\right.$$
$$\cdot\int_{\pi/la}^{\pi/a}\cdots\int_{\pi/la}^{\pi/a}\mathrm{d}K_3\mathrm{d}K_4\mathrm{d}K_5\mathrm{d}K_6\mathscr{S}_l(K_1)\mathscr{S}_l(K_2)$$
$$\left.\cdot\sigma_l(K_3)\sigma_l(K_4)\sigma_l(K_5)\sigma_l(K_6)\mathscr{S}_l(K_7)\mathscr{S}_l(K_8)+\cdots\right\}$$
(4.5.102)

数字因子 36 的出现可作如下解释：$\langle V^2\rangle_{\text{四次}}$ 前有一因子 1/2，而每个有 2 个 $\mathscr{S}_l$ 及 2 个 σ_l 的 V 因子中有 6 项，再考虑到 V^2 中每项有两种不同的配对平均方式，因此其系数是 $\frac{1}{2}\times 6\times 6\times 2=36$。

为计算式(4.5.102)，可用维克 (Wick) 定理。这一定理告诉我们：对于高斯分布，$2n$ 个随机变量乘积的平均等于随机变量所有可能的配对平均的组合方式之和。例如

$$\langle S(K_1)S(K_2)S(K_3)S(K_4)\rangle=\langle S(K_1)S(K_2)\rangle$$
$$\cdot\langle S(K_3)S(K_4)\rangle\delta(K_1+K_2)\delta(K_3+K_4)+\text{置换项}$$
(4.5.103)

将维克定理应用于式(4.5.102)，得到

$$\frac{1}{2}\langle V^2\rangle_{\text{四次}}=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{5d}36u'^2\int_{-\pi/la}^{\pi/la}\cdots\int_{-\pi/la}^{\pi/la}dK_1dK_2$$
$$\cdot dK_3dK_4\mathscr{S}_l(K_1)\mathscr{S}_l(K_2)\mathscr{S}_l(K_3)\mathscr{S}_l(K_4)\delta(K_1$$
$$+K_2+K_3+K_4)\int_{\pi/la}^{\pi/a}\mathrm{d}K\left(\frac{1}{k^2+r}\right)$$
$$\cdot\left[\frac{1}{(K_3+K_4-K)^2+r}\right]+\text{其他项}\qquad(4.5.104)$$

根据式(4.5.101)和式(4.5.104)所得的结果，式(4.5.95)中的哈密顿

量应为

$$\mathscr{H}(\{\mathscr{S}_l\},r_l,u_l)=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^d\int_{-\pi/la}^{\pi/la}dK\mathscr{S}_l(K)$$
$$\cdot\mathscr{S}(-K)\left[(k^2+r)+\frac{12u'}{(2\pi)^d}\int_{\pi/la}^{\pi/a}đK\frac{1}{k^2+r}\right]$$
$$+\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{4d}\int_{-\pi/la}^{\pi/la}\cdots\int_{-\pi/la}^{\pi/la}dK_1dK_2dK_3dK_4\mathscr{S}_l(K_1)$$
$$\cdot\mathscr{S}_l(K_2)\mathscr{S}_l(K_3)\mathscr{S}_l(K_4)\delta(K_1+K_2+K_3+K_4)$$
$$\cdot\left\{u'-\frac{36u'^2}{(2\pi)^d}\int_{\pi/la}^{\pi/a}đK\left(\frac{1}{k^2+r}\right)\right.$$
$$\left.\cdot\left[\frac{1}{(K_3+K_4-K)^2+r}\right]\right\}+\cdots \tag{4.5.105}$$

在上式的推导中我们已经略去了某些二阶累积量中的二次项的贡献（这些项不包含块体自旋量）以及含有6个或8个块体自旋的项，同时还略去了二阶累积量以上的所有项. 利用式(4.5.96)和式(4.5.97)对上式作标度变换，得到

$$\mathscr{H}_l(\{\mathscr{S}_l\},r_l,u_l)=\frac{1}{2}\frac{\zeta^2l^{-d}}{(2\pi)^d}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}dK_l\mathscr{S}_l(K_l)$$
$$\cdot\mathscr{S}_l(-K_l)\left[\frac{k_l^2}{l^2}+r+\frac{12u'}{(2\pi)^d}\int_{\pi/la}^{\pi/a}đK\cdot\frac{1}{k^2+r}\right]$$
$$+\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{4d}\frac{\zeta^4}{(l^d)^3}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\cdots\int_{-\pi/a}^{\pi/a}dK_{1l}dK_{2l}dK_{3l}dK_{4l}$$
$$\cdot\mathscr{S}_l(K_{1l})\mathscr{S}_l(K_{2l})\mathscr{S}_l(K_{3l})\mathscr{S}_l(K_{4l})\delta(K_{1l}+K_{2l}$$
$$+K_{3l}+K_{4l})\left\{u'-\frac{36u'^2}{(2\pi)^d}\int_{\pi/la}^{\pi/a}đK\left(\frac{1}{k^2+r}\right)\right.$$
$$\left.\cdot\left[\frac{1}{(K_3+K_4-K)^2+r}\right]\right\} \tag{4.5.106}$$

为了使这一哈密顿量与式(4.5.98)所示的哈密顿量具有相同的形式，须令

$$\zeta=l^{1+\frac{d}{2}} \tag{4.5.107}$$

由此所得的 r_l 的表达式是

$$r_l = l^2\left[r + \frac{12\,u'}{(2\pi)^d}\int_{\pi/la}^{\pi/a} \mathrm{d}K\left(\frac{1}{k^2+r}\right)\right] \tag{4.5.108}$$

关于 u_l 的表达式可作如下的讨论：为了得到与式(4.5.106)中对 K 的积分无关的 u_l 表达式，必须作一近似，即令 $K_3 + K_4 = 0$，我们得到

$$u_l = l^{\varepsilon}\left\{u' - \frac{36\,u'^2}{(2\pi)^d}\int_{\pi/la}^{\pi/a} \mathrm{d}K\left(\frac{1}{k^2+r}\right)^2\right\} \tag{4.5.109}$$

其中 $\varepsilon = 4 - d$。式(4.5.108)、式(4.5.109)即是我们所要求的重整化群变换的近似递推关系。只要 $\varepsilon \ll 1$，上面两个关系总是正确的。

为求式(4.5.108)、式(4.5.109)的不动点，我们把它们变成微分方程。为此，首先写出把块体 l 变换为块体 sl 的递推关系

$$r_{sl} = S^2\left[r_l + \frac{12\,u_l}{(2\pi)^d}\int_{\pi/sa}^{\pi/a}\cdots\int_{\pi/sa}^{\pi/a} \mathrm{d}K\left(\frac{1}{k^2+r_l}\right)\right] \tag{4.5.110}$$

$$u_{sl} = S^{\varepsilon}\left\{u_l - \frac{36\,u_l^2}{(2\pi)^d}\int_{\pi/sa}^{\pi/a}\cdots\int_{\pi/sa}^{\pi/a} \mathrm{d}K\left(\frac{1}{k^2+r_l}\right)^2\right\} \tag{4.5.111}$$

其中 S 被认为是一个连续参量。令 $S = 1 + h$，且 $h \ll 1$，则式(4.5.110)和式(4.5.111)可近似表示为

$$r_{(1+h)l} = (1+2h)\left[r_l + \frac{12\,u_l}{(2\pi)^d}\int_{(\pi/a)(1-h)}^{\pi/a} \mathrm{d}K\left(\frac{1}{k^2+r_l}\right)\right] \tag{4.5.112}$$

$$u_{(1+h)l} = (1+\varepsilon h)\left\{u_l - \frac{36\,u_l^2}{(2\pi)^d}\int_{(\pi/a)(1-h)}^{\pi/a} \mathrm{d}K\left(\frac{1}{k^2+r_l}\right)^2\right\} \tag{4.5.113}$$

当 h 很小时，考虑到

$$\frac{1}{(2\pi)^d}\int_{(\pi/a)(1-h)}^{\pi/a} \mathrm{d}K\left(\frac{1}{k^2+r_l}\right)^n = \frac{2}{(2\pi)^d} \cdot \left[\frac{1}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + r_l}\right]^n \int_{(\pi/a)(1-h)}^{\pi/a} \mathrm{d}K \equiv \left[\frac{1}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + r_l}\right]^n \frac{Ah}{12} \tag{4.5.114}$$

其中A是一个常数. 因此，准确到h的一次项，式(4.5.112)和式(4.5.113)变为

$$r_{(1+h)l} - r_l = 2hr_l + \frac{u_l Ah}{\left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + r_l\right]} \tag{4.5.115}$$

$$u_{(1+h)l} - u_l = \varepsilon h u_l - \frac{3\,u_l^2 Ah}{\left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + r_l\right]^2} \tag{4.5.116}$$

用 hl 除以上两式的两边，并取极限 $h \to 0$，则有

$$l\,\frac{dr_l}{dl} = 2\,r_l + \frac{Au_l}{\left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + r_l\right]} \tag{4.5.117}$$

$$l\,\frac{du_l}{dl} = \varepsilon u_l - \frac{3Au_l^2}{\left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + r_l\right]^2} \tag{4.5.118}$$

令 $t = \ln l$，并通过选择 a 的单位使 $\pi/a = 1$. 于是我们得出

$$\frac{dr}{dt} = 2r + \frac{Au}{1+r} \tag{4.5.119}$$

$$\frac{du}{dt} = \varepsilon u - \frac{3Au^2}{(1+r)^2} \tag{4.5.120}$$

式(4.5.119)和式(4.5.120)的不动点可由下面两个方程确定

$$\frac{dr^*}{dt} = 2r^* + \frac{Au^*}{1+r^*} = 0 \tag{4.5.121}$$

$$\frac{du^*}{dt} = \varepsilon u^* - \frac{3Au^{*2}}{(1+r^*)^2} = 0 \tag{4.5.122}$$

由此可求出两组不动点：

(i) $u^* = 0$，$r^* = 0$，称高斯不动点.

(ii) $u^* = \varepsilon/3A$，$r^* = -\varepsilon/6$，称非高斯不动点.

若令 $\delta u = u - u^*$，$\delta r = r - r^*$，当 δu 和 δr 很小时，由式(4.5.121)和式(4.5.122)可得出如下的线性化变换(准确到u^*和r^*的一次项)：

$$\begin{pmatrix} \frac{d\delta r}{dt} \\ \frac{d\delta u}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 - Au^* & A(1 - r^*) \\ 0 & \varepsilon - 6Au^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta r \\ \delta u \end{pmatrix} \tag{4.5.123}$$

当 u^*, r^* 很小时，解得本征值

$$\lambda_r = 2 - Au^*, \quad \lambda_u = \varepsilon - 6Au^* \tag{4.5.124}$$

对于高斯不动点，$u^* = 0$，$r^* = 0$. 故有 $\lambda_r = 2$，$\lambda_u = \varepsilon$. 如果 $d < 4$，$\varepsilon > 0$，这时高斯不动点是排斥型的，它的两条本征曲线的方向都背向不动点，因而该点不可能被达到. 也就是说，这时它不对应物理事实. 反之，如果 $d > 4$，$\varepsilon < 0$，高斯不动点是稳定的(见图 4.9 (a))，在它附近的重整化群变换决定了临界指数. 对于非高斯不动点，$u^* = \varepsilon/3A$，$r^* = -\varepsilon/6$. 故有 $\lambda_r = 2 - \varepsilon/3$，$\lambda_u = -\varepsilon$. 如果 $d > 4$，$\varepsilon < 0$，这时非高斯不动点是排斥型的，因而没有物理意义. 反之，如果 $d < 4$，$\varepsilon > 0$，非高斯不动点成为稳定的 [见图 4.9 (b)]，重整化群在它附近的变换决定了系统的临界性质. 当 $d = 4$ 时，$\varepsilon = 0$，两个不动点相重合，这时情形比较复杂，在此不再讨论.

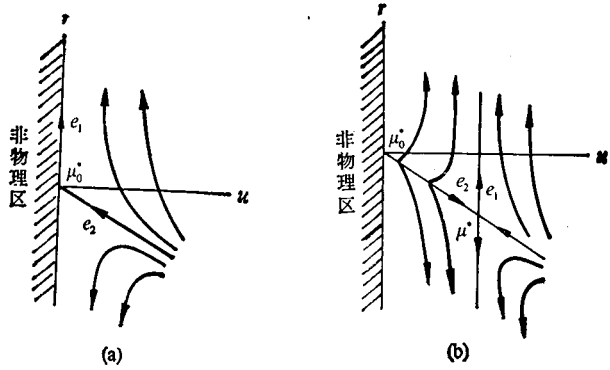


图 4.9 S^*-模型中，有物理意义的不动点附近轨道示意图.
(a) 当 $d > 4$ 时，高斯不动点 ($u^* = 0, r^* = 0$) 支配物理性质；
(b) 当 $d < 4$ 时，非高斯不动点 ($u^* = \varepsilon/3A, r^* = -\varepsilon/6$) 支配物理性质

为了计算 S^4-模型的临界指数，我们需要把式(4.5.123)的微分方程改用 l 来表示。为此，我们首先把方程(4.5.123)改写成本征矢和本征值的形式。若以 $\delta u_1(t)$ 表示有关本征矢，则有

$$\frac{d\delta u_1(t)}{dt} = (2 - Au^*)\delta u_1(t) \tag{4.5.125}$$

上式的解可写成

$$\delta u_1(t) = e^{(2-Au^*)t}\delta u_1(0) \tag{4.5.126}$$

我们再将 $t = \ln l$ 代回，于是有

$$\delta u_{1,l} = e^{(2-Au^*)\ln l}\delta u_1 \tag{4.5.127}$$

由此得本征值

$$\lambda_1 = e^{[(2-Au^*)\ln l]} \tag{4.5.128}$$

将此代入式(4.4.38)，得到

$$x = \frac{\ln \lambda_1}{\ln l} = 2 - Au^* \tag{4.5.129}$$

由式(4.3.41)和式(4.3.45)得

$$\nu = \frac{1}{x} = \frac{1}{2 - Au^*} \tag{4.5.130}$$

$$\alpha = 2 - d\nu = 2 - \frac{d}{2 - Au^*} \tag{4.5.131}$$

我们可分两种情况来讨论：

(1) $d > 4$。这时临界点是高斯不动点，$u^* = 0$。由此得到

$$\nu = \frac{1}{2}$$

$$\alpha = 2 - \frac{d}{2} = \frac{\varepsilon}{2}$$

所得的结果与高斯模型相同。

(2) $d < 4$。这时临界点是非高斯不动点，$u^* = \varepsilon/3A$。由此得到

$$\nu \approx \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{12}$$

$$\alpha \approx \frac{\varepsilon}{6}$$

利用标度关系还可以求出其他临界指数.为了便于比较,下面仅将S^4-模型的各种临界指数计算值、平均场理论计算值、伊辛模型计算值以及实验结果归纳于表 4.4. 由表可见,当 $d = 4$ 时,S^4-模型的结果与平均场理论的结果一致. 而当 $d = 3$ 时,S^4-模型的结果与实验值以及三维伊辛模型的结果符合得很好.

我们知道,实际系统的空间维数是 1,2 或 3. 那么人们会问: $d = 4$ 的展开有什么意义? d 不是整数又表示什么? 我们说, ε 展开方法仅提供了一个理论工具,它可以帮助我们去理解在物理现象中空间维数的作用,加深认识临界现象的本质.

有关连续相变的理论还有着丰富的内容,这方面的文献也浩如烟海. 其中有代表性的总结文章可举出文献[27—30]. 以上的介绍虽然比较简单,但已经说明了这一问题的实质和主要内容.

表 4.4 临界指数各种理论值和实验值的比较

临界指数	实验值	二维伊辛模型	三维伊辛模型	平均场理论	S^4-模型 ($d>4$)	S^4-模型 ($d=4$)	S^4-模型 ($d<4$)	S^4-模型 ($d=3$)
α	0—0.2	0	0.12	0	$\varepsilon/2$	0	$\varepsilon/6$	0.17
β	0.3—0.4	0.125	0.31	$\frac{1}{2}$	$1/2-\varepsilon/4$	$\frac{1}{2}$	$1/2-\varepsilon/6$	0.33
δ	4—5	15	5.2	3	$3+\varepsilon$	3	$3+\varepsilon$	4
γ	1.2—1.4	1.75	1.25	1	1	1	$1+\varepsilon/6$	1.17
ν	0.6—0.7	1.0	0.64	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}+\frac{\varepsilon}{12}$	0.58
η	0.1	0.25	0.056	0	0	0	0	0

参 考 文 献

[1] H. E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford University Press, Oxford, 1971.

[2] M. E. Fisher, Repts. Prog. Phys., 1967, **30**, 615.

[3] P. Heller, Repts. Prog. Phys., 1967, **30**, 731.

[4] Bambi Hu, Physics Reports (Review Section Physics Letters), 1982, **91**(5), 233.

[5] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Course of Theoretical Physics: Statistical Physics, Pergamon Press, 1958.
[6] E. Brézin, Application of the Renormalization Group to Critical Phenomena in: Methods in Field Theory, Eds. R. Balian and J. Zinn-Justin, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976, 329—386.
[7] F. Ravendal, Scaling and Renormalization Groups, lecture notes 1975—1976, Nordita, Blegdamsvieg, 17 DK-2100, Copenhagen, Denmark.
[8] T. H. Berline, M. Kac, Phys. Rev., 1952, **86**, 821.
[9] B. Widom, J. Chem. Phys., 1965, **43**, 3898.
[10] L. P. Kadanoff, Physics, 1966, **2**, 263.
[11] L. P. Kadanoff, et al., Rev. Mod. Phys., 1967, **39**, 395.
[12] J. T. Ho and J. D. Litster, Phys. Rev., 1969, **22**, 603.
[13] L. E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics, University of Texas Press, 1980.
(中译本：统计物理现代教程，北京大学出版社，1983)
[14] 郝柏林，于渌等，统计物理学进展，科学出版社，1981.
[15] S. K. Ma (马上庚), Modern Theory of Critical Phenomena, W. A. Benjamin, New York, 1976.
[16] K. Wilson, Phys. Rev., 1971, **B4**, 3174, 3184.
[17] K. Wilson and J. Kogut, Phys. Rep., 1974, **C12**, 75.
[18] M. E. Fisher, Rev. Mod. Phys., 1974, **46**, 597.
[19] M. N. Barber, Phys. Rep., 1977, **29**, 1.
[20] K. Wilson, Rev. Mod. Phys., 1975, **47**, 773.
[21] L. P. Kadanoff and A. Houghton, Phys. Rev., 1975, **B11**, 377.
[22] Th. Niemeijer and J. M. J. Van Leeuwen, Phys. Rev., 1973, **31**, 1411.
[23] А. А. Мигдал, Ж. Э. Т. Ф., 1975, **69**, 1457.
[24] E. Brézin, D. J. Wallace and K. G. Wilson, Phys. Rev., 1973, **B7**, 232.
[25] T. Tsuneto, E. Abrahams, Phys. Rev. Lett., 1973, **30**, 217.
[26] 于渌，郝柏林，物理学报，1975，**24**，187.
[27] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, Флуктуационная Теория Фазовых Переходов, Наука, 1975.
[28] G. Toulouse, P. Pfeuty, Introduction du Groupe de Renormalisation et a Ses Applications. Presses Universitaire de Grenoble, 1975.
[29] D. J. Amit, Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena, McGraw-Hill, 1978.
[30] C. Domb, M. S. Green (Eds.), Phase Transitions and Critical Phenomena, 6, Academic, 1976.

第五章 金属铁磁性理论

前几章所介绍的铁磁性理论建立在海森伯交换作用模型的基础上。这一模型的主要特点是认为对磁性有贡献的电子被束缚于各个原子之中，因此又称为局域电子模型。局域电子模型不适用于铁族（3 d 壳层的电子未达到满额）、钯族（4 d 壳层的电子未达到满额）等过渡金属及其合金。实验研究证明，在这类金属和合金中，对磁性有贡献的电子呈扩展状态，形成了一窄的能带。关于过渡金属及其合金的铁磁性理论（以下简称金属铁磁性理论）已经研究了半个多世纪，但是直到近 25 年才取得令人瞩目的进展。本章着重介绍这方面的一些研究成果，其中包括赫伯德（J. Hubbard）模型、斯托纳（E. C. Stoner）模型、基于斯托纳模型的巡游电子唯象理论及某些改进、金属中的自旋波理论等。近年来，日本人守谷（T. Moriya）在计算弱铁磁性金属和反铁磁性金属的自旋涨落时采用了自洽重整化理论（Self Consistent Renormalization Theory，简称 SCR），取得了重要进展，可以较圆满地导出巡游电子磁性在高温下的居里-外斯定律。基于这一结果，他提出建立关于巡游电子铁磁性的自旋涨落理论，为铁磁性理论的发展展现了一幅统一绘景。在本章的最后一部分将介绍守谷的理论。

§5.1 引 言

金属铁磁性理论的研究始于本世纪的 30 年代。在这一理论的早期研究中建立了两种模型：一种模型认为，过渡金属中的磁电子局域于各个原子的周围，它们最多只能从一个原子的局域态跃迁到另一个相邻原子的局域态，显然，这样的电子应该用原子波函数来描写。这种模型称为广义海森伯模型，又称为局域电子

模型，它是范弗列克（Van Vleck）[1] 早期所采用的模型．另一种模型认为，过渡金属的磁电子是在原子之间扩展的；但又不同于自由电子，它们只能在各原子的 d 轨道之间游移，从而形成一窄能带．这样的电子应当用能带理论来描写，同时还应考虑电子间的关联效应和交换作用．这种模型称为带模型，或称为巡游电子模型，它是由布洛赫[2]、莫特（N. F. Mott）[3]、斯托纳[4]和斯莱特[5]等人提出并发展起来的一种模型．上述两种模型互相对立，其早期的理论结果各自能解释一部分过渡金属的实验事实．

借助海森伯模型可以解释的实验事实有：

（1）Fe 和 Co 的高温顺磁磁化率按 $(T-T_p)^{-1}$ 的方式随温度变化；

（2）低温下自旋波的色散关系遵从布洛赫定律，即 $\hbar\omega = Dq^2$，并且 D 与 $T^{5/2}$ 成正比．

（3）在居里点（T_c）附近，过渡金属的临界性质可以和海森伯系统相比拟：

磁化率 χ 以 $(T-T_c)^{-\gamma}$ 方式变化，其中 $\gamma \approx 4/3$．

中子散射截面为 $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{q^2+k^2}$，其中 $k \approx (T-T_c)^{\alpha}$，$\alpha \approx \frac{\gamma}{2}$．

（4）Fe 和 Co 的电阻行为同稀土元素相类似，这说明它们电阻的磁性部分有着相同的起源（自旋无序）．对于 Ni，当温度高于居里点时，电阻的变化方式类似于 Pd，这说明自旋无序对于 Fe（或 Co）和 Ni 两种情况所起的作用不同．

但是，过渡金属的其他一些性质（包括磁性的和非磁性的）则无法用海森伯模型来解释，需要采用巡游电子模型（或称为能带模型）．这些性质是：

（1）Fe，Co，Ni 金属平均每个原子的饱和磁矩分别为 2.2 μ_B，1.7 μ_B，0.6 μ_B，不是玻尔磁子（μ_B）的整数倍．对于 Cr，由中子衍射所观察到的磁矩排列为正弦型，其幅值为 0.6 μ_B．对于铁磁

性化合物 $ZrZn_2$，其磁矩仅为 0.18 μ_B。

(2) 过渡金属合金的磁矩可由波林-斯莱特 (Pauling-Slater) 曲线给出，该曲线清楚地表明了 d 能带的存在。例如，如果在 Ni 中添加Fe或 Co，其平均磁矩 $\bar{m}$ 同添加浓度 c 呈线性变化

$$\frac{d\bar{m}}{dc} = -\mu_B \Delta Z$$

其中 ΔZ 为添加元素与母体的原子价之差。

同样，添加 Cr 或 Ti 时，$\bar{m}$ 将表现出非常不同的变化特点，这些特点表明出现了低于费米面的 d 电子束缚态。

(3) 由磁化率的实验数据导出的居里常数 c 无法给出整数或半整数的自旋量子数 S，而且也和饱和磁矩无关；在某些情况下，甚至不遵从居里定律。

(4) 在 T_c 以上进行的非弹性中子衍射揭示出 Fe 和 Cr 的不同行为：Fe 遵从海森伯模型；而 Cr 与之相反，未观察到自旋涨落。

(5) 按照海森伯模型，由测量比热所得到的每个原子的磁性熵应等于 $k_B \log(2S+1)$。对于 Fe，得到 $S \simeq 1$；对于 Cr，这一熵值很小，要比从饱和磁矩所予期的值小得多。

(6) 其他性质表明，在导带之外还存在着未完全填满的能带，这对于所有的过渡金属都是如此。此外，与温度成线性关系的电子比热比正常金属大 5 到 10 倍，这说明在费米面附近存在着高电子密度状态。

但是，上述两种模型中任何一个的早期结果都无法单独解释过渡金属的所有物性，因此自 50 年代以来，曾纳 (C. Zener)[6]、波林[7]、范弗列克[1]、斯莱特[8]、莫特[9]以及冯索夫斯基[10]等人一直就这两种模型进行着急烈的争论。现在来看，虽然海森伯模型由于计算简单在分析过渡金属的实验事实时仍被广泛采用，但无疑巡游电子模型已为大家所公认。一方面，通过对包括磁性金属在内的许多过渡金属的德·哈斯-范·阿耳芬效应的实验观测，表明的确存在着 3d 电子的费米面；并且由这一实验所得到的 Fe 的费

米面与用能带理论的计算结果相符合．另一方面也因为巡游电子模型不断地得到发展，使早期斯托纳模型[11]所无法解释的一些实验事实逐步得到了解释．这些事实是：

（1）巡游电子理论的斯托纳模型得不出低温自旋波谱，因而无法解释在低温下自发磁化同温度的 $T^{3/2}$ 关系．

（2）由巡游电子理论的斯托纳模型计算出的 T_c 过高，明显地大于实验测定值．

（3）由巡游电子理论的斯托纳模型得不出过渡金属在高温下所遵守的居里-外斯定律．

问题(1)的存在曾使巡游电子模型长期受到抨击，直到1951年海令（C. Herring）和基特尔[12]通过考虑激发态电子同费米球内空穴之间的相互作用，才导出了作为集体激发的自旋波，使问题得到了解决．问题(2)和(3)更加棘手，直到考虑了因交换作用而增强的自旋涨落后，才使其得到解决．在这方面，村田(K. K. Murata) 等人[13]所提出的模-模耦合唯象理论和守谷等人[14]所提出的自洽重整化理论作出了很大的贡献，而前者又可以看作是后者在高温下的近似．后面我们将看到，通过考虑自旋涨落使所得的 T_c 大为降低，并且得出了居里-外斯定律．

可见，低温下的自旋波理论和高温下的自旋涨落理论成为斯托纳模型的重要补充和发展．

其实，这是容易理解的．因为斯托纳模型是对电子关联效应和交换作用所作的静态平均场近似，其缺点在于它对热激发电子的处理上．它完全忽略了激发电子同费米球内形成的空穴之间的相互作用，而认为激发电子与费米球内的空穴分别独立地在平均势场中运动．按照这样一种描述，在绝对零度时，因正、负自旋的能带分裂而产生的自发磁化，将由于费米分布的热性模糊所导致的能带分裂减小而逐渐减小．在居里点以上，就成为没有能带分裂的单纯的顺磁性金属（泡利顺磁性）．然而这样的描述是不完全正确的，因为它完全忽视了自旋之间的相关性．这样，在低温下就无法导出自旋波；在高温下就无法得到由于自旋涨落而引起的热

力学性质的变化.

考虑了激发态电子和费米球内空穴之间的相互作用，便可得出作为整体激发的自旋波，以及由于交换作用而增强的自旋涨落等. 最初这个问题是用动态平均场近似或叫做无规相近似（Random Phase Approximation，简称为 RPA）来处理的，并由此得到了自旋波. 但是这种近似受到了低温极限的限制，这就是说，RPA 近似只能对低温元激发给出基本上满意的结果，而在有限温度下其结果并不合理. 因为按 RPA 方法，先假定了一个斯托纳平衡态，然后再对其周围的自旋涨落作近似计算. 上面已经指出，在有限温区，斯托纳模型通常是不正确的. 换言之，RPA 理论虽然给出了被斯托纳模型所忽略的自旋涨落的影响，但又完全忽略了自旋涨落对平衡态的影响. 正是基于这种原因，守谷等人提出了计算自旋涨落的自洽的重整化理论.

总之，过渡金属的 d 电子已被确认形成窄能带，但又不应局限于作为哈特利-福克（Hartree-Fock）近似的斯托纳模型，而必须通过计入窄 d 带里的电子关联效应来改进理论. 在这方面形成了两个学派. 一派采用自旋密度涨落来逐步改进斯托纳理论；另一派则认为巡游电子系统中由于存在着电子关联而有可能保持局域磁矩，并以此作为研究的出发点来计算过渡金属的性质. 目前这两个学派的观点正逐渐地汇集成一个统一的物理图象.

下面为了说明窄能带中的电子关联效应，我们先从讨论赫伯德模型入手.

§5.2 赫伯德模型[15]

从上一节的讨论知道，过渡金属的 d 电子形成了窄能带. 而对于窄能带，关联效应则显得特别重要. 让我们举两个例子来说明这一问题. 第一个例子是考察一下建立过渡金属原子磁矩的可能性. 按照能带模型，d 电子在特征时间 h/W（W 为 d 带宽度）内从一个原子渡越到另一个原子，因此可将自旋设想为系结于每

个运动着的电子．这样，一个原子的自旋(也就是该原子周围所有电子的总自旋)的大小和方向便在无规地涨落着．那么，电子间的关联效应会产生什么影响呢？我们想起了洪德定则．这一定则指出，原子内的电子相互作用使所有的电子自旋排列在一个方向上．假如一个原子的自旋向上，它将倾向于吸引自旋向上的电子而排斥自旋向下的电子．因此，在比 d 电子渡越时间长的时间间隔内，原子的自旋值能够保持恒定．这就告诉我们，一方面由于电子在能带中的运动，一个原子中的电子在经常改变；另一方面，由于电子运动的关联效应，原子的磁矩却能保持恒定．在这种情况下，可以认为自旋是系结于原子而不是系结于单个电子．由此可见，关联效应可以使能带模型中冒出类似孤立原子的磁矩．作为第二个例子，我们考察一下在部分填充的能带中表现出绝缘行为的可能性．让我们考虑每个原子贡献出一个电子的原子集合．按能带模型自然会给出传导的行为，因为每个晶位的电子数是可以涨落的，涨落频率大致为电子渡越时间倒数的量级．但是，电子间静电作用的一般效果是排斥在一个地方出现电荷过剩，从而排斥电子从所在原子跳向另一个已经有了一个电子的原子．如果电子的动能小于势能，这一效应则特别显著，在这一情形下（它相应于原子的间距较大），应将原子集合设想为一组孤立的中性原子，它表现出绝缘行为；而这种设想显然是正确的物理描述．在这里再一次表现出窄带中关联效应的重要地位．赫伯德已就处理窄带中的关联效应提出了一个简单模型，下面介绍这一模型．

一、赫伯德哈密顿量

虽然我们所要研究的是 d 带中的电子关联效应，但为了计算简单起见，我们用 s 带来代替它．设想一个未完全填满的 s 带，每个原子包含 n 个电子．按照能带理论，可将其哈密顿量的二次量子化形式在布洛赫表象中写为

$$\hat{H}=\sum_{k,\sigma}E_kC_{k\sigma}^{\dagger}C_{k\sigma}+\frac{1}{2}\sum_{k_1,k_2k_1',k_2'}\sum_{\sigma,\sigma'}$$

$$\cdot\left\langle k_1,k_2\left|\frac{1}{r-r'}\right|k_1',k_2'\right\rangle C^{\dagger}_{k_1\sigma}C^{\dagger}_{k_2\sigma'}C_{k_2'\sigma'}C_{k_1'\sigma} \tag{5.2.1}$$

其中 E_k 是能带中电子的能量，$C^{\dagger}_{k\sigma}$ 和 $C_{k\sigma}$ 分别代表布洛赫态 $(\boldsymbol{k},\sigma)$ 上电子的产生算符和湮没算符，$\boldsymbol{k}$ 为波矢量，σ 为自旋，而

$$\left\langle k_1,k_2\left|\frac{1}{r-r'}\right|k_1',k_2'\right\rangle = e^2\int\frac{\phi^*_{k_1}(\boldsymbol{r})\phi^*_{k_2}(\boldsymbol{r}')\phi_{k_1'}(\boldsymbol{r})\phi_{k_2'}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' \tag{5.2.2}$$

为了便于讨论窄带中的关联问题，我们采用旺尼尔(Wannier)函数 $\phi(\boldsymbol{r})$. 我们知道，这一函数具有定域的特点. 由傅里叶变换关系可得出

$$\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = N^{-\frac{1}{2}}\sum_i e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}i}\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i) \tag{5.2.3}$$

$$C^{\dagger}_{k\sigma} = N^{-\frac{1}{2}}\sum_i e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}i}C^{\dagger}_{i\sigma} \tag{5.2.4}$$

$$C_{k\sigma} = N^{-\frac{1}{2}}\sum_i e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}i}C_{i\sigma} \tag{5.2.5}$$

式中对 i 的求和遍及所有的原子位置 $\boldsymbol{R}_i$，$C^{\dagger}_{i\sigma}$ 和 $C_{i\sigma}$ 分别为自旋为 σ、轨道态为 $\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)$ 电子的产生算符和湮没算符. 利用式(5.2.4)、式(5.2.5)可将式(5.2.1)中的哈密顿量变换到旺尼尔表象

$$\hat{H} = \sum_{i,j}\sum_{\sigma}T_{ij}C^{\dagger}_{i\sigma}C_{j\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{i,j,l,m}\sum_{\sigma\sigma'}\cdot\left\langle ij\left|\frac{1}{r-r'}\right|lm\right\rangle C^{\dagger}_{i\sigma}C^{\dagger}_{j\sigma'}C_{m\sigma'}C_{l\sigma} \tag{5.2.6}$$

其中

$$T_{ij} = \int\phi^*(r-R_i)\left|\frac{p^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})\right|\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)d\boldsymbol{r}$$

$$= N^{-1} \sum_{k} e^{ik\cdot(R_i - R_j)} E_k \tag{5.2.7}$$

$$\left\langle ij \left| \frac{1}{r - r'} \right| l\ m \right\rangle$$

$$= e^2 \int \frac{\phi^*(r - R_i)\phi^*(r' - R_j)\phi(r - R_l)\phi(r' - R_m)}{|r - r'|} dr dr' \tag{5.2.8}$$

上式中的 $V(r)$ 是能带中的电子所受的周期势.

对于窄能带来讲，旺尼尔函数非常类似于孤立原子的 s 电子波函数.而当带宽很小时，s 电子波函数必然形成一个半径很小的原子壳层. 所以，同一原子中电子间的相互作用应远大于不同原子中电子间的相互作用. 基于这种考虑，赫伯德[15]、金森[16]、古茨威勒 (M. C. Gutzwiller)[17] 所引入的一个基本近似是，在计算电子的相互作用项时，只考虑同一原子中电子的相互作用(即 $i = j = l = m$ 的项)，而忽略掉所有不同原子的电子相互作用 (即除 $i = j = l = m$ 外的其他项). 关于这一近似，赫伯德曾作过如下估计：对于 3 d 电子，同一原子及相邻原子的电子互作用能约分别为

$$\left\langle ii \left| \frac{1}{r - r'} \right| ii \right\rangle \sim 20\ \text{eV}$$

$$\left\langle ii \left| \frac{1}{r - r'} \right| im \right\rangle \sim \frac{1}{2}\ \text{eV}$$

$$\left\langle ij \left| \frac{1}{r - r'} \right| im \right\rangle \sim \frac{1}{10}\ \text{eV}$$

$$\left\langle ii \left| \frac{1}{r - r'} \right| jj \right\rangle \sim \left\langle ij \left| \frac{1}{r - r'} \right| ji \right\rangle \sim \frac{1}{40}\ \text{eV}$$

其他的互作用项则更小得多. 可见，上面所引入的近似是允许的. 这一近似通常称为赫伯德模型. 按赫伯德模型，互作用项近似为

$$\frac{1}{2} U \sum_{i} \sum_{\sigma\sigma'} C^{\dagger}_{i\sigma} C^{\dagger}_{i\sigma'} C_{i\sigma'} C_{i\sigma}$$

$$= \frac{1}{2} U \sum_i \sum_\sigma n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \tag{5.2.9}$$

其中

$$\bar{\sigma} \equiv -\sigma \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \tag{5.2.10}$$

而

$$U = \left\langle ii \left| \frac{1}{r - r'} \right| ii \right\rangle$$

$$= e^2 \int \frac{\phi^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i)\phi^*(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{R}_i)\phi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i)\phi(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{R}_i)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' \tag{5.2.11}$$

代表同一格点(或原子)周围能带电子之间的库仑能，考虑到传导电子的屏蔽效应后，$U \sim 10$ eV.

$$n_{i\sigma} = C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \tag{5.2.12}$$

则代表在 i 格点上自旋为 σ 的粒子数算符. 在式(5.2.9)右边的导出过程中，已经应用了泡利原理，即在同一格点 i 的 s 态上不能产生两个自旋方向相同的电子，因而取 $\sigma' = \bar{\sigma} \equiv -\sigma$.

将式(5.2.6)右边第二项近似地用式(5.2.9)的右边项表示，就得到赫伯德哈密顿量

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_\sigma T_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_i \sum_\sigma n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \tag{5.2.13}$$

需要指出，上式中的第二项将对窄带磁性及金属-绝缘体转变有着重要影响. 但我们首先考察上式中的第一项. 当 $i = j$ 时，该项的系数为

$$T_{ii} = N^{-1} \sum_k E_k \equiv T_0 \tag{5.2.14}$$

代表能带电子的平均能量. 而当 i 和 j 为最近邻原子时，可令 $T_{ij} \equiv T_1$，不难证明 $|T_1|$ 正比于紧束缚近似(TBA)中的能带宽度. 这一点可由下面看出，如令式(5.2.13)的 $U = 0$，我们就得到 TBA 哈密顿量为

$$\hat{H}_0 = \sum_{i,j} T_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} \approx T_0 \sum_i \sum_\sigma C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma}$$

$$+T_1\sum_{\nu}^{(n.n)}\sum_{i}\sum_{\sigma}C_{i\sigma}^{\dagger}C_{i+\nu,\sigma} \tag{5.2.15}$$

其中 ν 为 i 的最近邻格点编号，即 $\boldsymbol{R}_\nu=\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_i$。利用式(5.2.4)、式(5.2.5)将 $\hat{H}_0$ 变回布洛赫表象，得到

$$\hat{H}_0\approx\sum_{k}\sum_{\sigma}\left(T_0+T_1\sum_{\nu}^{(n.n)}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\nu}\right)C_{k\sigma}^{\dagger}C_{k\sigma}$$

$$=\sum_{k}\sum_{\sigma}E_kC_{k\sigma}^{\dagger}C_{k\sigma} \tag{5.2.16}$$

其中

$$E_k\approx T_0+T_1\sum_{\nu}^{(n.n)}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\nu} \tag{5.2.17}$$

此正是 TBA 能带的电子能量。当晶体的配位数为 z 时，此能带的宽度为 $\Delta=2z|T_1|$。由上面的讨论可知，赫伯德哈密顿量又可近似地表示为

$$\hat{H}=T_0\sum_{i}\sum_{\sigma}n_{i\sigma}+\frac{1}{2}U\sum_{i}\sum_{\sigma}n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}}$$

$$-\frac{\Delta}{2z}\sum_{\nu}^{(n.n)}\sum_{i}\sum_{\sigma}C_{i\sigma}^{\dagger}C_{i+\nu,\sigma} \tag{5.2.18}$$

其中 T_0，Δ（或 T_1）和 U 成为赫伯德模型的三个重要参数。上式最后一项为负号来源于 $T_1<0$。下面我们采用格林函数方法分别就 $\Delta=0$ 和 $\Delta\neq0$ 两种情况对赫伯德模型求解。在此之前，我们先简单回顾一下格林函数方法。

二、格林函数方法

关于双时格林函数方法我们在第三章曾经作过介绍，在此我们再作一简短回顾。如设 X 是任一算符，它在温度 T 的平均值应为

$$\langle X\rangle=Z^{-1}\mathrm{Tr}\{Xe^{-\beta(H-\mu N)}\} \tag{5.2.19}$$

其中

$$Z = \mathrm{Tr}\{e^{-\beta(H-\mu N)}\} \tag{5.2.20}$$

为系统的配分函数，H为哈密顿量，N是总粒子数算符，$\beta = 1/k_B T$，μ 为电子的化学势.

如令 $A(t)$ 和 $B(t')$ 是海森伯绘景中的两个算符，即

$$A(t) = e^{iHt}A(0)e^{-iHt} \tag{5.2.21}$$

$$B(t') = e^{iHt'}B(0)e^{-iHt'} \tag{5.2.22}$$

并取 $\hbar = 1$ 作为单位，则可定义推迟(+)和超前(−)格林函数如下:

$$\langle\langle A(t);B(t')\rangle\rangle^{(\pm)} = \mp i\theta\{\pm(t-t')\}\langle[A(t),B(t')]_\eta\rangle \tag{5.2.23}$$

其中

$$[A,B]_\eta = AB - \eta BA \tag{5.2.24}$$

当 A, B 属于玻色型算符时，$\eta = 1$，式(5.2.24)满足对易律；当 A, B 属于费米型算符时，$\eta = -1$，式(5.2.24)满足反对易律. $\theta(t-t')$ 是阶跃函数:

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 1, & \text{当 } t > t' \text{ 时} \\ 0, & \text{当 } t < t' \text{ 时} \end{cases} \tag{5.2.25}$$

可以证明，上面的格林函数满足如下的运动方程

$$i\frac{d}{dt}\langle\langle A(t);B(t')\rangle\rangle^{(\pm)} = \delta(t-t')\langle[A(t),B(t')]_\eta\rangle + \langle\langle[A(t),H];B(t')\rangle\rangle^{(\pm)} \tag{5.2.26}$$

式中 $\langle\langle[A(t),H];\ B(t')\rangle\rangle^{(\pm)}$ 是新的格林函数.

另一方面，当H与t无关时，利用算符的乘积在 Tr 号内的循环性质可以证明，$\langle\langle A(t);B(t')\rangle\rangle^{(\pm)}$ 只是时间差 $(t-t')$ 的函数，因而可令 $t' = 0$. 对 $\langle\langle A(t);\ B(0)\rangle\rangle^{(\pm)}$ 作傅里叶变换

$$\langle\langle A(t);\ B(0)\rangle\rangle^{(\pm)} = \int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle A;B\rangle\rangle_E^{(\pm)}e^{-iEt}dE \tag{5.2.27}$$

其逆变换为

$$\langle\langle A;\ B\rangle\rangle_E^{(\pm)} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle A(t);B(0)\rangle\rangle^{(\pm)}e^{iEt}dt \tag{5.2.28}$$

如把 E 作为复数，对于推迟格林函数来说，式(5.2.28)的积分仅当 $\mathscr{P}E>0$ 时是收敛的，也就是说 $\langle\langle A;\ B\rangle\rangle_E^{(+)}$ 在 E 复平面的上半平面是解析的。类似地，$\langle\langle A;B\rangle\rangle_E^{(-)}$ 在 E 复平面的下半平面是解析的。因此，如我们定义

$$\langle\langle A;B\rangle\rangle_E=\begin{cases}\langle\langle A;B\rangle\rangle_E^{(+)}, & \text{若 } \mathscr{P}E>0\\ \langle\langle A;B\rangle\rangle_E^{(-)}, & \text{若 } \mathscr{P}E<0\end{cases}\tag{5.2.29}$$

则 $\langle\langle A;B\rangle\rangle_E$ 在除了实轴以外的整个 E 复平面上是解析的。由格林函数 $\langle\langle A(t);\ B(0)\rangle\rangle^{(\pm)}$ 的运动方程式(5.2.26)可以证明，$\langle\langle A;B\rangle\rangle_E$ 满足如下的方程

$$E\langle\langle A;B\rangle\rangle_E=\frac{1}{2\pi}\langle[A,B]_\eta\rangle+\langle\langle[A,H];B\rangle\rangle_E\tag{5.2.30}$$

另外，祖巴列夫 (D. N. Zubarev)[18] 已经证明，平均量

$$\langle B(t')A(t)\rangle=i\lim_{\varepsilon\to0}\int_{-\infty}^{\infty}[\langle\langle A;B\rangle\rangle_{E+i\varepsilon}-\langle\langle A;B\rangle\rangle_{E-i\varepsilon}]\cdot\frac{e^{-iE(t-t')}}{e^{\beta(E-\mu)}-\eta}dE\tag{5.2.31}$$

上式称为谱定理。它告诉我们，只要求出了格林函数，即可计算有关物理量的平均值。关于这一定理的证明过程，可参看文献 [19] 中的附录 A。

综上所述，应用双时格林函数应主要包括如下几个步骤：(1)根据需要，选择适当算符组成格林函数；(2)由格林函数的运动方程求出 $\langle\langle A(t);\ B(t')\rangle\rangle$ 或 $\langle\langle A;B\rangle\rangle_E$；(3) 由谱定理(5.2.31)求出平均量。

三、零能带宽度(原子极限)时赫伯德模型的严格解

现在利用格林函数方法对赫伯德模型求解。先计算能带宽度 $\Delta=0$ 的极限情况。这时，不同原子的电子波函数的重叠已被忽略，因而相当于原子极限的情况。在这种情况下，可以求出赫伯德模型的严格解。

$\Delta=0$ 相当于在赫伯德哈密顿量中取

$$T_{ij} = T_0\delta_{ij} \tag{5.2.32}$$

由此得系统的哈密顿量

$$H = T_0\sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} + \frac{1}{2}U\sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} \tag{5.2.33}$$

我们将单粒子格林函数定义为

$$G_{ij}^{\sigma}(E) \equiv \langle\langle C_{i\sigma}; C_{j\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_E \tag{5.2.34}$$

其运动方程可根据式(5.2.30)导出

$$EG_{ij}^{\sigma}(E) = \frac{1}{2\pi}\langle[C_{i\sigma}, C_{j\sigma}^{\dagger}]_+\rangle + \langle\langle[C_{i\sigma}, H]_+; C_{j\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_E \tag{5.2.35}$$

对于电子系统，取 $\eta = -1$. 利用费米子算符的对易关系

$$[C_{i\sigma}, C_{j\sigma}^{\dagger}]_+ = \delta_{ij} \tag{5.2.36}$$

容易得到

$$[C_{i\sigma}, H] = T_0C_{i\sigma} + UC_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} \tag{5.2.37}$$

于是可将式(5.2.35)简化为

$$EG_{ij}^{\sigma}(E) = \frac{1}{2\pi}\delta_{ij} + T_0G_{ij}^{\sigma}(E) + U\Gamma_{ij}^{\sigma}(E) \tag{5.2.38}$$

其中

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(E) = \langle\langle n_{i\bar{\sigma}}C_{i\sigma}; C_{j\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_E \tag{5.2.39}$$

式(5.2.38)为一方程链. 在决定单粒子格林函数 $G_{ij}^{\sigma}(E)$ 的方程中出现了高阶格林函数 $\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)$. 为了对方程(5.2.38)求解，我们进一步建立高阶格林函数 $\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)$ 的运动方程

$$E\langle\langle n_{i\bar{\sigma}}C_{i\sigma};\ C_{j\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi}\langle[n_{i\bar{\sigma}}C_{i\sigma}, C_{j\sigma}^{\dagger}]_+\rangle + \langle\langle[n_{i\bar{\sigma}}C_{i\sigma}, H]_+; C_{j\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_E \tag{5.2.40}$$

由

$$[n_{i,\bar{\sigma}}C_{i\sigma}, C_{j\sigma}^{\dagger}] = \delta_{ij}n_{i,\bar{\sigma}}, \qquad [n_{i\bar{\sigma}}, H] = 0 \tag{5.2.41}$$

得到

$$E\Gamma_{ij}^{\sigma}(E) = \frac{1}{2\pi}\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle\delta_{ij} + T_0\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)$$

$$+U\langle\langle n_{i\bar{\sigma}}^2 C_{i\sigma};C_{j\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_E \tag{5.2.42}$$

由于费米子算符满足算符等式

$$n_{i\bar{\sigma}}^2 = n_{i\bar{\sigma}} \tag{5.2.43}$$

因此，式(5.2.42)右边第二项仍为 $\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)$. 也就是说，$\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)$ 的运动方程出现了封闭的情况. 由此可得到 $\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)$ 的严格解

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)=\frac{1}{2\pi}\delta_{ij}\frac{\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle}{E-T_0-U} \tag{5.2.44}$$

将上式代入式(5.2.38)，得单粒子格林函数

$$G_{ij}^{\sigma}(E)=\frac{1}{2\pi}\delta_{ij}\left\{\frac{1-\langle n_{i\sigma}\rangle}{E-T_0}+\frac{\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle}{E-T_0-U}\right\} \tag{5.2.45}$$

由这一格林函数可以计算系统的赝粒子能量、费米能和自由能等. 下面我们应用它来计算每个原子上自旋为 σ 的平均电子数. 为此，将式(5.2.45)代入式(5.2.31)，并令 $i=j$，$t-t'=0$，得

$$\begin{aligned}n_{\sigma}&=N^{-1}\sum_{j}\langle C_{j\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma}\rangle=\frac{i}{N}\lim_{\varepsilon\to 0^{+}}\sum_{j}\\&\int[G_{jj}^{\sigma}(E+i\varepsilon)-G_{jj}^{\sigma}(E-i\varepsilon)]\frac{dE}{e^{\beta(E-\mu)}+1}\\&=\int f(E)\rho_{\sigma}(E)dE\end{aligned} \tag{5.2.46}$$

这里 $f(E)=[e^{\beta(E-\mu)}+1]^{-1}$ 是费米分布函数，$\rho_{\sigma}(E)$ 则代表平均每个原子上自旋为 σ 的电子态密度，称为局域态密度. 由式(5.2.46)可知，局域态密度为

$$\rho_{\sigma}(E)=\frac{i}{N}\lim_{\varepsilon\to 0^{+}}\sum_{j}[G_{jj}^{\sigma}(E+i\varepsilon)-G_{jj}^{\sigma}(E-i\varepsilon)] \tag{5.2.47}$$

当系统具有平移不变性时，$\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle$ 应与格点位置无关，可令 $\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle=\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle$. 于是

$$\rho_{\sigma}(E)=(1-\langle n_{\sigma}\rangle)\delta(E-T_0)+\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle\delta(E-T_0-U) \tag{5.2.48}$$

上式表明，这一系统的每个原子上存在着两个能级 T_0 和 E_0+U.

它们分别包含 $(1-\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle)$ 个和 $\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle$ 个状态。其中 $\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle$ 为任一格点上自旋为 $\bar{\sigma}$ 的粒子占有数，$(1-\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle)$ 为其未占有数。由此可见，当格点上不存在自旋为 $\bar{\sigma}$ 的电子时（即 $\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle=0$，$1-\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle=1$），束缚一个自旋为 σ 的电子需要能量 T_0，而当格点上已存在一个自旋为 $\bar{\sigma}$ 的电子时（即 $\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle=1$，$1-\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle=0$），束缚一个自旋为 σ 的电子则需要能量 T_0+U。这是容易理解的，因为自旋相反的两个电子在同一格点的库仑排斥能量为 U。若系统对于自旋向上和向下具有对称性，则有 $\langle n_{\sigma}\rangle=\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle=\frac{1}{2}n$（这里 n 是平均每个原子的电子数）。当 $n=1$ 时，电子数恰为半满，系统的基态是各原子的 T_0 能级均被电子所占据，而激发态是在一个原子上出现了两个自旋相反的电子，它们分别占据 T_0 和 T_0+U 能级。

四、窄能带中强关联效应的近似解

现在讨论能带宽度 $\Delta\neq 0$ 的情况。这时系统的哈密顿量为

$$H=\sum_{i,j}\sum_{\sigma}T_{ij}C_{i\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma}+\frac{1}{2}U\sum_{i}\sum_{\sigma}n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} \tag{5.2.49}$$

同前面一样，定义单粒子格林函数为

$$G_{ij}^{\sigma}(E)\equiv\langle\langle C_{i\sigma};C_{j\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_E \qquad (\eta=-1) \tag{5.2.50}$$

由对易关系

$$[C_{i\sigma},H]=\sum_{j}T_{ij}C_{j\sigma}+Un_{i\bar{\sigma}}C_{i\sigma} \tag{5.2.51}$$

$$[n_{i\sigma},H]=\sum_{j}T_{ij}(C_{i\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma}-C_{j\sigma}^{\dagger}C_{i\sigma}) \tag{5.2.52}$$

可得出 $G_{ij}^{\sigma}(E)$ 的运动方程

$$EG_{ij}^{\sigma}(E)=\frac{1}{2\pi}\delta_{ij}+\sum_{l}T_{il}G_{lj}^{\sigma}+U\Gamma_{ij}^{\sigma} \tag{5.2.53}$$

其中

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)=\langle\langle n_{i\bar{\sigma}}C_{i\sigma};C_{j\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle \tag{5.2.54}$$

是高阶格林函数．为求解方程(5.2.53)，再建立 $\Gamma^{\sigma}_{ij}(E)$ 的运动方程，得到

$$E\Gamma^{\sigma}_{ij}(E) = \frac{1}{2\pi}\delta_{ij}\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle + T_0\Gamma^{\sigma}_{ij} + U\Gamma^{\sigma}_{ij}$$

$$+ \sum_{l\neq i} T_{il}\langle\langle n_{i\bar{\sigma}}C_{l\sigma};C^{\dagger}_{j\sigma}\rangle\rangle_E + \sum_{l\neq i} T_{il}\{\langle\langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{l\bar{\sigma}}C_{i\sigma};C^{\dagger}_{j\sigma}\rangle\rangle_E$$

$$- \langle\langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{i\bar{\sigma}}C_{i\sigma};C^{\dagger}_{j\sigma}\rangle\rangle_E\} \tag{5.2.55}$$

其中第三项是利用关系 $n^2_{i\bar{\sigma}} = n_{i\bar{\sigma}}$ 得出的；第二项 $T_0\Gamma^{\sigma}_{ij}$ 是从第四项中所分出来的 $i = l$ 的部分．因此，上式的前三项与式(5.2.42)完全等同．为了对上式作切断处理，祖巴列夫指出，对其后面的项可取如下的近似：

$$\langle\langle n_{i\bar{\sigma}}C_{l\sigma};C^{\dagger}_{j\sigma}\rangle\rangle_E \approx \langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle G^{\sigma}_{lj}(E); \tag{5.2.56}$$

$$\langle\langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{l\bar{\sigma}}C_{i\sigma};C^{\dagger}_{j\sigma}\rangle\rangle_E \approx \langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{l\bar{\sigma}}\rangle G^{\sigma}_{ij}(E); \tag{5.2.57}$$

$$\langle\langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{i\bar{\sigma}}C_{l\sigma};C^{\dagger}_{j\sigma}\rangle\rangle_E \approx \langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{i\bar{\sigma}}\rangle G^{\sigma}_{ij}(E) \tag{5.2.58}$$

需要指出，由于采用这一近似，与集体运动有关的效应被忽略，因此不可能出现自旋波类型的运动模式．

利用 $T_{il} = T_{li}$（这可由 $\varepsilon_k = \varepsilon_{-k}$ 得到证明）及平移对称性，得到

$$\sum_{l\neq i} T_{il}\langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{l\bar{\sigma}}\rangle = N^{-1}\sum_{i,l}{}' T_{il}\langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{l\bar{\sigma}}\rangle$$

$$- N^{-1}\sum_{i,l}{}' T_{il}\langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{i\bar{\sigma}}\rangle - \sum_{l\neq i} T_{il}\langle C^{\dagger}_{l\bar{\sigma}}C_{i\bar{\sigma}}\rangle \tag{5.2.59}$$

其中 $\sum_{i,l}{}'$ 表示在略去 $i = l$ 的项后对 i 和 l 进行双重求和．由式(5.2.59)可知，在式(5.2.57)及式(5.2.58)所表示的近似下，式(5.2.55)的最后一项的贡献为零．

如令式(5.2.55)及式(5.2.56)中的 $\langle n_{i\sigma}\rangle = n_{\sigma}$，我们得到

$$E\Gamma^{\sigma}_{ij}(E) = n_{\bar{\sigma}}\frac{\delta_{ij}}{2\pi} + (T_0 + U)\Gamma^{\sigma}_{ij}$$

$$+ n_{\bar{\sigma}} \sum_{l \neq i} T_{il} G^{\sigma}_{lj} \tag{5.2.60}$$

由此解得

$$\Gamma^{\sigma}_{ij}(E) = \frac{n_{\bar{\sigma}}}{E - T_0 - U} \left\{ \frac{\delta_{ij}}{2\pi} + \sum_{l \neq i} T_{il} G^{\sigma}_{lj} \right\} \tag{5.2.61}$$

将上式代入式(5.2.53)，得单粒子格林函数方程

$$EG^{\sigma}_{ij}(E) = T_0 G^{\sigma}_{ij} + \left\{ 1 + \frac{U n_{\bar{\sigma}}}{E - T_0 - U} \right\} \left\{ \frac{\delta_{ij}}{2\pi} + \sum_{l \neq i} T_{il} G^{\sigma}_{lj} \right\} \tag{5.2.62}$$

为对上式求解，我们对 $G^{\sigma}_{ij}(E)$ 作傅里叶变换

$$G^{\sigma}_{ij}(E) = N^{-1} \sum_{k} G^{\sigma}_{k}(E) e^{i\boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)} \tag{5.2.63}$$

注意到关系式(5.2.7)后，我们由式(5.2.62)得到布洛赫表象中格林函数的运动方程

$$EG^{\sigma}_{k}(E) = T_0 G^{\sigma}_{k}(E) + \left\{ 1 + \frac{U n_{\bar{\sigma}}}{E - T_0 - U} \right\} \cdot \left\{ \frac{1}{2\pi N} + (E_k - T_0) G^{\sigma}_{k}(E) \right\} \tag{5.2.64}$$

由此解出单粒子格林函数

$$G^{\sigma}_{k}(E) = \frac{1}{2\pi N} \frac{E - T_0 - U(1 - n_{\bar{\sigma}})}{(E - E_k)(E - T_0 - U) + n_{\bar{\sigma}} U (T_0 - E_k)} \tag{5.2.65}$$

上式是 E 的有理函数，可以将它写成两个分式之差

$$G^{\sigma}_{k}(E) = \frac{1}{2\pi N} \frac{1}{E^{(1)}_{k\sigma} - E^{(2)}_{k\sigma}} \left\{ \frac{E^{(1)}_{k\sigma} - T_0 - U(1 - n_{\bar{\sigma}})}{E - E^{(1)}_{k\sigma}} - \frac{E^{(2)}_{k\sigma} - T_0 - U(1 - n_{\bar{\sigma}})}{E - E^{(2)}_{k\sigma}} \right\} \tag{5.2.66}$$

或写成标准形式

$$G_k^\sigma(E)=\frac{1}{2\pi N}\left\{\frac{A_{k\sigma}^{(1)}}{E-E_{k\sigma}^{(1)}}+\frac{A_{k\sigma}^{(2)}}{E-E_{k\sigma}^{(2)}}\right\} \tag{5.2.67}$$

式中的两个极点 $E_{k\sigma}^{(1)}$ 和 $E_{k\sigma}^{(2)}$ 是式(5.2.65)分母等于零的两个根，不难解出

$$\left.\begin{matrix}E_{k\sigma}^{(1)}\\E_{k\sigma}^{(2)}\end{matrix}\right\}=\frac{1}{2}\{E_k+U+T_0\mp[(E_k-U-T_0)^2+4Un_{\bar\sigma}(E_k-T_0)]^{\frac{1}{2}}\} \tag{5.2.68}$$

并有

$$E_{k\sigma}^{(1)}<T_0+U(1-n_\sigma)<E_{k\sigma}^{(2)} \tag{5.2.69}$$

这说明两支解不相交.

系数 $A_{k\sigma}^{(i)}(i=1,2)$ 由式(5.2.66)和式(5.2.67)决定，将 $E_{k\sigma}^{(i)}$ 的表达式(5.2.68)代入后得

$$\left.\begin{matrix}A_{k\sigma}^{(1)}\\A_{k\sigma}^{(2)}\end{matrix}\right\}=\frac{1}{2}\left\{1\mp\frac{E_k-U-T_0+2Un_{\bar\sigma}}{[(E_k-U-T_0)^2+4Un_{\bar\sigma}(E_k-T_0)]^{\frac{1}{2}}}\right\} \tag{5.2.70}$$

且

$$A_{k\sigma}^{(1)}+A_{k\sigma}^{(2)}=1 \tag{5.2.71}$$

式(5.2.67)所示的格林函数相应于包含着两个能带，其色散关系分别为 $E=E_{k\sigma}^{(1)}$ 和 $E=E_{k\sigma}^{(2)}$. 关于这一点，我们可以从局域态密度的表达式更直接地看出:

将式(5.2.63)代入式(5.2.47)，得

$$\rho_\sigma(E)=i\lim_{\epsilon\to0}\sum_k\{G_k^\sigma(E+i\epsilon)-G_k^\sigma(E-i\epsilon)\} \tag{5.2.72}$$

再将式(5.2.67)代入上式，可得出

$$\rho_\sigma(E)=N^{-1}\sum_k\{A_{k\sigma}^{(1)}\delta(E-E_{k\sigma}^{(1)})+A_{k\sigma}^{(2)}\delta(E-E_{k\sigma}^{(2)})\} \tag{5.2.73}$$

可见，考虑了关联效应后，原来的单个能带分裂为两个子能带. 这种由于关联效应而造成的能带分裂对于铁磁性的出现和金属-绝缘体的转变都有着重要意义.

图 5.1 示出了 $E_{k\sigma}^{(1)}$ 和 $E_{k\sigma}^{(2)}$ 两个子带结构的一般形式. 在 $U\to 0$ 的极限下，下面的曲线和 APX 重合，在 AP 段，$A_{k\sigma}^{(1)}\to 1$；在 PX 段，$A_{k\sigma}^{(1)}\to 0$. 类似地，在 $U\to 0$ 的极限下，上面的曲线和 BPY 重合，在 PY 段，$A_{k\sigma}^{(2)}\to 1$. 可见，由于关联效应而被分开的两个子带在 $U\to 0$ 的极限下又合并成为无微扰的能带 APY. 与能带 APY 相对应的无微扰格林函数可由式 (5.2.65) 令 $U\to 0$ 给出:

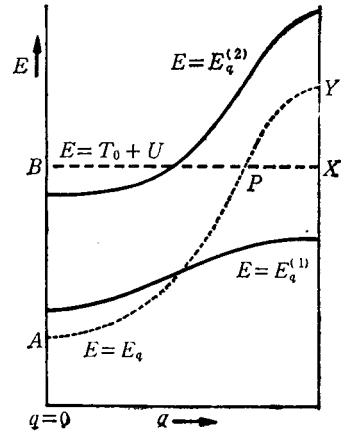


图 5.1 典型的赝粒子能带结构示意图
图中虚线 APY 为未微扰的能带结构

$$G^{\sigma}(E)=\frac{1}{2\pi N}\left(\frac{1}{E-E_k}\right) \tag{5.2.74}$$

另一方面，如将式(5.2.66)代入式 (5.2.72) 还可以得到关于 $\rho_\sigma(E)$ 的更明显的表达式

$$\begin{aligned}\rho_\sigma(E)&=|E-T_0-U(1-n_{\bar\sigma})|N^{-1}\sum_k\delta[(E-E_k)\\&\quad\cdot(E-T_0-U)+Un_{\bar\sigma}(T_0-E_k)]\\&=\int_{-\infty}^{\infty}dt\,|E-T_0-U(1-n_{\bar\sigma})|\\&\quad\cdot\delta[(E-t)(E-T_0-U)+Un_{\bar\sigma}(T_0-t)]N^{-1}\sum_k\delta(t-E_k)\\&=\int_{-\infty}^{\infty}dt\,P(t)\delta\left[\frac{E(E-T_0-U)+Un_{\bar\sigma}T_0}{E-T_0-U(1-n_{\bar\sigma})}-t\right]\\&=P\{g(E,n_{\bar\sigma})\}\end{aligned} \tag{5.2.75}$$

其中

$$g(E, n_\sigma) = E - Un_\sigma - \frac{U^2 n_\sigma(1-n_\sigma)}{E - T_0 - U(1-n_\sigma)} \qquad (5.2.76)$$

而

$$P(E) = N^{-1} \sum_k \delta(E - E_k) \qquad (5.2.77)$$

是与带结构 E_k 相对应的态密度.由式(5.2.75)和式(5.2.76)可得出 $\rho_\sigma(E)$，其中根据式(5.2.76)所计算的 $g(E, n)$示于图5.2中.在 $U \to 0$ 的极限下,曲线 $g(E)$ 与直线 AOB 重合.可以看出,能带的劈裂是由于当 $E = T_0 + U(1-n_\sigma)$时 $g(E)$ 变为无穷大之故.

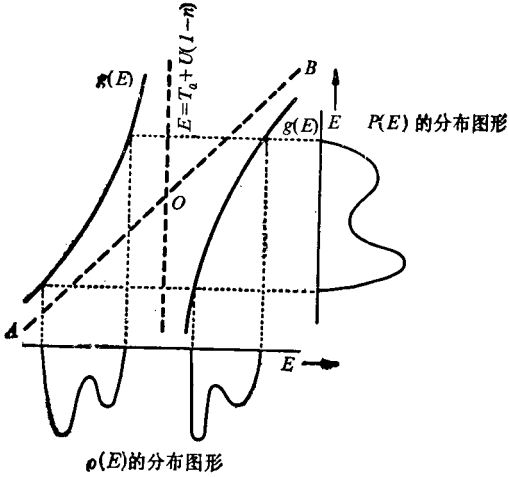


图 5.2 典型的 $g(E,n)$ 曲线图
图中标出了未微扰态密度函数 $P(E)$ 在赝粒子态密度函数上的投影

以上简单介绍了赫伯德模型的理论结果. 这一结果的重要之处在于给出了窄带中的电子由于关联效应所存在的局域化倾向，使单一的能带产生了劈裂. 这一模型的主要缺点是忽略了库仑作用的长程部分并且没有考虑 sp 带与 d 带的混合问题，而这种混合实际上是存在的. 近二十年来，关于窄带中的电子关联效应已进行了大量研究工作. 其中包括: (1)安德森[20]在将 T_{ij} 视为微扰项的小渡越积分极限下,对 $n = 1$ 的情形所导出的等价海森伯模型,这一模型给出了磁矩的反铁磁性排列; (2)金森[16]用两个电

子之间的多次散射方法计算了窄能带中的电子关联效应，得出了电子关联效应对于能谱的依赖关系；(3)赫伯德计算了简并能带中的电子关联效应等。虽然这方面的研究工作已经取得了重要进展，但是迄今为止，对于赫伯德模型来说，在非简并情况下还不能精确求解；在简并情况下，虽然应用原子构型方法取得了一定进展，但关于相邻晶位的原子构型之间的动力学关联的研究还未有完全解决．因此，目前对于赫伯德模型的求解主要借助一些近似方法．关于赫伯德模型的近期评论性文章可参看文献[21]．

§5.3 斯托纳理论[11,22,23]——赫伯德模型的哈特利-福克近似

早在1938年斯托纳就对巡游电子理论提出了如下的模型：过渡金属的d电子形成了窄能带（带宽约为几个eV.），自旋向上(↑)的电子和自旋向下(↓)的电子分别位于两个次能带中．由于交换作用而产生的分子场使自旋简并的两个次能带的能级发生相对位移，一个次能带的费米面上升，称为主能带；另一个次能带的费米面下降，称为副能带．主副能带的劈裂称为交换劈裂，其情形如图5.3所示．过渡金属的d电子则按费米-狄拉克统计规律分

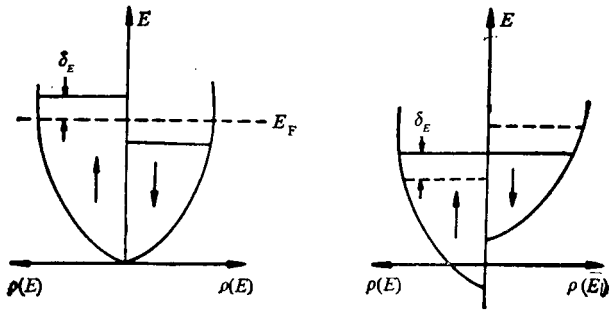


图5.3 交换作用引起的能带劈裂示意图

布于两个次能带中．在外磁场或热运动的作用下，一个次能带中

的电子可以改变自旋方向跳到另一个次能带中去，这称为斯托纳激发，斯托纳激发是一种单体激发.

斯托纳理论在解释 Fe,Co,Ni 等对渡金属的磁性方面取得了一定的成功. 例如，它可以圆满地解释过渡金属的单原子平均磁矩不是玻尔磁子的整数倍；过渡金属合金的磁矩遵守波林-斯莱特曲线；高场顺磁磁化率不为零；过渡金属的低温电子比热比一般金属大 5—10 倍等. 但是在导出低温布洛赫的 $T^{3/2}$ 定律和高温居里-外斯定律方面却遇到了困难. 后来人们知道，斯托纳理论实际上是赫伯德模型的哈特利-福克近似，尽管赫伯德模型的提出要比斯托纳理论晚二十多年. 下面我们导出斯托纳理论模型.

取式(5.2.13)所表示的赫伯德哈密顿量

$$H = \sum_{i,j}\sum_{\sigma} T_{ij}C_{i\sigma}^{\dagger}C_{i\sigma} + \frac{1}{2}U\sum_{i}\sum_{\sigma} n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} \tag{5.3.1}$$

对 H 中的二体作用项取哈特利-福克近似

$$n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} \approx \langle n_{i\sigma}\rangle n_{i\bar{\sigma}} + \langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma}\rangle\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle \tag{5.3.2}$$

略去上式中的常数项并代入式 (5.3.1)，得

$$H_{\mathrm{hf}} = \sum_{i,j}\sum_{\sigma} T_{ij}C_{i\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma} + U\sum_{i}\sum_{\sigma} n_{i\sigma}\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle \tag{5.3.3}$$

在均匀的系统中 $\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle$ 应与格点位置无关，故可设

$$\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle = \langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle \tag{5.3.4}$$

于是式(5.3.3)变为

$$H_{\mathrm{hf}} = \sum_{i,j}\sum_{\sigma} T_{ij}C_{i\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma} + U\sum_{i}\sum_{\sigma}\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle C_{i\sigma}^{\dagger}C_{i\sigma} \tag{5.3.5}$$

将它再变回布洛赫表象，得

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{hf}} &= \sum_{k}\sum_{\sigma} E_{k\sigma}n_{k\sigma} + \sum_{k}\sum_{\sigma} U\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle n_{k\sigma} \\ &= \sum_{k}\sum_{\sigma} E_{k\sigma}n_{k\sigma} + U\sum_{\sigma}\left[\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle\sum_{k} n_{k\sigma}\right] \end{aligned} \tag{5.3.6}$$

上式的第一项代表能带中电子的总能量，显然当 $n_{\sigma} = n_{\bar{\sigma}}$ 时，该项能量最低；第二项代表反平行自旋电子间的库仑作用能，当两种

反平行自旋电子的数目相差越大时，该项能量越低. 可见，式(5.3.6)所反映的正是斯托纳理论模型. 为了把这一问题说得更加清楚，将式(5.3.6)式改写为

$$H_{\mathrm{hf}} = \sum_{k}\sum_{\sigma}(E_{k\sigma} + U\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle)C^{\dagger}_{k\sigma}C_{k\sigma}$$

$$= \sum_{k}\sum_{\sigma}\tilde{E}_{k\sigma}C^{\dagger}_{k\sigma}C_{k\sigma} \tag{5.3.7}$$

这里，H_{hf} 相当于一非相互作用电子集合的哈密顿量，而

$$\tilde{E}_{k\sigma} = E_{k\sigma} + U\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle \tag{5.3.8}$$

代表巡游电子的能量. 由于 $\tilde{E}_{k\sigma}$ 与反向自旋的电子数有关，因而对两种自旋可能具有不同的大小，从而造成能带劈裂. 下面证明式(5.3.8)所示的能量 $E_{k\sigma}$ 相当于在能带电子中存在着一个与波矢 $\boldsymbol{k}$ 无关的分子场. 为此设

$$n = \langle n_{\uparrow}\rangle + \langle n_{\downarrow}\rangle \tag{5.3.9}$$

$$m = \langle n_{\uparrow}\rangle - \langle n_{\downarrow}\rangle \tag{5.3.10}$$

其中 n 为平均每个原子中巡游电子的数目，m 为相对磁化强度. 如令 N 为单位体积内的原子数，则磁化强度为

$$M = N\mu_B m \tag{5.3.11}$$

利用式(5.3.9)、式(5.3.10)得到

$$\langle n_{\sigma}\rangle = \frac{1}{2}(n + \sigma m),\quad \sigma = \pm 1 \tag{5.3.12}$$

因而有

$$\tilde{E}_{k\sigma} = \left(E_{k\sigma} + \frac{1}{2}nU\right) - \sigma\mu_B\left(\frac{U}{2N\mu_B^2}M\right) \tag{5.3.13}$$

这就证明，对赫伯德模型作哈特利-福克近似相当于在能带电子中存在一个与 M 成正比的分子场，而这正是斯托纳建立能带磁性理论的出发点，所以说这两者是等同的. 若由此求得 $\langle n_{\uparrow}\rangle \neq \langle n_{\downarrow}\rangle$，则系统具有自发磁化，形成铁磁相. 这时巡游电子在同一格点上的库仑作用使能带按自旋取向发生分裂. 能带劈裂的大小为

$$(\tilde{E}_{k\downarrow}-\tilde{E}_{k\uparrow})=U(\langle n_\uparrow\rangle-\langle n_\downarrow\rangle)\equiv 2\Delta$$

其情形如图 5.4 所示，而 $\langle n_\sigma\rangle$ 应由上述方程自洽决定.

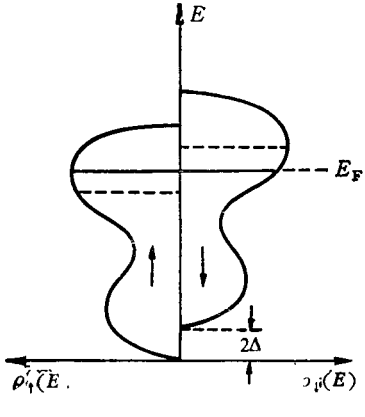


图 5.4 过渡金属的铁磁性相示意图
$\rho_\uparrow(E)$ 为自旋向上的能带态密度，
$\rho_\downarrow(E)$ 为自旋向下的能带态密度

下面应用斯托纳理论计算系统的磁性. 在此之前，我们先研究一下形成铁磁性相的判据.

1. 斯托纳判据

根据式(5.3.7)，巡游电子在布洛赫态 $(\boldsymbol{k},\sigma)$ 上的占有数为

$$C^\dagger_{k\sigma}C_{k\sigma}=\langle n_{k\sigma}\rangle=f(\tilde{E}_{k\sigma}) \quad (5.3.14)$$

其中 f 是费米分布函数，$\tilde{E}_{k\sigma}$ 由式(5.3.13)给出. 如存在外磁场 h，在略去式(5.3.13)中的常数项 $\frac{1}{2}nU$ 后，$\tilde{E}_{k\sigma}$ 应为下式所代替

$$\tilde{E}_{k\sigma}=E_{k\sigma}-\sigma\mu_B\left(h+\frac{U}{2N\mu_B^2}M\right) \quad (5.3.15)$$

利用平移对称性，由式(5.3.4)可得

$$\langle n_\sigma\rangle=\langle n_{i\sigma}\rangle=\frac{1}{N}\sum_i\langle n_{i\sigma}\rangle=\frac{1}{N}\sum_k\langle n_{k\sigma}\rangle$$

$$=\frac{1}{N}\sum_k f(\tilde{E}_{k\sigma}) \quad (5.3.16)$$

代入式(5.3.11)，求得磁化强度

$$M(T)=N\mu_B(\langle n_\uparrow\rangle-\langle n_\downarrow\rangle)$$

$$=\mu_B\sum_k\{f(\tilde{E}_{k\uparrow})-f(\tilde{E}_{k\downarrow})\} \quad (5.3.17)$$

对于弱磁场 h 和弱分子场 $\left(\frac{U}{2N\mu_B^2}M\right)$，上式中的 $f(\tilde{E}_{k\sigma})$ 可按

$\left(h+\frac{U}{2N\mu_B^2}M\right)$展开，得到

$$M(T)\approx\mu_B\left(2\mu_B h+\frac{U}{N\mu_B}M\right)\int_0^\infty\left[-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\right]\rho(E)dE \tag{5.3.18}$$

其中 $\rho(E)$ 为能带的态密度.

对于自由电子，$U=0$，由

$$M(T)=\chi_p(T)h \tag{5.3.19}$$

得到

$$\chi_p(T)=2\mu_B^2\int_0^\infty\left[-\frac{\partial f}{\partial E}\right]\rho(E)dE \tag{5.3.20}$$

其中 $\chi_p(T)$ 为自由电子的泡利 (Pauli) 磁化率.

对于巡游电子，$U\neq 0$，得到

$$M(T)=\frac{\chi_p(T)}{1-2\frac{U}{N}[\chi_p(T)/4\mu_B^2]}h\equiv\chi_0(T)h \tag{5.3.21}$$

其中 $\chi_0(T)$ 为巡游电子的顺磁静态磁化率. 如将磁化率的单位取为 $4\mu_B^2$，则有

$$\chi_0^{-1}(T)=\chi_p^{-1}(T)-2\frac{U}{N} \tag{5.3.22}$$

可见，当 $2\frac{U}{N}\chi_p(T)=1$ 时，$\chi_0(T)$ 变为无穷大，表明开始出现自发磁化，顺磁性相成为非稳定状态. 由此得到铁磁性相的稳定条件为

$$2\left(\frac{U}{N}\right)\chi_p(T)>1 \tag{5.3.23}$$

当 $T=0$K 时，$-\frac{\partial f}{\partial E}=\delta(E-E_F)$，由此得到以 $4\mu_B^2$ 为单位的泡利磁化率为

$$\chi_p(T=0)=\frac{1}{2}\int_0^\infty\delta(E-E_F)\rho(E)dE$$

$$= \frac{1}{2}\rho(E_F) \tag{5.3.24}$$

代入式(5.3.23),得零温度下形成铁磁性相的条件为

$$U\frac{\rho(E_F)}{N} > 1 \tag{5.3.25}$$

或写为

$$U\rho_a(E_F) > 1 \tag{5.3.26}$$

其中

$$\rho_a(E_F) = \frac{\rho(E_F)}{N} \tag{5.3.27}$$

为每个原子在费米面处一种自旋的电子态密度. 式(5.3.25)或式(5.3.26)通常称为铁磁性相的斯托纳判据.

对于顺磁性相,可以计算出 $T = 0$K 时的静态磁化率 χ_0. 将式(5.3.24)代入式(5.3.22)并注意到式(5.3.27),不难得到

$$\chi_0(T=0) = \frac{\chi_p(T=0)}{1-\frac{1}{N}U\rho(E_F)}$$

$$= \frac{\chi_p(T=0)}{1-U\rho_a(E_F)} \tag{5.3.28}$$

其中 $\chi_p(T=0)$ 为 0K 时的泡利磁化率. 可见,由于电子间存在相互作用 (U),使磁化率增大了 S 倍

$$S = \frac{1}{1-U\rho_a(E_F)} \tag{5.3.29}$$

S 称为斯托纳因子.

2. 磁性解

由式(5.3.26)知,当

$$U\rho_a(E_F) > 1 \tag{5.3.30}$$

时,铁磁状态是稳定的. 在这种情况下,可能出现强铁磁性状态(见图 5.5 (a)),也可能出现弱铁磁性状态(见图 5.5 (b)),这取决于各种过渡金属 d 电子的能带结构.

由式(5.3.13)可知，在略去常数项 $\frac{1}{2}nU$ 后，自旋为 σ 的巡游电子能量为

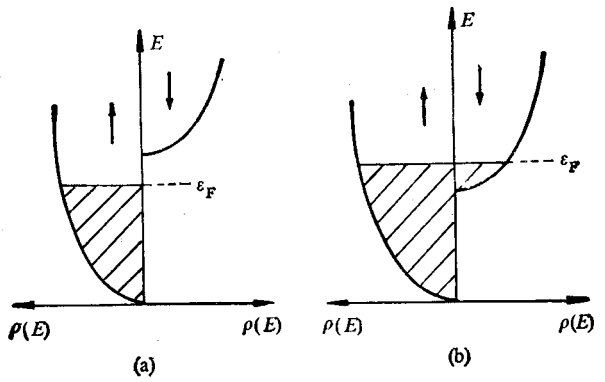


图 5.5 强铁磁性 (a)
和弱铁磁性 (b) 的能带结构示意图

$$\tilde{E}_{k\sigma} = E_{k\sigma} - \frac{1}{2}\sigma Um \tag{5.3.31}$$

其中

$$\sigma = \pm 1$$

因而，当 $T \neq 0\mathrm{K}$ 时，系统的总电子数 N、自发磁化强度 M 可分别由下式给出

$$N = \int_0^\infty \frac{N(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\frac{1}{2}Um}{k_BT}-\eta}+1} + \int_0^\infty \frac{N(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon+\frac{1}{2}Um}{k_BT}-\eta}+1} \tag{5.3.32}$$

$$M = \mu_B\left[\int_0^\infty \frac{N(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\frac{1}{2}Um}{k_BT}-\eta}+1} - \int_0^\infty \frac{N(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon+\frac{1}{2}Um}{k_BT}-\eta}+1}\right] \tag{5.3.33}$$

其中 $\varepsilon = E_{k\sigma}$，$\eta = \mu/k_BT$，$\mu$ 为化学势，当 $T = 0\mathrm{K}$ 时，μ 等于费米能 E_F，$N(\varepsilon)$ 为电子的态密度，对于不同的金属，$N(\varepsilon)$具有不同的形式．在此我们取自由电子的形式

$$N(\varepsilon)=\frac{3}{4}\frac{N}{E_F^{\frac{3}{2}}}\varepsilon^{\frac{1}{2}} \tag{5.3.34}$$

为了计算方便，令

$$x=\frac{\varepsilon}{k_BT},\ \beta=\frac{\frac{1}{2}Um}{k_BT}=\frac{\theta'}{T}m \tag{5.3.35}$$

将式 (5.3.34) 代入式 (5.3.32)、式 (5.3.33)，得到

$$N=\frac{3}{4}N\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^{x-\beta-\eta}+1}+\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^{x+\beta-\eta}+1}\right] \tag{5.3.36}$$

$$M=\frac{3}{4}N\mu_B\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^{x-\beta-\eta}+1}-\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^{x+\beta-\eta}+1}\right] \tag{5.3.37}$$

如定义函数

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta)=\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^{x-\beta-\eta}+1} \tag{5.3.38}$$

则有

$$N=\frac{3}{4}N\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^{\frac{3}{2}}\left[F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta)+F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta)\right] \tag{5.3.39}$$

$$M=\frac{3}{4}N\mu_B\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^{\frac{3}{2}}\left[F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta)-F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta)\right] \tag{5.3.40}$$

将两式化简得到

$$\frac{4}{3}\left(\frac{E_F}{k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}=F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta)+F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta) \tag{5.3.41}$$

$$\frac{4}{3}m\left(\frac{E_F}{k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}=F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta)-F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta) \tag{5.3.42}$$

由式 (5.3.41)、式 (5.3.42) 解得

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta)=\frac{2}{3}\left(\frac{E_F}{k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}(1+m) \tag{5.3.43}$$

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta)=\frac{2}{3}\left(\frac{E_F}{k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}(1-m) \tag{5.3.44}$$

为确定 m，须计算出 $F_{\frac{1}{2}}(\eta\pm\beta)$，为此先计算 $F_{\frac{1}{2}}(\eta)$。利用部分积分得到

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta)=\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^{x-\eta}+1}=\frac{2}{3}\frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x-\eta}+1}\Bigg|_{x=0}^{x=\infty}$$
$$-\frac{2}{3}\int_0^\infty x^{\frac{3}{2}}\frac{\partial f}{\partial x}dx \tag{5.3.45}$$

其中 $f(x)=\dfrac{1}{e^{x-\eta}+1}$。显然，上式右边的第一项为零。为计算第二项，对积分变数作如下变换

$$y=x-\eta \tag{5.3.46}$$

对于铁磁金属来说，μ 一般为几个电子伏特，而 k_BT（当 $T=300$ K 时）$\sim 2.5\times10^{-3}$ eV，所以 $\eta\gg1$。于是式(5.3.45)可近似写为

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta)=-\frac{2}{3}\int_{-\infty}^{\infty}(\eta+y)^{\frac{3}{2}}\frac{\partial f}{\partial y}dy \tag{5.3.47}$$

$\dfrac{\partial f}{\partial y}$ 在 $y=0$ 附近有一尖锐的极大值，因而我们将上式被积函数中的 $(\eta+y)^{\frac{3}{2}}$ 在 $y=0$ 附近展开

$$(\eta+y)^{\frac{3}{2}}=\eta^{\frac{3}{2}}\left[1+\frac{3}{2}\left(\frac{y}{\eta}\right)+\frac{3}{2!2^2}\left(\frac{y}{\eta}\right)^2+\cdots\right.$$
$$\left.+(-1)^n\frac{3\times1\times3\times\cdots\times(2n-5)}{n!2^n}\left(\frac{y}{\eta}\right)^n+\cdots\right] \tag{5.3.48}$$

于是

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta)=\frac{2}{3}\eta^{\frac{3}{2}}\left[1+\frac{3}{2\eta}f_1+\frac{3}{2!2^2\eta^2}f_2+\cdots\right.$$
$$\left.+(-1)^n\frac{3\times1\times3\times\cdots\times(2n-5)}{n!2^n\eta^n}f_n+\cdots\right] \tag{5.3.49}$$

其中

$$f_n = -\int_{-\infty}^{\infty} y^n \frac{\partial f}{\partial y}\, dy \tag{5.3.50}$$

由于

$$-\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{e^y}{(1+e^y)^2} = \frac{e^{-y}}{(1+e^{-y})^2} = \frac{1}{(1+e^y)(1+e^{-y})} \tag{5.3.51}$$

是 y 的偶函数，故式(5.3.50)的积分只有当 n 为偶数时才不为零，因而有

$$f_n = 2\int_0^{\infty} y^n \frac{e^{-y}}{(1+e^{-y})^2}\, dy \tag{5.3.52}$$

将上式分母展为级数，利用 Γ 函数的积分表达式，得

$$\begin{aligned} f_n &= 2\sum_{m=1}^{\infty}\int_0^{\infty}(-1)^{m+1} m y^n e^{-my}\, dy \\ &= 2\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^{m+1}\frac{\Gamma(n+1)}{m^n} = 2n!\sum_{m=1}^{\infty}\frac{(-1)^{m+1}}{m^n} \end{aligned} \tag{5.3.53}$$

计算得出

$$f_2 = 2\times 2!\times\frac{\pi^2}{12},\quad f_4 = 2\times 4!\times\frac{7\pi^4}{720},\quad \cdots$$

将其代入式(5.3.49)，得

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{2}{3}\eta^{\frac{3}{2}}\left(1+\frac{\pi^2}{8\eta^2}+\frac{7\pi^4}{640\eta^4}+\frac{217\pi^4}{2304\eta^6}+\cdots\right) \tag{5.3.54}$$

因而有

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta\pm\beta) = \frac{2}{3}(\eta\pm\beta)^{\frac{3}{2}}\left\{1+\frac{\pi^2}{8(\eta\pm\beta)^2}+\cdots\right\} \tag{5.3.55}$$

所以

$$\eta\pm\beta=\left[\frac{3}{2}F_{\frac{1}{2}}(\eta\pm\beta)\right]^{\frac{2}{3}}\left[1+\frac{\pi^2}{8(\eta\pm\beta)^2}+\cdots\right]^{-\frac{4}{3}}$$
$$-\left[\frac{3}{2}F_{\frac{1}{2}}(\eta\pm\beta)\right]^{\frac{2}{3}}\left[1-\frac{\pi^2}{12(\eta\pm\beta)^2}-\cdots\right] \quad (5.3.56)$$

考虑到式(5.3.43)、式(5.3.44)后，令

$$Z_1=\left[\frac{3}{2}F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta)\right]^{\frac{2}{3}}=\frac{E_F}{k_BT}(1+m)^{\frac{2}{3}} \quad (5.3.57)$$

$$Z_2=\left[\frac{3}{2}F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta)\right]^{\frac{2}{3}}=\frac{E_F}{k_BT}(1-m)^{\frac{2}{3}} \quad (5.3.58)$$

于是，由式(5.3.56)得到

$$\eta+\beta=Z_1\left(1-\frac{\pi^2}{12Z_1^2}-\cdots\right) \quad (5.3.59)$$

$$\eta-\beta=Z_2\left(1-\frac{\pi^2}{12Z_2^2}-\cdots\right) \quad (5.3.60)$$

即有

$$\beta=\left(\frac{\theta'}{T}\right)m=\frac{1}{2}(Z_1-Z_2)-\frac{\pi^2}{24}\left(\frac{1}{Z_1}-\frac{1}{Z_2}\right)-\cdots \quad (5.3.61)$$

将式(5.3.57)、式(5.3.58)的右端代入上式，得

$$\left(\frac{\theta'}{T}\right)m=\frac{E_F}{2k_BT}\left\{(1+m)^{\frac{2}{3}}-(1-m)^{\frac{2}{3}}\right\}-\frac{\pi^2}{24}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)$$
$$\cdot\left\{\frac{1}{(1+m)^{\frac{4}{3}}}-\frac{1}{(1-m)^{\frac{4}{3}}}\right\}=\frac{E_F}{2k_BT}\left[(1+m)^{\frac{2}{3}}\right.$$
$$\left.-(1-m)^{\frac{2}{3}}\right]\left[1+\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\frac{1}{(1-m^2)^{\frac{4}{3}}}\right] \quad (5.3.62)$$

或写成

$$\frac{k_B\theta'}{E_F}=\frac{1}{2m}\left[(1+m)^{\frac{2}{3}}-(1-m)^{\frac{2}{3}}\right]\left[1+\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right.$$
$$\left.\cdot\frac{1}{(1-m^2)^{\frac{4}{3}}}\right] \quad (5.3.63)$$

此即为决定自发磁化的方程. 设 $T=0\mathrm{K}$ 时，$m=m_0$. 则 0K 时的自发磁化 m_0 应由下式决定

$$\frac{k_B\theta'}{E_F}=\frac{1}{2m_0}[(1+m_0)^{\frac{2}{3}}-(1-m_0)^{\frac{2}{3}}] \tag{5.3.64}$$

如假定 $m_0\ll 1$，则有

$$\frac{k_B\theta'}{E_F}-\frac{2}{3}=\frac{4}{81}m_0^2+\cdots>0 \tag{5.3.65}$$

由此可得到 $T=0\mathrm{K}$ 时不产生自发磁化的条件是

$$\frac{k_B\theta'}{E_F}<\frac{2}{3} \tag{5.3.66}$$

另一方面，如 $T=0\mathrm{K}$ 时系统处于完全自发磁化状态（如图 5.5(a) 所示），应有 $m_0=1$. 于是根据式 (5.3.64) 得到

$$\frac{k_B\theta'}{E_F}=2^{-\frac{1}{3}}\doteq 0.7937 \tag{5.3.67}$$

显然，这只是产生完全自发磁化的临界条件，对于 $T\geqslant 0\mathrm{K}$，应有

$$\frac{k_B\theta'}{E_F}\geqslant 2^{-\frac{1}{3}} \tag{5.3.68}$$

综合式 (5.3.66) 和式 (5.3.68) 可得各种磁性解的条件：

(1) $\frac{k_B\theta}{E_F}<\frac{2}{3}$，无自发磁化；

(2) $\frac{2}{3}\leqslant\frac{k_BT}{E_F}<2^{-\frac{1}{3}}$，产生部分自发磁化；

(3) $\frac{k_B\theta'}{E_F}\geqslant 2^{-\frac{1}{3}}$，产生完全自发磁化.

3. 居里点附近及低温下的磁性

根据前面的计算结果可以近似地计算居里点附近和低温下的磁性.

(1) 居里点附近的自发磁化

当 $T\lesssim T_c$ 时，自发磁化和温度的关系可由式 (5.3.63) 式求

得。由于这时 $m \ll 1$，故可将式(5.3.63)展为m的幂级数，取到m^2项得

$$\frac{k_B\theta'}{E_F} = \frac{1}{2m}\left(\frac{4}{3}m + \frac{8}{81}m^3 + \cdots\right)\left\{1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{2}{3}m^2 + \cdots\right)\right\} = \frac{2}{3}\left[1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right] + \frac{4}{81}\left[1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right]m^2 + \cdots \tag{5.3.69}$$

当 $T = T_c$ 时，$m = 0$。由此可知居里温度应由下式决定

$$\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT_c}{E_F}\right)^2 = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B\theta'}{E_F}\right) - 1 \tag{5.3.70}$$

在此，再一次得到产生自发磁化的条件：

$$\frac{k_B\theta'}{E_F} > \frac{2}{3}$$

将式(5.3.70)代入式(5.3.69)，得到

$$m^2 = \frac{9\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT_c}{E_F}\right)^2\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right] \tag{5.3.71}$$

由于 $E_F \gg k_BT$，因此上式可近似为

$$m^2 \doteq \frac{9\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT_c}{E_F}\right)^2\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \tag{5.3.72}$$

即

$$M = M_0\frac{3\pi}{2\sqrt{2}}\left(\frac{k_BT_c}{E_F}\right)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{5.3.73}$$

可见，$M(T)$ 与T的关系与分子场结果 $M(T) \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$ 不同。

(2) 低温下的自发磁化

在绝对零度附近，自发磁化与温度的关系可分两种情况讨论。

(i) 绝对零度附近完全自发磁化情况

由式(5.3.44)得

$$m = 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^{\frac{1}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\eta - \beta) \tag{5.3.74}$$

而根据式(5.3.56)

$$\eta + \beta = \left[\frac{3}{2} F_{\frac{1}{2}}(\eta + \beta)\right]^{\frac{2}{3}} \left[1 - \frac{\pi^2}{12(\eta + \beta)^2} - \cdots\right]$$

$$\approx \left[\frac{3}{2} F_{\frac{1}{2}}(\eta + \beta)\right]^{\frac{2}{3}} \tag{5.3.75}$$

将式(5.3.43)的右边代入上式，并考虑到在绝对零度附近，$m \approx m_0 = 1$，因而有

$$\eta + \beta \approx \frac{E_F}{k_B T}(1 + m)^{\frac{2}{3}} \approx \frac{E_F}{k_B T} 2^{\frac{2}{3}} \tag{5.3.76}$$

由于

$$\beta = \left(\frac{\theta'}{T}\right) m$$

所以

$$\eta - \beta = \eta + \beta - 2\beta \approx \frac{E_F}{k_B T} 2^{\frac{2}{3}} - 2\frac{\theta'}{T} m$$

$$\approx 2\frac{E_F}{k_B T}\left[2^{-\frac{1}{3}} - \frac{k_B \theta'}{E_F} m\right] \tag{5.3.77}$$

对于完全磁化，当 $T \approx 0\mathrm{K}$ 时，$m \approx 1$；并有

$$\frac{k_B \theta'}{E_F} \geqslant 2^{-\frac{1}{3}} \tag{5.3.78}$$

因而

$$\eta - \beta < 0 \tag{5.3.79}$$

这说明 β 非常大. 将 $F_{\frac{1}{2}}(\eta - \beta)$ 表示为下列级数

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta - \beta) = \frac{\sqrt{2}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} b_n e^{n(\eta - \beta)} \tag{5.3.80}$$

其中

$$b_n = (-1)^{n-1} n^{-\frac{1}{2}} \tag{5.3.81}$$

由于 $\eta-\beta<0$，而 b_s 又逐级减小，故可只取级数的第一项，得到

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta)=\frac{\sqrt{2}}{2}e^{\eta-\beta} \tag{5.3.82}$$

将此式代入式(5.3.74)，得

$$M=M_0\left\{1-\frac{3}{4}\sqrt{2}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{2E_F}{k_BT}\left(\frac{k_B\theta'}{E_F}-2^{-\frac{1}{3}}\right)}\right\} \tag{5.3.83}$$

这表明对于完全自发磁化来说，在低温下 $M(T)$ 与 T 呈指数关系。

(ii) 绝对零度附近部分自发磁化情况

当 $T\to 0$K 时，式 (5.3.64) 给出

$$\frac{k_B\theta'}{E_F}=\frac{1}{2m_0}[(1+m_0)^{\frac{4}{3}}-(1-m_0)^{\frac{2}{3}}] \tag{5.3.84}$$

而当 $T\gtrsim 0$K 时，由于 m 与 m_0 偏离很小，因而可将式(5 3.63)在 m_0 附近展为泰勒级数。考虑到式 (5.3.63) 右边第二项为一小量，故可将该式的第一项取到一级近似，第二项取到零级近似，有

$$\begin{aligned}\frac{k_B\theta'}{E_F}=&\frac{1}{2m_0}[(1+m_0)^{\frac{4}{3}}-(1-m_0)^{\frac{4}{3}}]+\frac{1}{2m_0}\cdot\frac{2}{3}[(1\\&+m_0)^{-\frac{1}{3}}+(1-m_0)^{-\frac{1}{3}}](-\Delta m)+\frac{1}{2m_0}[(1\\&-m_0)^{-\frac{2}{3}}-(1+m_0)^{-\frac{2}{3}}]\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\end{aligned} \tag{5.3.85}$$

其中 $\Delta m=m_0-m$。将上式与式(5.3.84)相比较，得

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2m_0}\cdot\frac{2}{3}[(1+m_0)^{-\frac{1}{3}}+(1-m_0)^{-\frac{1}{3}}]\Delta m\\&=\frac{1}{2m_0}[(1-m_0)^{-\frac{4}{3}}-(1+m_0)^{-\frac{2}{3}}]\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\end{aligned} \tag{5.3.86}$$

于是

$$\frac{1}{m_0}\Delta m=\frac{1}{m_0}[(1-m_0)^{-\frac{1}{3}}-(1+m_0)^{-\frac{1}{3}}]\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2 \tag{5.3.87}$$

对于部分自发磁化来说，$m_0<1$，上式右端可用级数展开并取其前两项，得

$$\frac{m_0-m}{m_0}=\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2 \tag{5.3.88}$$

即

$$M=M_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right] \tag{5.3.89}$$

这表明对于部分自发磁化来说，其低温磁化强度M以 $M_0(1-CT^2)$ 形式随温度变化。

由上述可见，无论对于完全自发磁化还是对于部分自发磁化，斯托纳理论都不能给出低温下的 $T^{\frac{3}{2}}$ 定律。这是因为斯托纳激发只是一种单体激发，由它无法导出集体激发的自旋波模式。只有考虑了激发电子和费米球内空穴的相互作用才能解决这一问题。

4. 高温磁化率

当 $T>T_c$ 时，铁磁相变为顺磁相。这时以 $4\mu_B^2$ 为单位的顺磁磁化率 $\chi_0(T)$ 可由式(5.3.22)给出

$$\chi_0(T)=\frac{\chi_p(T)}{1-\frac{2}{N}U\chi_p(T)} \tag{5.3.90}$$

而泡利磁化率

$$\chi_p(T)=\frac{1}{2}\int_0^\infty\left[-\frac{\partial f}{\partial E}\right]\rho(E)dE \tag{5.3.91}$$

由于金属磁性体的居里温度 $T_c\sim10^2$—10^3 K，而费米温度 $T_F=E_F/k_B\sim10^4$—10^5 K，T_F 实际高于金属的熔点。因此，即使在 $T>T_c$ 温区仍然有 $T\ll T_F$ 关系，这时可近似有

$$\int_0^\infty \left[-\frac{\partial f}{\partial E}\right] \rho(E)dE = \rho(E_F)\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \tag{5.3.92}$$

因而

$$\chi_p(T) = \frac{1}{2}\rho(E_F)\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \tag{5.3.93}$$

代入式(5.3.90)得到

$$\chi_0(T) = \frac{\frac{1}{2}\rho(E_F)\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]}{1-\frac{U}{N}\rho(E_F)+\frac{U}{N}\rho(E_F)\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2} \tag{5.3.94}$$

由铁磁性转变为顺磁性的居里温度 T_c 由条件

$$\chi_0^{-1}(T_c) = 0 \tag{5.3.95}$$

决定。根据式(5.3.94)可得出

$$T_c = T_F\sqrt{\frac{12}{\pi^2}\left[\frac{U\rho(E_F)-N}{U\rho(E_F)}\right]} \tag{5.3.96}$$

将此结果代入式(5.3.94),经整理后得磁化率与温度T的如下定性关系

$$\chi_0(T) \sim \frac{T_F^2}{T^2-T_c^2} \tag{5.3.97}$$

可见,这一结果不符合居里-外斯定律。这是斯托纳理论在解释过渡金属的实验事实方面所遇到的一个重大困难，这个问题只有通过考虑自旋涨落效应才能得到解决。

§5.4 巡游电子磁性的唯象理论

上一节介绍了斯托纳的理论模型，本节继续讨论在斯托纳理论模型基础上发展起来的巡游电子磁性的唯象理论。这一唯象理论的许多结论已经在实验上得到证实，某些不足之处也在逐步得到改进。

一、磁自由能

根据斯托纳的理论模型，过渡金属 d 电子的自旋简并能带由于交换作用而发生位移，主自旋带(自旋向上的次能带)向下移，副自旋带(自旋向下的次能带)向上移，两费米面之间发生了劈裂，从而产生了铁磁性.按照这一理论模型，志水 (M. Shimizu)[24] 提出了关于磁自由能的表达式

$$f = \frac{1}{g\mu_B}\int_0^M \Delta\zeta(M,T)dM + E_{ex} \tag{5.4.1}$$

其中 g 为朗德因数，μ_B 为玻尔磁子，$\Delta\zeta$ 为交换劈裂，如以 ζ_+，ζ_- 分别表示两种自旋的化学势，则有 $\Delta\zeta = \zeta_+ - \zeta_-$；$E_{ex}$ 为交换能，按照斯托纳的最初假设[11]，E_{ex} 被等效为分子场的形式：

$$E_{ex} = -\frac{1}{2}\alpha M^2 \tag{5.4.2}$$

并且认为 α 为一常数. 后来证明，α 为 M 和 T 的函数.

式(5.4.1)中的第一项代表由于变换劈裂所产生的动能增量，可由下式对 M 积分导出

$$\frac{\partial f}{\partial M} = \left(\frac{\partial f}{\partial N_+}\right)\left(\frac{\partial N_+}{\partial M}\right) + \left(\frac{\partial f}{\partial N_-}\right)\left(\frac{\partial N_-}{\partial M}\right)$$

$$= (\zeta_+ - \zeta_-)\cdot(g\mu_B)^{-1} \equiv \Delta\zeta(M,T)(g\mu_B)^{-1} \tag{5.4.3}$$

其中 N_+，N_- 分别为两种自旋的电子数，即有

$$N_\pm = \int_{-\infty}^{\infty} N(\varepsilon)f(\varepsilon - \zeta_\pm)d\varepsilon \tag{5.4.4}$$

另外，由热力学平衡关系得到

$$H = \frac{\partial f}{\partial M} = \Delta\zeta(g\mu_B)^{-1} - \alpha M \tag{5.4.5}$$

其中 α 被定义为

$$\alpha = -(\partial E_{ex}/\partial M)/M = \alpha(M) + \frac{1}{2}M\frac{\partial\alpha(M)}{\partial M} \tag{5.4.6}$$

利用式(5.4.4)对 M 的微商，可将交换劈裂 $\Delta\zeta$ 展成 M 的幂级数

$$\Delta\zeta(g\mu_B)^{-1} = a_1M + a_3M^3 + a_5M^5 + a_7M^7 + \cdots \tag{5.4.7}$$

式中仅出现M的奇次幂是因为对于两种不同取向的M来说，自由能f具有同样的大小。其中

$$a_1 = \left(\frac{2}{g\mu_B}\right)\bar{N}_1^{-1} \tag{5.4.8}$$

$$a_3 = \left(\frac{2}{3\ !g\mu_B}\right)(3\bar{N}_2^2\bar{N}_1^{-5} - \bar{N}_3\bar{N}_1^{-4}) \tag{5.4.9}$$

$$\begin{aligned} a_5 = &\left(\frac{2}{5\ !g\mu_B}\right)(105\bar{N}_2^4\bar{N}_1^{-9} - 105\bar{N}_3\bar{N}_2^2\bar{N}_1^{-8} + 10\bar{N}_3^2\bar{N}_1^{-7} \\ &+ 15\bar{N}_4\bar{N}_2\bar{N}_1^{-7} - \bar{N}_5\bar{N}_1^{-6}) \end{aligned} \tag{5.4.10}$$

$$\begin{aligned} a_7 = &\left(\frac{2}{7\ !g\mu_B}\right)(10395\,\bar{N}_2^6\bar{N}_1^{-13} - 17325\,\bar{N}_3\bar{N}_2^4\bar{N}_1^{-12} \\ &+ 6300\bar{N}_3^2\bar{N}_2^2\bar{N}_1^{-11} + 3150\bar{N}_4\bar{N}_2^3\bar{N}_1^{-11} - 280\bar{N}_3^3\bar{N}_1^{-10} \\ &- 1260\,\bar{N}_4\bar{N}_3\bar{N}_2\bar{N}_1^{-10} - 378\,\bar{N}_5\bar{N}_2^2\bar{N}_1^{-10} + 35\,\bar{N}_4^2\bar{N}_1^{-9} \\ &+ 40\,\bar{N}_5\bar{N}_3\bar{N}_1^{-9} + 28\,\bar{N}_6\bar{N}_2\bar{N}_1^{-9} - \bar{N}_7\bar{N}_1^{-8}) \end{aligned} \tag{5.4.11}$$

式中

$$\bar{N}_i \equiv g\mu_B F_i = g\mu_B\int_{-\infty}^{\infty} N(\varepsilon)\frac{\partial^i f(\varepsilon-\zeta_p)}{\partial\zeta_p^i}d\varepsilon \tag{5.4.12}$$

ζ_p为顺磁状态的化学势，$f(\varepsilon-\zeta_p)$为顺磁状态的费米分布函数。利用如下的费米积分展开式

$$\begin{aligned} -\int N(\varepsilon)\frac{\partial f(\varepsilon-\zeta_p)}{\partial\varepsilon}d\varepsilon = &N(\zeta_p) + 2\sum_{n=1}^{\infty} C_{2n}(k_BT)^{2n} \\ &\cdot\left(\frac{\partial^{2n}N(\varepsilon)}{\partial\varepsilon^{2n}}\right)_{\varepsilon=\zeta_p} \end{aligned} \tag{5.4.13}$$

其中

$$C_2 = \frac{\pi^2}{12},\quad C_4 = \frac{7\pi^4}{720},\quad C_6 = \frac{31\pi^6}{30240},\ \cdots \tag{5.4.14}$$

可将上面的系数a_i进一步表示为T^2的幂级数形式：

$$a_1 = \frac{2}{g^2\mu_B^2 N_0}\left\{1 + \frac{1}{6}(\pi k_B T)^2\left[\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 - \left(\frac{N_2}{N_0}\right)\right] + \cdots\right\} \tag{5.4.15}$$

$$a_3 = \frac{1}{3!}\left(\frac{g\mu_B}{2}\right)^2 a_1^3\left\{\left[3\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 - \left(\frac{N_2}{N_0}\right)\right] + \frac{1}{6}(\pi k_B T)^2\left[6\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^4 - 13\left(\frac{N_2 N_1^2}{N_0^3}\right) + \left(\frac{N_2}{N_0}\right)^2 + 7\left(\frac{N_3 N_1}{N_0^2}\right) - \frac{N_4}{N_0}\right] + \cdots\right\} \tag{5.4.16}$$

$$a_5 = \frac{1}{5!}\left(\frac{g\mu_B}{2}\right)^4 a_1^5\left\{105\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^4 - 105\frac{N_2 N_1^2}{N_0^3} + 10\left(\frac{N_2}{N_0}\right)^2 + 15\frac{N_3 N_1}{N_0^2} - \frac{N_4}{N_0}\right] + \cdots\right\} \tag{5.4.17}$$

$$a_7 = \frac{1}{7!}\left(\frac{g\mu_B}{2}\right)^6 a_1^7\left\{\left[10395\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^6 - 17325\frac{N_2 N_1^4}{N_0^5} + 6300\frac{N_2^2 N_1^2}{N_0^4} + 3150\frac{N_3 N_1^3}{N_0^4} - 280\frac{N_2^3}{N_0^3} - 1260\frac{N_3 N_2 N_1}{N_0^3} - 378\frac{N_4 N_1^2}{N_0^3} + 35\frac{N_2^3}{N_0^2} + 46\frac{N_4 N_2}{N_0^2} + 28\frac{N_5 N_1}{N_0^2} - \frac{N_6}{N_0}\right] + \cdots\right\} \tag{5.4.18}$$

其中

$$N_i = \left(\frac{\partial^i N(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^i}\right)_{\varepsilon=\zeta_0} \tag{5.4.19}$$

式中 $N(\varepsilon)$ 为电子态密度，ζ_0 为 0K 时的顺磁化学势 ζ_p。

将式(5.4.2)及式(5.4.7)代入式(5.4.1)可得

$$f = \frac{1}{2}[a_1 - \alpha(M)]M^2 + \frac{1}{4}a_3 M^4 + \frac{1}{6}a_5 M^6 + \cdots \tag{5.4.20}$$

于是由式(5.4.5)及式(5.4.20)得到

$$H + \alpha M = \Delta\zeta(g\mu_B)^{-1} = a_1 M + a_3 M^3 + a_5 M^5 + \cdots \tag{5.4.21}$$

它给出了在不同温度下磁化强度同磁场的关系。

上式中的分子场系数 α 可通过计算原子内的有效交换积分 I_{eff} 由下式给出

$$\alpha = I_{eff}/2\ \mu_B^2 N_A \qquad (5.4.22)$$

其中 N_A 为阿伏伽德罗常量。现将冈纳森 (O. Gunnarsson)[25]、安德森 (O. K. Andersen)[26]、贾纳克 (J. F. Janak)[27] 和麦克唐纳 (A. H. MacDonald)[28] 等人对 I_{eff} 的精确计算所得的 α 值列于表 5.1。为了比较起见，表中还列出了由拟合实验所得的 α 值。

表 5.1 α 的理论值及实验拟合值 (10^4 mol EMU^{-1})

金 属	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co(FCC)	Ni
α(理论)	1.08	—	1.10	1.18	—	1.44	1.52	1.56
α(实验)	—	0.82	0.36	2.7	—	1.00	1.45	0.94
金 属	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
α(理论)	—	—	0.92	0.92	—	0.92	1.00	1.05
α(实验)	—	0.63	0.21	$\simeq$0	—	—	0.79	0.72
金 属	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
α(理论)	—	—	—	—	—	—	—	0.98
α(实验)	—	0.88	$\simeq$0	3.06	1.79	—	—	0.69

二、磁化强度随温度的变化

根据巡游电子模型，磁化强度由于热激发而引起的变化主要有三种机制：(1)自旋波激发(主要在低温区起作用)；(2)斯托纳激发；(3)自旋涨落效应(主要在高温区起作用)。在这一方面尚未

建立起统一的理论．然而可以确信，在低温下把磁化强度随温度的变化视为自旋波激发和斯托纳激发所产生的变化之和；在高温下把磁化强度随温度的变化视为斯托纳激发和自旋涨落的联合效应乃不失为一种好的近似．

关于金属的低温自旋波理论后面还要详细讨论，其结果同局域矩一样可由布洛赫理论[29]给出

$$\Delta M_{sw} = -\frac{1}{2} C g \mu_B \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{3/2} = -a_{sw} T^{3/2} \qquad (5.4.23)$$

其中

$$C = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)\pi^{-3/2} \times \frac{1}{4} = 0.117 \qquad (5.4.24)$$

式中 ζ 为黎曼函数，$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$．如进一步考虑自旋波之间的相互作用，则 ΔM_{sw} 还应包括 T 的更高次幂．

关于斯托纳激发引起的磁化强度随温度的变化可由磁自由能导出．根据式(5.4.1)、式(5.4.2)有

$$f = \frac{1}{g\mu_B}\int_0^M \Delta\zeta(M,T)dM - \frac{1}{2}\alpha M^2 \qquad (5.4.25)$$

在此，姑且认为 α 是一常数．

利用费米积分展开式，可将 ζ_p 展为

$$\zeta_p = \zeta_0 - \frac{1}{6}(\pi k_B T)^2 \frac{N_1}{N_0} \qquad (5.4.26)$$

其中 ζ_0 为 0K 时的 ζ_p 值，$N_i = \left[\frac{\partial^i N(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^i}\right]_{\varepsilon=\zeta_0}$ 于是

$$\Delta\zeta(M_0,T) = \Delta\zeta(M_0,0) - \frac{1}{6}(\pi k_B T)^2\left(\frac{N'_+}{N_+} - \frac{N'_-}{N_-}\right) \qquad (5.4.27)$$

其中

$$N_\pm = N(\zeta^0_\pm)$$

是 0K 时两种自旋在费米面的态密度，而

$$N'_{\pm} = \frac{\partial N(\zeta^0_{\pm})}{\partial \zeta^0_{\pm}} \tag{5.4.28}$$

应用如下的关系

$$\frac{\partial M}{\partial T} = -\chi_v \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial M}\right) \tag{5.4.29}$$

可得

$$\Delta M_{st} = -\frac{1}{6}(g\mu_B)^{-1}\chi_v(\pi k_B)^2\left(\frac{N'_+}{N_+} - \frac{N'_-}{N_-}\right)T^2$$

$$= -a_{st}T^2 \tag{5.4.30}$$

其中 χ_v 为 0K 时的高场磁化率，可由下式给出

$$\chi_v = (g\mu_B)^2(N_+^{-1} + N_-^{-1} - g^2\mu_B^2\bar{\alpha})^{-1} \tag{5.4.31}$$

而

$$\bar{\alpha} = \alpha + M\left(\frac{\partial \alpha}{\partial M}\right) \tag{5.4.32}$$

由式(5.4.23)及式(5.4.30)得到在低温下磁化强度随温度的总变化为

$$\Delta M = -a_{SW}T^{3/2} - a_{st}T^2 \tag{5.4.33}$$

奥尔德雷德(A. T. Aldred)[30]等人曾在 5—295 K 的温区内测量了 Fe 的磁化强度随温度的变化，发现磁化强度随温度的变化几乎全部来自自旋波激发，并由此得到了与其他实验相符合的 D 值. 为什么 Fe 在低温下不存在斯托纳激发呢？因为 Fe 在低温下 M 值很大，因而 $\Delta\zeta$ 值也很大，这就使斯托纳激发变得很弱. 奥尔德雷德[31]还在 4—300 K 的温区内测量了 Ni 的磁化强度随温度的变化，实验结果同式(5.4.33)符合得很好. 虽然 Ni 被认为是一种强铁磁体，但在考虑了 4 s 带同 3 d 带的混合后，其主能带(自旋向上的能带)在费米面附近的态密度 $N(\varepsilon)$ 便不为零，因此它存在斯托纳激发.

在高温下，当 $T \sim T_c$ 时，自旋波激发不再是一种好模式，斯托纳激发逐渐成为自旋变化的主要形式，并且自旋涨落变得越来越重要. 暂不考虑自旋涨落的影响(这一问题留在后面讨论)，我

们仅单纯地应用斯托纳模型来分析一下磁化强度随温度的变化，这时可首先利用式(5.4.4)由已知的态密度求出不同 M，T 的费米能级 $\zeta_{\pm}$，然后再以 M 为参量进一步求出 $\Delta\zeta(g\mu_B M)^{-1}$ 随 T 变化的曲线，(图 5.6—图 5.8给出了对Ni，Fe和 Co 的计算结果)，最后由式(5.4.5)中的 $H=0$ 得

$$\Delta\zeta(g\mu_B M)^{-1}\equiv\alpha \tag{5.4.34}$$

于是由上式及表 5.1 所给的 α 值便可求出磁化强度随温度的变化. 这样所得的 M_0 (0K 时的 M) 是令人满意的，但所得的 T_c 偏高. 正如后面将要指出的，通过考虑自旋涨落可使 T_c 降低.

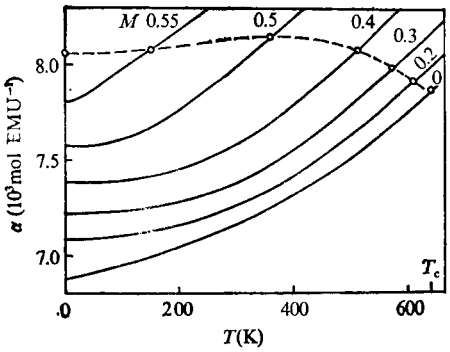


图 5.6 镍的 $\Delta\zeta(g\mu_B M)^{-1}=\alpha$ 随温度变化的计算结果，其中 ○ 为 $M(\mu_B$/原子)的实验观察值

还可以用另外一种方式来讨论上述问题，即首先测出磁化强度 M 随温度的变化，然后由图 5.6—图 5.8 所示的曲线族来确定不同温度下的 α 值，这样所得出的 α 值如图 5.6—图 5.8 中的虚线所示. 显然，这里所确定的 α 值是温度和磁

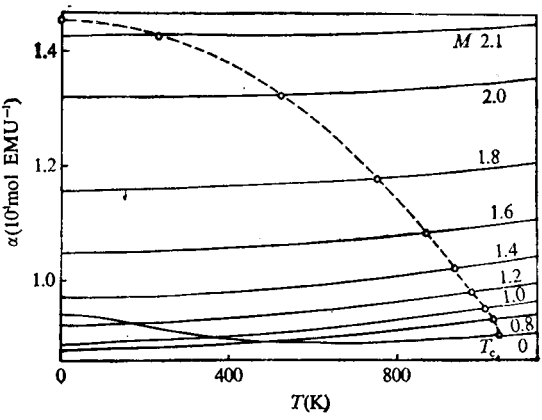


图 5.7 铁的 $\Delta\zeta(g\mu_B M)^{-1}=\alpha$ 随温度变化的计算结果，其中○为 $M(\mu_B$/原子) 的实验观察值

化强度的函数.

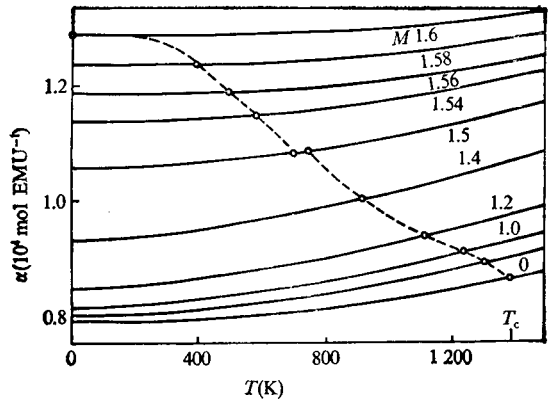


图 5.8 HCP 钴的 $\Delta\zeta(g\mu_B M)^{-1}=\alpha$ 随温度变化的计算结果. 其中 ○ 为 $M(\mu_B$/原子)的实验观察值(对于 HCP 钴和 FCC 钴)

三、比热的计算

铁磁金属的电子比热 c_E 应包括顺磁状态(即非磁状态)的电子比热 c_p 以及与自发磁化有关的电子比热 c_M，下面分别讨论.

1. 顺磁电子比热

对于非磁状态(即顺磁状态)的过渡金属来说，单电子激发似乎是一种相当好的模型. 不过,在低温下应考虑自旋波激发;在高温下应考虑自旋涨落效应. 高温下的电荷涨落虽然对系统的热力学性质也有影响，但由于库仑作用远大于热动能 k_BT，因而可以不予考虑.

对于非磁(或顺磁)状态的单电子激发，威尔逊[32]曾给出自由能的表达式:

$$f_p=-2k_BT\int_{-\infty}^{\infty}N(\varepsilon)\ln\left[1+\exp\left(\frac{\zeta_p-\varepsilon}{k_BT}\right)\right]d\varepsilon+N\zeta_p \tag{5.4.35}$$

其中 N 是单位体积内的电子总数，$N(\varepsilon)$ 是单位体积内一种自旋

的态密度，ζ_p 是顺磁状态的化学势，它们之间满足如下的关系

$$N = 2\int_{-\infty}^{\infty} N(\varepsilon) f(\varepsilon - \zeta_p) d\varepsilon \tag{5.4.36}$$

其中

$$f(\varepsilon - \zeta_p) = \frac{1}{\{\exp[(\varepsilon - \zeta_p)/k_B T] + 1\}}$$

由自由能 f_p 的表达式可求得电子的定容比热为

$$c_p = -T\left(\frac{\partial^2 f_p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{2}{T}\left(F_{1,2} - \frac{F_{1,1}^2}{F_{1,0}}\right) \tag{5.4.37}$$

其中

$$F_{i,j} = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^j N(\varepsilon) \frac{\partial^i f(\varepsilon - \zeta_p)}{\partial \zeta_p^i} d\varepsilon \tag{5.4.38}$$

利用如下的费米积分展开式

$$-\int N(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon - \zeta_p)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = N(\zeta_p) + 2\sum_{n=1}^{\infty} C_{2n}(k_B T)^{2n} \cdot \left(\frac{\partial^{2n} N(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^{2n}}\right)_{\varepsilon=\zeta_p} \tag{5.4.39}$$

其中

$$C_2 = \frac{\pi^2}{12},\quad C_4 = \frac{7\pi^4}{720},\quad C_6 = \frac{31\pi^6}{30240},\quad \cdots$$

在低温下，取到第二项，可得

$$c_p = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 T N_0 \left\{1 + \frac{1}{2}(\pi k_B T)^2 \left[\frac{7}{5}\left(\frac{N_2}{N_0}\right) - \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2\right]\right\} \tag{5.4.40}$$

其中

$$N_i = \left(\frac{\partial^i N(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^i}\right)_{\varepsilon=\zeta_0} \tag{5.4.41}$$

式中 ζ_0 为 0K 时的 ζ_p 值. 由式(5.4.40)可见，随着温度的增加，比热系数 $\gamma(T) = c_E/T$ 可能增加也可能减少，这取决于

$$C_2 = \frac{7}{5}\frac{N_2}{N_0} - \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 \tag{5.4.42}$$

的符号。如果某种金属的 ζ_0 面位于 $N(\varepsilon)$ 曲线的极小值附近，由

$$\gamma_0 = \left.\frac{c_p}{T}\right|_{T=0} = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 N(\varepsilon_F) \tag{5.4.43}$$

可知，γ_0 值较小，而由式(5.4.40)可知，C_2 为正值。因此随着温度的升高，$\gamma(T)$ 增加，这种金属称为正群金属。反之，如果某种金属的 ζ_0 面位于 $N(\varepsilon)$ 曲线的极大值附近，则 γ_0 较大，C_2 为负值。因之，随着温度的升高，$\gamma(T)$ 减小，这种金属称为负群金属。图 5.9 给出了按照式(5.4.37)对各种金属的计算结果[33]，式中所用的 $N(\varepsilon)$ 是应用局域自旋密度近似（LSDA）方法计算得到的。

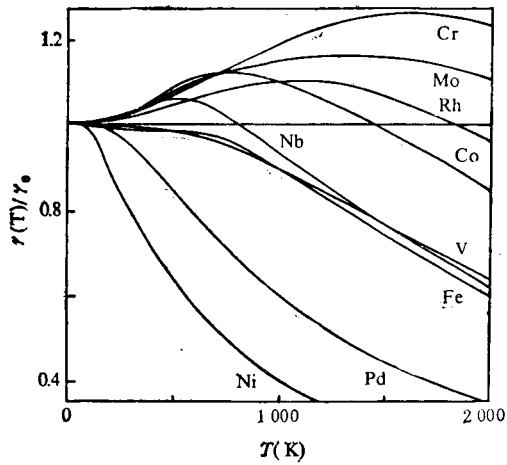


图 5.9 关于 $\gamma(T)/\gamma_0$ 随温度变化的计算结果。其中 $N(\varepsilon)$ 是由 LSDA 方法得到的

对于金属来说，除了考虑电子比热以外，还应考虑格点振动以及电子-声子互作用对比热的贡献，即有

$$c_v = c_p + c_D + c_{e-p} \tag{5.4.44}$$

其中 c_D 为格点振动比热，在低温下可由德拜公式给出

$$c_D = 233.8\,Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{5.4.45}$$

式中 θ_D 为德拜温度，可通过测量 c_v/T 曲线确定.

c_{e-p} 为电子-声子互作用所贡献的比热. 对此，格里姆瓦尔(G. Grimvall)[34] 曾用格点振动的爱因斯坦模型进行过计算并把它作为电子比热的增强因子 $(1+\lambda)$. 纳普 (G. S. Knapp) 等人[35]的计算结果见表 5.2.

表 5.2 几种金属电子比热的增强因子 $(1+\lambda)$

金 属	Pd	Pt	Y	Sc	V
$(1+\lambda)$	1.7	1.6	1.3	1.3	2.0

以上关于非磁金属电子比热的计算与实验结果是大体符合的.

2. 磁比热

对于铁磁性过渡金属来说，除了顺磁(非磁)电子比热外，还应包括与自发磁化有关的比热. 由斯托纳激发的自由能

$$f = \frac{1}{g\mu_B}\int_0^M \Delta\zeta(M,T)dM + E_{ex}$$

容易得到与自发磁化有关的比热为

$$c_M = -T\int_0^M \frac{\partial^2\Delta\zeta}{\partial T^2}\frac{dM}{g\mu_B} - \frac{T}{g\mu_B}\frac{\partial\Delta\zeta}{\partial T}\frac{dM}{dT} - T\frac{d}{dT}\left(\frac{\partial E_{ex}}{\partial T}\right) \tag{5.4.46}$$

由此可得铁磁金属的总电子比热为

$$c_E = c_p + c_M$$

其中 c_p 和 c_M 分别由式(5.4.37)及式 (5.4.46) 给出. 由于在低温下近似有

$$c_p = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 T N_0 \tag{5.4.47}$$

$$c_M = \frac{1}{3}\pi^2 k_B^2 T(N_+ + N_- - 2N_0) \tag{5.4.48}$$

于是得低温电子比热为

$$c_E = c_p + c_M = \frac{1}{3}(\pi k_B)^2 T(N_+ + N_-) \tag{5.4.49}$$

在高温下，当 $T \lesssim T_c$ 时，由式(5.4.20)、式(5.4.21)可以推出

$$f = \frac{1}{2} M^2/\chi_S \tag{5.4.50}$$

其中

$$\chi_S = \chi_S(T,H)|_{H\to 0} = (a_1 - \alpha)^{-1} \tag{5.4.51}$$

由此可得

$$c_M = -\frac{1}{2} T_c \left[\left(\frac{dM^2}{dT}\right)\left(\frac{d\chi_S^{-1}}{dT}\right)\right]_{T\to T_c} \tag{5.4.52}$$

而当 $T \geqslant T_c$ 时，$f = 0$，因而 $c_M = 0$。可见当 $T = T_c$ 时，c_M 有一突变，其值为

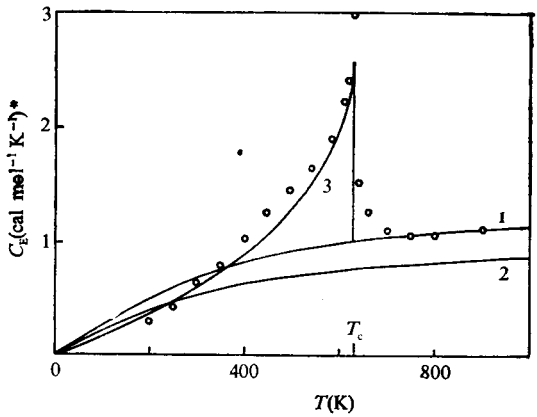


图 5.10　镍的电子比热 c_E 随温度的变化[24]
曲线 1 和 2 是对顺磁状态的计算结果，曲线 3 是对铁磁状态的计算结果；○是实验结果
* 1cal = 4.1868J

$$\Delta c = -\frac{1}{2} T_c \left[\left(\frac{dM^2}{dT}\right)\left(\frac{d\chi_S^{-1}}{dT}\right)\right]_{T=T_c} \tag{5.4.53}$$

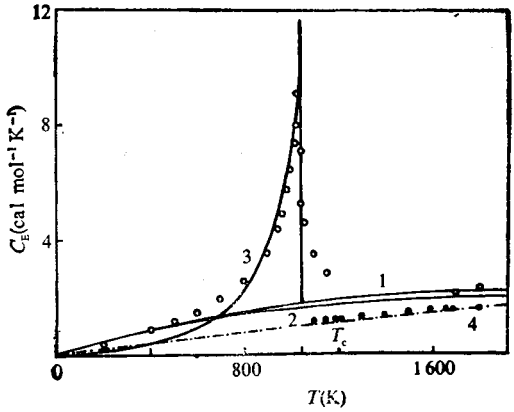


图 5.11　铁的电子比热 c_E 随温度的变化[224]
曲线 1 和 2 是对顺磁状态的计算结果，曲线 3 是对铁磁状态的计算结果，曲线 4 是面心立方铁的计算结果，○是实验结果

根据式(5.4.47)对 N_i 和 Fe 所计算的电子比热分别由图 5.10 和图 5.11 示出，其中不同温度下的 M 值取自实验结果，$\Delta\zeta(M,T)$ 则由图 5.6 和图 5.7 给出。为了便于比较，图中还引证了关于 c_p 随 T 变化的计算结果以及 c_E 随 T 变化的实验结果。由图可见，对于 N_i 和 Fe，在高温顺磁状态下，$c_E = c_p$，并且与实验结果符合得很好，只是当 T 略高于 T_c 时计算结果与实验符合较差，这是由于斯托纳模型未能考虑短程序所造成的。

四、高场磁化率的计算

过渡金属的高场磁化率 χ_{hf} 应包括高场自旋磁化率 χ_{hf_s} 和轨道磁化率 χ_{orb}，下面分别讨论。

1. 高场自旋磁化率

铁磁金属的高场自旋磁化率可由式(5.4.5)及式(5.4.6)导出

$$\chi_{hf_s} = \left[(g\mu_B)^{-1}\left(\frac{\partial\Delta\zeta(M)}{\partial M}\right)_{T,H} - \bar{a}\right]^{-1} \qquad (5.4.54)$$

其中

$$\bar{\alpha} = \alpha + M\frac{\partial \alpha}{\partial M} \tag{5.4.55}$$

在 $T = 0\mathrm{K}$, $H = 0$ 的情况下,式(5.4.54)可简化为

$$\chi^0_{\mathrm{hfs}} = g^2\mu_B^2[N_+^{-1} + N_-^{-1} - g^2\mu_B^2\bar{\alpha}_0]^{-1} \tag{5.4.56}$$

其中

$$\bar{\alpha}_0 = \alpha|_{M=M_0}$$

当 α 为常数时,式(5.4.56)便是沃尔法斯 (E. P. Wohlfarth)[36]和格尔斯道夫 (R. Gersdoff)[37] 曾经给出的结果.

当 $T = 0\mathrm{K}$, H 很低时, χ_{hfs} 对于磁场的依赖关系经志水 (M. Shimizu) 和山田 (H. Yamada)[38] 计算得到

$$\chi_{\mathrm{hfs}} = \chi^0_{\mathrm{hfs}}\left\{1 + H(\chi^0_{\mathrm{hfs}})^2\left[(g\mu_B)^{-3}\left(\frac{N'_+}{N_+^3} - \frac{N'_-}{N_-^3}\right) - \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial M}\right)_{M=M_0}\right]\right\} \tag{5.4.57}$$

当 $H \approx 0$, T 很低时, χ_{hfs} 对于温度的依赖关系也已由志水和山田[38]给出

$$\chi_{\mathrm{hfs}} = \chi^0_{\mathrm{hfs}}\left\{1 - \frac{1}{6}(\pi k_B T/g\mu_B)^2\left[\frac{\left(\frac{N'_+}{N_+}\right)^2 - \frac{N''_+}{N_+}}{N_+} + \frac{\left(\frac{N'_-}{N_-}\right)^2 - \frac{N''_-}{N_-}}{N_-} - \chi^0_{\mathrm{hfs}}(g\mu_B)^{-2}\left(\frac{N'_+}{N_+} - \frac{N'_-}{N_-}\right)\cdot\left(\frac{N'_+}{N_+^3} - \frac{N'_-}{N_-^3} + g^3\mu_B^3\left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial M}\right)_{M=M_0}\right)\right]\right\} \tag{5.4.58}$$

其中

$$N''_\pm = \frac{\partial^2 N(\zeta^0_\pm)}{\partial \zeta^{0^2}_\pm}$$

除了上述斯托纳激发所造成的高场自旋磁化率以外,在有限温度下,当存在外磁场时,由于自旋波激发受外磁场的抑制还会产生由自旋波激发所导致的磁化率 χ_{sw}, 根据霍耳斯坦-普利马科

夫的理论以及志水和山田[38]的计算

$$\chi_{SW} = (g\mu_B/2\pi)^2(k_BT/D^3)^{1/2}F(H) \tag{5.4.59}$$

其中

$$F(H) = \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}\exp[x + (g\mu_BH/k_BT)]}{[\exp(x + g\mu_BH/k_BT) - 1]^2}\,dx \tag{5.4.60}$$

由式(5.4.59)及式(5.4.60)可知，$\chi_{SW}D^{3/2}$ 仅仅是 T 和 H 的函数，与具体的材料无关．这一点已为实验所证实．

当 $\mu_BH \ll k_BT$ 时，χ_{SW} 可近似表示为

$$\chi_{SW} \approx (g\mu_B/3\pi)k_BTD^{-3/2}(g\mu_B/H)^{\frac{1}{2}} \tag{5.4.61}$$

山田等人[39]曾对 Fe 和 Ni 的 χ_{hf} 进行过具体计算，其结果列于表 5.3 中．

2. 轨道磁化率

巡游电子除表现出自旋磁化率外，还表现出轨道磁化率．关于布洛赫电子的轨道磁化率，赫本 (J. E. Hebborn) 等人[40]曾提出一个相当普遍的公式．而在这之前，久保 (R. Kubo) 和小端 (Y. Obata)[41] 给出过一个近似表达式，按这一近似表达式的计算结果，布洛赫电子的轨道磁化率是非常重要的，有时甚至超过自旋磁化率．近期，赫本 (J. E. Hebborn) 和马奇(N. H. March)[42]给普遍轨道磁化率一个简单表达式

$$\chi_{orb}(q) = (8\mu_B^2\hbar^2/\Omega me^4)\frac{4}{q^2}\sum_{\lambda,\mu}\int \frac{\left|\langle k+q;\mu|e^{iqy}\dfrac{\partial}{\partial x}|k;\lambda\rangle\right|^2}{\varepsilon_\mu(k+q) - \varepsilon_\lambda(k)}$$

$$\cdot f[\varepsilon_\lambda(k)]\{1 - f[\varepsilon_\mu(k+q)]\}$$

$$\cdot dk - (8\mu_B^2\hbar^2/\Omega me^4)q^{-2}\sum_\lambda \int f[\varepsilon_\lambda(k)]dk \tag{5.4.62}$$

其中 Ω 为第一布里渊区的体积，$|k, \lambda\rangle$ 是能量为 $\varepsilon_\lambda(k)$ 的电子波函数，式中对 k 的积分是在第一布里渊区进行的．将上式外推到 $q = 0$ 便可得到包括中心电子抗磁磁化率在内的轨道磁化率 χ_{orb}．对 Fe 和 Ni 计算的 χ_{orb} 列于表 5.3．为了比较起见，表

中还列出了关于高场磁化率的实验值. 由表可见，χ_{hf} 的计算值要比实验值小.

表 5.3 χ_{hfs},χ_{orb} 的计算值同 χ_{hf} 实验值的比较[24]

金 属	$\chi_{hfs}(10^{-4}\text{EMU/mol})$	$\chi_{orb}(10^{-4}\text{EMU/mol})$	$\chi_{hf}^{exp}(10^{-4}\text{EMU/mol})$
Fe	0.37	1.01	2.31 3.06 2.66
Ni	0.26	0.27	1.29 1.13 1.13—1.18 1.10

五、磁相变

铁磁金属的磁相变条件可根据斯托纳激发的自由能导出. 根据式(5.4.20)

$$f = \frac{1}{2}[a_1 - \alpha(M)]M^2 + \frac{1}{4}a_3M^4 + \frac{1}{6}a_5M^6 + \cdots \tag{5.4.63}$$

其中 $a_1,a_3,a_5,\cdots$分别由式(5.4.15)—式(5.4.17)给出，不难看出，只要 $a_3 > 0$，出现铁磁性的充分条件便是

$$a_1 = \chi_0(T)^{-1} < \alpha \tag{5.4.64}$$

这就是著名的斯托纳条件. 其中 $\chi_0(T)$ 为 $\alpha = 0$ 时的磁化率.对应于这种情况，磁自由能 f 随 M 的变化如图 5.12 的曲线 6 所示.

由式(5.4.63)可以看出，当 $\chi_0(T)^{-1} > \alpha$ 时(已知 $a_3 > 0$)，顺磁状态是稳定的. 因而，由顺磁性到铁磁性的转变温度应由下式决定

$$\chi_0(T_c)^{-1} = \alpha \tag{5.4.65}$$

由式(5.4.65)可知，如果 $\chi_0(T)$ 随温度的变化出现一个极大值，就会出现两个相变温度，前一个由顺磁状态转变为铁磁状态；后一个

由铁磁状态转变为顺磁状态。这种双重居里点现象已由热纳(D. Gignoux)等人[43]在 Y_2Ni_7 中观察到了。当然，如果 $\chi_0(T)$ 随温度的变化表现为更复杂的形式，还会有更多的相变点。

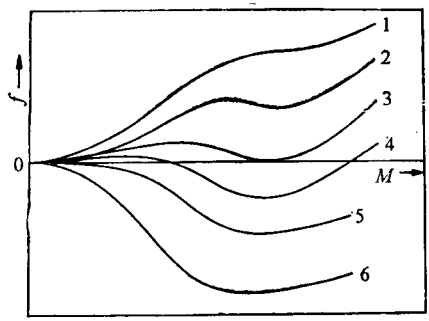


图 5.12 自由能 f 同磁化强度 M 之间关系示意图

由式(5.4.63)还可以看出，如果 $a_3<0$，那么即使式(5.4.64)得不到满足，当 M 足够大时，f 依然可为负值，致使铁磁性相成为稳定状态，这对应于图 5.12 中的曲线 4。在这种情况下，通过改变温度，或改变体积，或改变压力，或改变每个原子中与磁性有关的电子数目，或改变 0K 下费米能级的高度，或改变分子场系数 α，都可以使自发磁化在某一温度下不连续地消失，从而产生一级相变过程。

考虑到在热力学平衡状态(即 f 为极小值的状态)下

$$H=\partial f/\partial M=\Delta\zeta(g\mu_B)^{-1}-\alpha M \tag{5.4.66}$$

注意到式(5.4.7)后，上式可表示为

$$H+\alpha M=\Delta\zeta(g\mu_B)^{-1}\equiv a_1M+a_3M^3+a_5M^5+\cdots \tag{5.4.67}$$

当 $H=0$ 时，将式(5.4.67)与式(5.4.63)相比较，可知在铁磁状态下

$$f_m<0 \tag{5.4.68}$$

这是巡游电子出现铁磁性的必要条件，其中 f_m 为自由能的极小值或最小值。如果在 f 的表达式中我们略去 M^6 以上的项并假定 $a_3<0$，$a_5>0$。那么即使 $(a_1-\alpha)>0$，铁磁相仍然是稳定的。在这种情况下，式(5.4.68)变为

$$a_1-\frac{3}{16}a_3^2a_5^{-1}<\alpha \tag{5.4.69}$$

此即 $a_3<0$ 时出现铁磁性的条件。当然，如果 $a_3>0$，出现铁

磁性的条件仍为式(5.4.64)所示。

另外，由式(5.4.68)还可看出，其一级相变温度 T_c' 由下式决定

$$f_m(T_c') = 0 \tag{5.4.70}$$

显然，T_c' 不仅与分子场系数 α 有关，还与态密度 $N(\varepsilon)$ 的形状有关。当存在外磁场时，T_c' 还与外磁场 H 的大小有关。如将 f 表达式中的系数 a_1, a_3, a_5 仅取到 T^2 项，可得

$$T_c'(H)^2 - T_c'(0)^2 \propto H \tag{5.4.71}$$

麦金农（J. B. Mckinnon 等人[44]在 Fe-Rh 合金中观察到了这类现象。不过，他们当时所观察到的不是顺磁性与铁磁性之间的相变而是铁磁性与反铁磁性之间的相变。

许多铁磁合金所发生的一级相变过程，如 MnAs，MnBi，Mn_3Ge_2，稀土-钴化合物以及因瓦合金中的一级磁相变过程都可以用上述理论加以解释。

此外，当存在外磁场时，磁自由能应为

$$f = \frac{1}{2}[a_1 - \alpha(M)]M^2 + \frac{1}{4}a_3M^4 + \frac{1}{6}a_5M^6 - MH \tag{5.4.72}$$

可见，通过施加外磁场也可将 0 K 下的顺磁状态转变为铁磁状态。这种相变称为变磁性相变，是沃尔法斯等人[45]首先研究的。他们计算的 Pd，YCo_2，$TiBe_2$ 的变磁性相变临界场 H_c 分别为 1100 kOe，170 kOe，58 kOe。实验表明，这一计算值明显偏低。

六、自旋涨落效应

如上所述，巡游电子模型在解释过渡金属的磁性时有几个问题没有得到解决。其中一个主要问题是计算所得的居里点太高并且得不出高温下的居里-外斯定律。这个问题的解决有待于引进自旋涨落效应。在 § 5.6 节中我们将详细介绍守谷等人对自旋涨落所作的重要计算。在此，我们仅以顺磁状态下的自旋涨落为例作一唯象说明。

自旋涨落所描写的是自旋的短程序过程。因此，它对于斯托纳的单体激发模型是一个重要的补充。考虑到自旋涨落后，磁化强度成为位置的函数，可表示为

$$M_i(\boldsymbol{r}) = M_i + m_i(\boldsymbol{r}) = M_i + \sum_q m_{iq} e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{5.4.73}$$

其中 $M_i(\boldsymbol{r})$ 为磁化强度在某一方向 $(i = x, y, z)$ 的分量，M_i为磁化强度在该方向的平均值，m_{iq} 为自旋涨落部分，q 为自旋涨落波矢。这时，磁自由能应为

$$f = \frac{1}{V}\int\left\{\frac{1}{2}(a_1 - \alpha)M(\boldsymbol{r})^2 + \frac{1}{4}a_3 M(\boldsymbol{r})^4 + \frac{1}{6}a_5 M(\boldsymbol{r})^6 + \frac{1}{8}a_7 M(\boldsymbol{r})^8 + \cdots + \frac{1}{2}A|\nabla M(\boldsymbol{r})|^2 + \cdots\right\} d^3\boldsymbol{r} \tag{5.4.74}$$

其中V是体积，$\frac{1}{2}A|\nabla M(\boldsymbol{r})|^2$ 是自旋涨落所产生的交换能增量，$a_1, a_3, a_5, \cdots$ 是温度的函数，由式(5.4.15)—式(5.4.18)给出。为简单计，这里仅讨论 $A > 0$ 的情况。如 $A < 0$，则需考虑 $|\nabla M(\boldsymbol{r})|$ 的更高次项。

为了计算 f 的平均值，引用高斯统计[46]

$$\langle x\rangle_\varphi = \int \prod_{i,q} d\bar{m}_{i,q}\, x e^{-\varphi} Z_\varphi^{-1} \tag{5.4.75}$$

其中

$$\varphi = \frac{1}{2\beta}\sum_{i\,q}\frac{m_{i,q}\cdot m_{i,-q}}{\langle m_{i,q} m_{i,-q}\rangle} \tag{5.4.76}$$

$$\bar{m}_{i,q} = \frac{V}{\mu_B} m_{i,q} \tag{5.4.77}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

注意到如下的费曼不等式

$$e^{-\beta f} = \int \prod_{i,q} d\bar{m}_{i,q} e^{-\beta f} = \int \prod_{i,q} d\bar{m}_{i,q} e^{-\beta(f-\varphi)}$$

$$\cdot e^{-\beta\varphi} = \langle e^{-\beta(f-\varphi)}\rangle_\varphi > e^{-\beta\langle f-\varphi\rangle_\varphi} Z_\varphi \tag{5.4.78}$$

将上式中的不等式取为等式，然后取对数得

$$\bar{f} = \langle f-\varphi\rangle_\varphi - k_B T \ln Z_\varphi$$

$$= \langle f\rangle_\varphi - \frac{1}{2} k_B T \sum_{i,q} \{\ln[2\pi\langle m_{i,q} m_{i,-q}\rangle] + 1\} \tag{5.4.79}$$

假定磁化沿 z 轴方向，即 $M_z = M$，$M_x = M_y = 0$，并定义

$$\xi_{i,q}^2 = \langle m_{x,q} m_{x,-q}\rangle \tag{5.4.80a}$$

$$\xi_{i,q}^2 = \langle m_{x,q} m_{x,-q}\rangle = \langle m_{y,q} m_{y,-q}\rangle \tag{5.4.80b}$$

分别为纵向和横向磁化强度涨落的均方值，代入上式有

$$\bar{f} = -\frac{1}{2} k_B T \sum_q \{\ln(2\pi V^2 \mu_B^{-2} \xi_{l,q}^2) + 2\ln(2\pi V^2 \mu_B^{-2} \xi_{t,q}^2)$$

$$+ 3\} + V\left[\frac{1}{2} A \sum_q q^2(\xi_{l,q}^2 + 2\xi_{t,q}^2) + \frac{1}{2}(a_1 - \alpha)\right.$$

$$\cdot(\xi_l^2 + 2\xi_t^2) + \frac{1}{4} a_3(3\xi_l^4 + 4\xi_l^2\xi_t^2 + 8\xi_t^4)$$

$$+ \frac{1}{2} a_5(5\xi_l^6 + 6\xi_l^4\xi_t^2 + 8\xi_l^3\xi_t^4 + 16\xi_t^6)$$

$$+ \frac{1}{2}\{a_1 - \alpha + a_3(3\xi_l^2 + 2\xi_t^2) + a_5(15\xi_l^4$$

$$+ 12\xi_l^2\xi_t^2 + 8\xi_t^4)\} M^2 + \frac{1}{4}\{a_3 + 2a_5(5\xi_l^2$$

$$\left. + 2\xi_t^2)\right\} M^4 + \frac{1}{6} a_5 M^6 \tag{5.4.81}$$

其中

$$\xi_l^2 = \sum_q \xi_{l,q}^2 \tag{5.4.82a}$$

$$\xi_t^2 = \sum_q \xi_{t,q}^2 \tag{5.4.82b}$$

由热力学平衡条件

$$H = \frac{\partial \bar{f}}{\partial M} \tag{5.4.83}$$

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi_{l,q}^2} = \frac{\partial \bar{f}}{\partial \xi_{t,q}^2} = 0 \tag{5.4.84}$$

不难得到

$$H/M = \bar{a}_1 - \alpha + \bar{a}_3 M^2 + \bar{a}_5 M^4 \tag{5.4.85}$$

$$\xi_{l,q}^2 = k_B T/(\chi_l^{-1} + Aq^2) \tag{5.4.86}$$

$$\xi_{t,q}^2 = k_B T/(\chi_t^{-1} + Aq^2) \tag{5.4.87}$$

其中

$$\bar{a}_1 = a_1 + a_3(3\xi_l^2 + 2\xi_t^2) + a_5(15\xi_l^4 + 12\xi_l^2\xi_t^2 + 8\xi_t^4) + \cdots \tag{5.4.88}$$

$$\bar{a}_3 = a_3 + 2a_5(5\xi_l^2 + 2\xi_t^2) + \cdots \tag{5.4.89}$$

$$\bar{a}_5 = a_5 + \cdots \tag{5.4.90}$$

$$\chi_l^{-1} = \bar{a}_1 - \alpha + 3\bar{a}_3 M^2 + 5\bar{a}_5 M^4 + \cdots \tag{5.4.91}$$

$$\chi_t^{-1} = a_1 - \alpha + a_3(\xi_l^2 + 4\xi_t^2) + a_5(3\xi_l^4 + 8\xi_l^2\xi_t^2 + 24\xi_t^4) + \{a_3 + 2a_5(3\xi_l^2 + 4\xi_t^2)\}M^2 + a_5 M^4 \tag{5.4.92}$$

由式(5.4.86)、式(5.4.87)可分别求得 ($\chi_l > 0$, $\chi_t > 0$):

$$\xi_l^2 = \sum_q \xi_{l,q}^2 = \frac{1}{2\pi^2} k_B T q_m A^{-1}\{1 - (q_m^2 A\chi_l)^{-\frac{1}{2}} \cdot \tan^{-1}[q_m(A\chi_l)^{\frac{1}{2}}]\} \tag{5.4.93}$$

$$\xi_t^2 = \sum_q \xi_{t,q}^2 = \frac{1}{2\pi^2} k_B T q_m A^{-1}\{1 - (q_m^2 A\chi_t)^{-\frac{1}{2}} \cdot \tan^{-1}[q_m(A\chi_t)^{\frac{1}{2}}]\} \tag{5.4.94}$$

其中 q_m 为截止波矢. 由式(5.4.85)、式(5.4.91)—式(5.4.94)可自洽地解出 ξ_l^2, ξ_t^2, M 随 T 变化的关系，下面分两种情况介绍.

(1) 顺磁性过渡金属

对于顺磁性过渡金属，$M = 0$，$\xi_l^2 = \xi_t^2 = \frac{1}{3}\xi^2$，$\chi_l = \chi_t$，由此可以得到

$$\chi^{-1} = \bar{a}_1 - \alpha = a_1 - \alpha + \frac{5}{3}a_3\xi^2 + \frac{35}{9}a_5\xi^4 + \cdots \tag{5.4.95}$$

$$\xi^2 = \frac{3}{2\pi^2} k_B T q_m A^{-1}\{1 - (q_m^2 A\chi)^{-\frac{1}{2}} \tan^{-1}[q_m (A\chi)^{\frac{1}{2}}]\}$$

(5.4.96)

将式(5.4.95)与式(5.4.96)联立可求出 $1/\chi$ 及 ξ^2 随 T 变化的关系，计算结果与实验符合得很好。

(2) 铁磁性过渡金属

在低温下，自旋涨落影响不大。因此，只讨论居里点附近及居里点以上的情况。

首先，由 $1/\chi = 0$ 可确定居里点 T_c。这时，由式(5.4.91)或式(5.4.92)得到

$$\chi(T_c)^{-1} = \bar{a}_1 - \alpha = a_1(T_c) - \alpha + \frac{5}{3} a_3 \xi_c^2 + \frac{35}{9} a_5 \xi^4 + \cdots = 0 \tag{5.4.97}$$

其中

$$\xi_c^2 = 3 k_B T_c q_m / 2\pi^2 A$$

$$a_1(T_c) = 1/\chi_0(T_c)$$

与式(5.4.65)相比，由于考虑了自旋涨落，使所得的居里点不同于斯托纳模型所得的结果。当 $a_3 > 0$ 时，所得的居里点变低。

其次，我们讨论一下 $T > T_c$ 的情况。这时，$M = 0$，$\xi_l^2 = \xi_t^2 = \frac{1}{3}\xi^2$，$\chi_l = \chi_t$。由此我们得到

$$\chi^{-1} = \bar{a}_1 - \alpha = a_1 - \alpha + \frac{5}{3} a_3 \xi^2 + \frac{35}{9} a_5 \xi^4 + \cdots \tag{5.4.98}$$

$$\xi^2 = \frac{3}{2\pi^2} k_B T q_m A^{-1}\{1 - (q_m^2 A\chi)^{-\frac{1}{2}} \cdot \tan^{-1}[q_m (A\chi)^{\frac{1}{2}}]\}$$

(5.4.99)

其中 q_m 是截止波矢，它是由于在 f 表达式中只考虑了 $|\nabla M|$ 的最低次幂所产生的一个可调参数，其值可通过拟合高温时 $1/\chi$ 的实验曲线得到。对于 Fe，通过拟合 1800 K 时 $1/\chi$ 的实验曲线，

得 $q_m = \pi(1.8\,a)^{-1}$. 对于 Ni，通过拟合 1600 K 时 $1/\chi$ 的实验曲线，得 $q_m = \pi(1.55\,a)^{-1}$，其中 a 为晶格常数. 应用这里所给的 q_m 值，莫鲁齐 (Moruzzi) 等人所给的态密度 $N(\varepsilon)$、卡拉威 (J. Callaway) 所给的分子场系数 α 以及洛德 (R. D. Lowde) 所给的劲度系数 A，可由式(5.4.98)及式(5.4.99)计算出 $1/\chi$ 随温度的变化. 对于 Ni 和 Fe 的计算结果如图 5.13、图 5.14 所示. 图中的虚线是中川 (Y. Nakagawa)[47] 的实验结果. 由图可见，在高温区理论与实验符合较好. 随着温度靠近居里点，发生明显差异. 将曲线 1 外推所得的居里点，对 Ni 为 210 K，对 Fe 为 570K，都远低于实验值. 产生这一误差的原因来自高斯统计本身. 因为高斯统计不适用于居里点附近的情况.

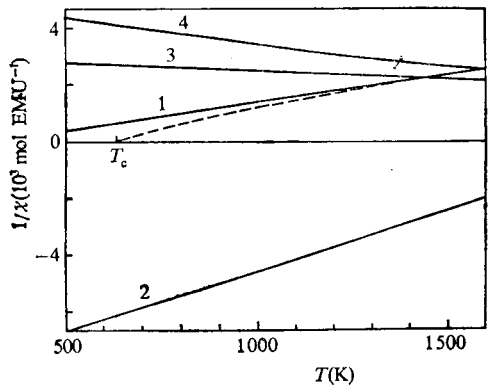


图 5.13　镍的 $1/\chi$ (曲线 1)、a_1-α (曲线 2)、$\Delta\alpha_1 = \frac{5}{3}a_3\xi^2$ (曲线 3)、$\Delta\alpha_2 = \frac{35}{9}a_5\xi^4$ (曲线 4) 随温度变化的计算结果及 $1/\chi$ 随温度变化的实验结果(虚线)

当温度远高于居里点时 ($T \gg T_c$)，ξ^2 变为一个常数，因而自旋涨落对 $1/\chi$ 的全部贡献变为一个常数. 由于 $(a_1 - \alpha)$ 近似为 T 的线性函数(图 5.13 及图 5.14 中的曲线 2)，因而可以得到

$$\chi^{-1} \propto (T - T_c) \tag{5.4.100}$$

这就是著名的居里-外斯定律.

另外，由式(5.4.81)还可以看出，即使一些金属和合金不满足斯托纳铁磁性条件，但自旋涨落仍可使其具有铁磁性，Fe_3Ni 便是这方面的一个例子．遗憾的是，Fe_3Ni 在低温下有一马氏体转变，因而无法观察到这一现象． 这种因自旋涨落而产生的铁磁性当受外磁场作用时，由于磁场对自旋涨落的抑制作用又会变成顺磁性．从这里可以看出自旋涨落对材料磁性的重要影响．

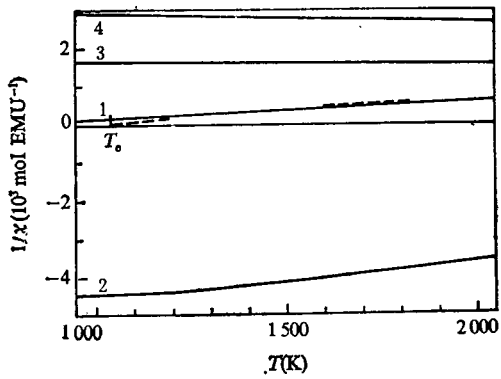


图 5.14　铁的 $1/\chi$（曲线 1）、$a_1-\alpha$（曲线 2）、$\Delta\alpha_1=\frac{5}{3}a_3\xi^2$（曲线 3）、$\Delta\alpha_2=\frac{35}{9}a_5\xi^4$（曲线 4）随温度变化的计算结果及 $1/\chi$ 随温度变化的实验结果(虚线)

§5.5　金属中的自旋波理论[48,49,50]——无规相近似中的集体激发

如前所述，斯托纳理论由于无法导出低温自旋波谱、因而得不出磁化强度随温度变化的 $T^{3/2}$ 定律而长期受到抨击．这个问题是赫林（C. Herring）和基特尔[12]通过考虑热激发电子与费米球内空穴之间的相互作用首先解决的．他们用场论方法在证明了自旋波理论勿需任何特殊假设、对铁磁物质普遍有效后指出，在铁磁金属中除了存在斯托纳激发之外，还存在自旋波激发．因此，铁磁金

属中磁化强度随温度的变化应同时包含 T^2 和 $T^{3/2}$ 两种形式.

问题是,建立在对赫伯德模型作哈特利-福克(H-F)近似基础上的斯托纳理论对热激发电子和费米球内形成的空穴采用单粒子近似,即认为它们分别独立地在平均势场中运动. 这样就忽略了自旋的集体激发,因而无法导出自旋波效应. 为了求出金属中的自旋波,对赫伯德模型的处理必须超出 H-F 近似,进一步考虑激发态电子和费米球内空穴之间的相互作用. 下面我们用动态平均场近似或叫做无规相近似 (Radom Phase Approximation, 简称 RPA) 来处理这一问题.

1. 自旋密度算符

在作上述计算之前,先引入自旋密度算符. N 电子系统的自旋密度算符定义为

$$\hat{S}(\boldsymbol{r}) = \sum_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i)\frac{1}{2}\hat{\sigma} \tag{5.5.1}$$

其中 $\boldsymbol{r}_i$ 为第 i 个电子的坐标; $\hat{\sigma}$ 为自旋算符,可用泡利矩阵表示为

$$\hat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \hat{\sigma}^+ = \begin{bmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{\sigma}^- = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{bmatrix} \tag{5.5.2}$$

利用 δ 函数的如下表达形式

$$\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i) = \frac{1}{N}\sum_q e^{-i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)} \tag{5.5.3}$$

可得

$$\hat{S}(\boldsymbol{r}) = \sum_q \hat{S}(\boldsymbol{q})e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{5.5.4}$$

其中

$$\hat{S}(q) = \frac{1}{N}\sum_i \left(\frac{1}{2}\hat{\sigma}\right)e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{5.5.5}$$

为自旋密度算符的傅里叶分量. 为将 $\hat{S}(q)$ 表示为二次量子的形式,引入态矢量

$$\left.\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{r}_i)&=\frac{1}{V}\sum_{k\mu}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}C_{k\mu}\chi_\mu\\ \Psi^\dagger(\boldsymbol{r}_i)&=\frac{1}{V}\sum_{k\mu}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}C^\dagger_{k\mu}\chi_\mu\end{aligned}\right\}\tag{5.5.6}$$

其中 χ_μ 为电子的自旋函数，μ 代表自旋取向，V 是系统的体积. 利用式(5.5.6),将 $\hat{S}(\boldsymbol{q})$ 表示为二次量子化形式

$$\begin{aligned}\hat{S}(\boldsymbol{q})&=\frac{1}{N}\sum_i\int\Psi^\dagger(\boldsymbol{r}_i)\left(\frac{1}{2}\hat{\sigma}\right)e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i}\Psi(\boldsymbol{r}_i)d\boldsymbol{r}_i\\&=\sum_{kk'}\sum_{\mu\nu}C^\dagger_{k'\mu}C_{k\nu}\left(\frac{1}{2}\hat{\sigma}_{\mu\nu}\right)\frac{1}{V}\int e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}_i}d\boldsymbol{r}_i\\&=\sum_{kk'}\sum_{\mu\nu}C^\dagger_{k'\mu}C_{k\nu}\left(\frac{1}{2}\hat{\sigma}_{\mu\nu}\right)\delta_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}\\&=\sum_{k}\sum_{\mu\nu}C^\dagger_{k+q,\mu}C_{k\nu}\left(\frac{1}{2}\hat{\sigma}_{\mu\nu}\right)\end{aligned}\tag{5.5.7}$$

将上式写成分量形式,有

$$\hat{S}^z(\boldsymbol{q})=\sum_k\frac{1}{2}(C^\dagger_{k+q\uparrow}C_{k\uparrow}-C^\dagger_{k+q\downarrow}C_{k\downarrow})\tag{5.5.8}$$

$$\hat{S}^+(\boldsymbol{q})=\sum_k C^\dagger_{k+q\uparrow}C_{k\downarrow}\tag{5.5.9}$$

$$\hat{S}^-(\boldsymbol{q})=\sum_k C^\dagger_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow}\tag{5.5.10}$$

其中 $\hat{S}^\pm(\boldsymbol{q})$ 代表横向自旋密度涨落.

2. 动态磁化率

下面证明,以 $4\mu_B^2$ 为单位的横向动态磁化率 $\chi^{-+}(\boldsymbol{q},\omega)$ 可表示为

$$\chi^{-+}(\boldsymbol{q},\omega)=\langle\langle\hat{S}^-(\boldsymbol{q});\hat{S}^+(-\boldsymbol{q})\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}\tag{5.5.11}$$

其中 $\langle\langle\hat{S}^-(\boldsymbol{q});\hat{S}^+(-\boldsymbol{q})\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}$ 为由算符 $\hat{S}^-(\boldsymbol{q})$ 和 $\hat{S}^+(-\boldsymbol{q})$ 所组成的格林函数.

设外磁场沿 ν 方向的分量为

$$h_\nu(\boldsymbol{r},t)=h_\nu e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}\tag{5.5.12}$$

引入比例因子 $e^{\varepsilon t}$，相应的哈密顿量为

$$H_e(t) = \sum_\nu \int \hat{M}_\nu(\boldsymbol{r}) e^{\varepsilon t} h_\nu e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} d\boldsymbol{r}$$

$$= \sum_\nu \int \hat{M}_\nu(\boldsymbol{r}) e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} h_\nu e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} d\boldsymbol{r}$$

$$= \sum_\nu \hat{M}_\nu(-\boldsymbol{q}) h_\nu e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} = B e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} \qquad (5.5.13)$$

其中 ν 方向磁化强度算符的傅里叶分量为

$$\hat{M}_\nu(\boldsymbol{q}) = \int \hat{M}_\nu(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} \qquad (5.5.14)$$

而算符

$$B = \sum_\nu \hat{M}_\nu(-\boldsymbol{q}) h_\nu \qquad (5.5.15)$$

根据久保（Kubo）公式

$$\langle A(t)\rangle = \lim_{\varepsilon\to 0} e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} \langle\langle A; B\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} \qquad (5.5.16)$$

取

$$A = \hat{M}_\mu(\boldsymbol{q}) \qquad (5.5.17)$$

则可求得 μ 方向磁化强度的傅里叶分量为

$$\langle \hat{M}_\mu(\boldsymbol{q},\omega)\rangle = \sum_\nu \langle\langle \hat{M}_\mu(\boldsymbol{q}); \hat{M}_\nu(-q) \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} h_\nu$$

$$\equiv \sum_\nu \chi_{\mu\nu}(\boldsymbol{q},\omega) h_\nu \qquad (5.5.18)$$

考虑到

$$\hat{M}(\boldsymbol{r}) = g\mu_B \hat{S}(\boldsymbol{r}) \qquad (5.5.19)$$

其中 $\hat{S}(\boldsymbol{r})$ 为自旋密度算符．因此，动态磁化率可表示为

$$\chi_{\mu\nu}(\boldsymbol{q},\omega) = (g\mu_B)^2 \langle\langle \hat{S}_\mu(\boldsymbol{q}); \hat{S}_\nu(-q)\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} \qquad (5.5.20)$$

对电子自旋，$g = 2$．如取 $4\mu_B^2$ 为磁化率的单位，则可求得横向动态磁化率为

$$\chi^{-+}(\boldsymbol{q},\omega) = \langle\langle \hat{S}^-(\boldsymbol{q}); \hat{S}^+(-\boldsymbol{q})\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} \qquad (5.5.21)$$

3. 赫伯德模型的 RPA 解

赫伯德哈密顿量由式(5.2.13)给出

$$H=\sum_{i,j}\sum_{\sigma}T_{ij}C_{i\sigma}^{\dagger}C_{j\sigma}+\frac{1}{2}U\sum_{i}\sum_{\sigma}n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} \tag{5.5.22}$$

其中第一项由 $\sum_{k}\sum_{\sigma}E_kC_{k\sigma}^{\dagger}C_{k\sigma}$ 导出，因而有

$$\begin{aligned}H&=\sum_{k}\sum_{\sigma}E_kC_{k\sigma}^{\dagger}C_{k\sigma}+\frac{1}{2}U\sum_{i}\sum_{\sigma}n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}}\\&=\sum_{k}\sum_{\sigma}E_kC_{k\sigma}^{\dagger}C_{k\sigma}+\frac{1}{2}U\sum_{i}\sum_{\sigma}C_{i\sigma}^{\dagger}C_{i\sigma}C_{i\bar{\sigma}}^{\dagger}C_{i\bar{\sigma}}\end{aligned} \tag{5.5.23}$$

将 $C_{i\sigma}$ 作傅里叶变换

$$C_{i\sigma}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{k}e^{ik\cdot R_i}C_{k\sigma} \tag{5.5.24}$$

于是得出布洛赫表象中的赫伯德哈密顿量

$$H=H_0+H_1 \tag{5.5.25}$$

其中

$$H_0=\sum_{k}\sum_{\sigma}E_kC_{k\sigma}^{\dagger}C_{k\sigma} \tag{5.5.26}$$

$$H_1=\frac{U}{N}\sum_{k,k',q}C_{k+q\uparrow}^{\dagger}C_{k'-q\downarrow}^{\dagger}C_{k'\downarrow}C_{k\uparrow} \tag{5.5.27}$$

我们用格林函数方法求出这一系统的元激发谱．取

$$A=C_{k+q\downarrow}^{\dagger}C_{k\uparrow} \tag{5.5.28}$$

$$B=\hat{S}^{+}(-q)=\sum_{k}C_{k-q\uparrow}^{\dagger}C_{k\downarrow} \tag{5.5.29}$$

组成格林函数《$A;B$》．利用傅里叶变换《$A;B$》$_{\omega}=\int_{-\infty}^{\infty}$《$A(t);B(0)$》$e^{i(\omega+i\varepsilon)t}dt$，可求得如下的运动方程

$$\omega\langle\langle A;B\rangle\rangle_{\omega}=\langle[A,B]_{\eta}\rangle+\langle\langle[A,H];B\rangle\rangle_{\omega} \tag{5.5.30}$$

取 $\eta=+1$ 并利用下述关系

$$\left.\begin{aligned}
&[C_{k\sigma}, C^{\dagger}_{k'\sigma'}] = C_{k\sigma}C^{\dagger}_{k'\sigma'} + C^{\dagger}_{k'\sigma'}C_{k\sigma} = \delta_{kk'}\delta_{\sigma\sigma'}\\
&[C_{k\sigma}, C_{k'\sigma'}] = C_{k\sigma}C_{k'\sigma'} + C_{k'\sigma'}C_{k\sigma} = 0\\
&[C^{\dagger}_{k\sigma}, C^{\dagger}_{k'\sigma'}] = C^{\dagger}_{k\sigma}C^{\dagger}_{k'\sigma'} + C^{\dagger}_{k'\sigma'}C^{\dagger}_{k\sigma} = 0
\end{aligned}\right\} \qquad (5.5.31)$$

不难算出下列对易式

$$\begin{aligned}
\langle [A, B] \rangle &= \sum_{k'} \langle [C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow}, C^{\dagger}_{k'-q\uparrow}C_{k'\downarrow}] \rangle\\
&- \sum_{k'} \langle (C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow}C^{\dagger}_{k'-q\uparrow}C_{k'\downarrow} - C^{\dagger}_{k'-q\uparrow}C_{k'\downarrow}C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow}) \rangle\\
&- \sum_{k'} \langle (C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k'\downarrow}\delta_{k,k'-q} - C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C^{\dagger}_{k'-q\uparrow}C_{k\uparrow}C_{k'\downarrow}\\
&\quad - C^{\dagger}_{k'-q\uparrow}C_{k\uparrow}\delta_{k',k+q} + C^{\dagger}_{k'-q\uparrow}C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k'\downarrow}C_{k\uparrow}) \rangle\\
&= \langle n_{k+q\downarrow} \rangle - \langle n_{k\uparrow} \rangle \qquad (5.5.32)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[H_0, A] &= \sum_{k'\sigma} E_{k'}[C^{\dagger}_{k'\sigma}C_{k'\sigma}, C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow}]\\
&- \sum_{k'\sigma} E_{k'}(C^{\dagger}_{k'\sigma}C_{k'\sigma}C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow} - C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow}C^{\dagger}_{k'\sigma}C_{k'\sigma})\\
&- \sum_{k'\sigma} E_{k'}(C^{\dagger}_{k'\sigma}C_{k\uparrow}\delta_{k',k+q}\delta_{\sigma,\downarrow} - C^{\dagger}_{k'\sigma}C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k'\sigma}C_{k\uparrow}\\
&\quad - C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k'\sigma}\delta_{k',k}\delta_{\sigma,\uparrow} + C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C^{\dagger}_{k',\sigma}C_{k\uparrow}C_{k'\sigma})\\
&- (E_{k+q} - E_k)C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow} = E_{kq}C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow} \qquad (5.5.33)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[H_1, A] &= \frac{U}{N} \sum_{k''k'q'} [C^{\dagger}_{k'+q'\uparrow}C^{\dagger}_{k''-q'\downarrow}C_{k''\downarrow}C_{k'\uparrow}, C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow}]\\
&- \frac{U}{N} \sum_{k''k'q'} (C^{\dagger}_{k'+q'\uparrow}C^{\dagger}_{k''-q'\downarrow}C_{k''\downarrow}C_{k'\uparrow}\\
&C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow} - C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow}C^{\dagger}_{k'+q'\uparrow}C^{\dagger}_{k''-q'\downarrow}C_{k''\downarrow}C_{k'\uparrow})\\
&- \frac{U}{N} \sum_{k''k'q'} (-C^{\dagger}_{k'+q'\uparrow}C^{\dagger}_{k''-q'\downarrow}C_{k'\uparrow}C_{k\uparrow}\delta_{k'',k+q}\\
&\quad + C^{\dagger}_{k'+q'\uparrow}C^{\dagger}_{k''-q'\downarrow}C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C_{k''\downarrow}C_{k'\uparrow}C_{k\uparrow} - C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C^{\dagger}_{k''-q'\downarrow}\\
&\cdot C_{k''\downarrow}C_{k'\uparrow}\delta_{k,k'+q'} - C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C^{\dagger}_{k'+q'\uparrow}C^{\dagger}_{k''-q'\downarrow}C_{k\uparrow}C_{k''\downarrow}C_{k'\uparrow})\\
&= -\frac{U}{N} \sum_{k',q'} (C^{\dagger}_{k'+q'\uparrow}C^{\dagger}_{k+q-q'\downarrow}C_{k'\uparrow}C_{k\uparrow}\\
&\quad + C^{\dagger}_{k+q\downarrow}C^{\dagger}_{k'-q'\downarrow}C_{k'\downarrow}C_{k-q'\uparrow}) \qquad (5.5.34)
\end{aligned}$$

由于上式右边包含算符的四次方项，因此式(5.5.30)将含有更高阶的格林函数．为了使该方程封闭，我们对式(5.5.34)的右边作平均场近似

$$[H_1, A] \approx U(\langle n_\uparrow\rangle - \langle n_\downarrow\rangle)C^\dagger_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow} + \frac{U}{N}(\langle n_{k+q\downarrow}\rangle - \langle n_{k\uparrow}\rangle)\sum_{k'} C^\dagger_{k'+q\downarrow}C_{k'\uparrow} \tag{5.5.35}$$

其中

$$\langle n_\sigma\rangle = \frac{1}{N}\sum_k \langle n_{k\sigma}\rangle \tag{5.5.36}$$

将以上诸式代入式(5.5.30)，得线性方程

$$\begin{aligned}(\omega - E_{kq} - Um)\langle\langle C^\dagger_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow};\hat{S}^+(-q)\rangle\rangle_\omega \\ = (\langle n_{k+q\downarrow}\rangle - \langle n_{k\uparrow}\rangle)\left\{1 + \frac{U}{N}\sum_{k'}\langle\langle C^\dagger_{k'+q\downarrow}C_{k'\uparrow};\hat{S}^+(-q)\rangle\rangle_\omega\right\} \\ = (\langle n_{k+q\downarrow}\rangle - \langle n_{k\uparrow}\rangle)\left\{1 + \frac{U}{N}\langle\langle\hat{S}^-(q);\hat{S}^+(-q)\rangle\rangle_\omega\right\}\end{aligned} \tag{5.5.37}$$

其中

$$m = \langle n_\uparrow\rangle - \langle n_\downarrow\rangle \tag{5.5.38}$$

由此求得近似解

$$\langle\langle C^\dagger_{k+q\downarrow}C_{k\uparrow};\hat{S}^+(-q)\rangle\rangle_\omega = \frac{f(E_{k+q\downarrow}) - f(E_{k\uparrow})}{\omega - (E_{k+q\downarrow} - E_{k\uparrow})}\cdot\left\{1 + \frac{U}{N}\langle\langle\hat{S}^-(q);\hat{S}^+(-q)\rangle\rangle_\omega\right\} \tag{5.5.39}$$

上式已代入了 H-F 近似结果：

$$\langle n_{k\sigma}\rangle = f(E_{k\sigma}) \tag{5.5.40}$$

$$E_{k\sigma} = E_k + U\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle \tag{5.5.41}$$

f 为费米分布函数．在上述线性方程的导出中，所取的主要近似是认为不同 q 分量的自旋密度是彼此无关的，因而可略去它们之间的耦合． 这种近似称为无规相近似 (RPA)，也称为动态平均场近似．将式(5.5.39)对 k 求和，得

$$\sum_k \langle\langle C^\dagger_{k+q\downarrow} C_{k\uparrow};\ \hat{S}^+(-q)\rangle\rangle_\omega = \sum_k \frac{f(E_{k+q\downarrow}) - f(E_{k\uparrow})}{\omega - (E_{k+q\downarrow} - E_{k\uparrow})} \cdot \left\{1 + \frac{U}{N}\langle\langle \hat{S}^-(q);\ \hat{S}^+(-q)\rangle\rangle_\omega\right\} \tag{5.5.42}$$

因此，磁铁相的动态磁化率为

$$\chi^{-+}(q,\omega) = \langle\langle \hat{S}^-(q); \hat{S}^+(-q)\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = \frac{\Gamma^{-+}(q,\omega)}{1 - \frac{U}{N}\Gamma^{-+}(q,\omega)} \tag{5.5.43}$$

其中

$$\Gamma^{-+}(q,\omega) = \sum_k \frac{f(E_{k+q\downarrow}) - f(E_{k\uparrow})}{\omega - (E_{k+q\downarrow} - E_{k\uparrow}) + i\varepsilon} \tag{5.5.44}$$

而

$$E_{k+q\downarrow} - E_{k\uparrow} = E_{kq} + Um = (E_{k+q} - E_k) + U(\langle n_\uparrow\rangle - \langle n_\downarrow\rangle). \tag{5.5.45}$$

对于顺磁相，$\langle n_\uparrow\rangle = \langle n_\downarrow\rangle$，$(E_{k+q\downarrow} - E_{k\uparrow}) = (E_{k+q} - E_k)$，这时

$$\mathrm{Re}\Gamma^{-+}(q=0,\omega=0) = \sum_k \left(-\frac{\partial f}{\partial E_k}\right) = 2\chi_p(T) \tag{5.5.46}$$

其中 $\chi_p(T)$ 是以 $4\mu_B^2$ 为单位的自由电子的泡利顺磁磁化率．可见，对于顺磁相，$\Gamma^{-+}(q,\omega)$ 代表无相互作用系统的横向动态磁化率．

4. 单体激发和集体激发

互作用系统的元激发由格林函数 $\langle\langle \hat{S}^-(q);\ \hat{S}^+(-q)\rangle\rangle_\omega$（或 χ^{-+}）的极点决定．由式(5.5.43)知，决定这些极点的本征方程为

$$F(\omega) = \frac{U}{N}\sum_k \frac{f(E_{k+q\downarrow}) - f(E_{k\uparrow})}{\omega - (E_{k+q\downarrow} - E_{k\uparrow})} = 1 \tag{5.5.47}$$

$T = 0\mathrm{K}$ 时，上式的本征值 ω 可由作图法求出．作曲线 $F(\omega)$ 及直线 $F(\omega) = 1$，两线的交点则代表系统的元激发，其情形如图 5.15 所示．

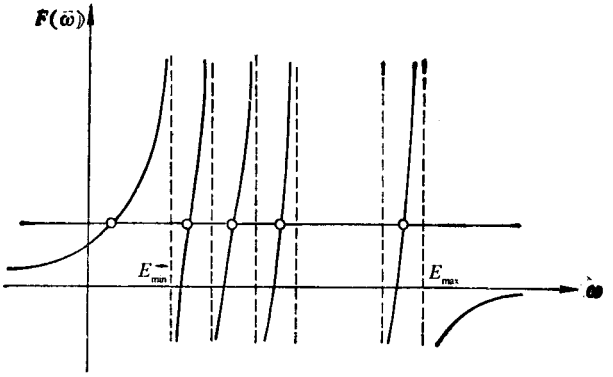


图 5.15　方程(5.5.47)的图形解

由式(5.5.47)还可以看出，当 $\omega = E_i(q) = E_{k+q\downarrow} - E_{k\uparrow}$，即 ω 等于 H-F 近似中的激发能时，$F(\omega)$ 变为无穷大，如图中的虚线所示．需要指出的是，由于各 $(E_{k+q\downarrow} - E_{k\uparrow})$ 许可值间的差别很小(图中是放大了的)，因此位于图中 $E_{\min}$ 与 $E_{\max}$ 之间的一组交点实际上是一组准连续点，其位置在 $F(\omega)$ 的发散点附近，故可近似取为

$$\omega = E_{k+q\downarrow} - E_{k\uparrow} = (E_{k+q} - E_k) + U(\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle) \tag{5.5.48}$$

这是一组斯托纳激发谱．它代表电子在两个自旋次能带之间的单体激发过程．并且当 $T = 0\mathrm{K}$ 时由于费米球的限制，其激发能量 $E_i(q)$ 只能囿于 $E_{\min}(q)$，$E_{\max}(q)$ 之间．如以一个有效质量为 m_c 的球状能带为例，在铁磁性的哈特利-福克态，对于自旋向上(↑)和自旋向下(↓)的费米面半径分别为 $k_{F\uparrow}$ 和 $k_{F\downarrow}$，当 q 值小时，有

$$E_{\max}(q) = U(\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle) + \frac{k_{F\uparrow} q}{m_c} + \frac{q^2}{2m_c} \tag{5.5.49}$$

$$E_{\min}(q) = U(\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle) - \frac{k_{F\uparrow} q}{m_c} + \frac{q^2}{2m_c} \tag{5.5.50}$$

图 5.16 给出了 $E(q)$ 随 q 变化的关系，图中划斜线的部分对应着

上式所限定的斯托纳激发的准连续谱.

另外,由式(5.5.44)可以看出,在斯托纳激发区($E_{\min} < \omega < E_{\max}$)内,$\mathrm{Im}\Gamma^{-+}(q,\omega) \neq 0$,说明斯托纳激发存在着阻尼.

除斯托纳激发外,在图5.15的低频端还存在一个低于$E_{\min}(q)$值的根.由于此根位于斯托纳激发区之外,因此我们应当把它同斯托纳激发区别开来.由式(5.5.44)知道,在这一能量范围,$\mathrm{Im}\Gamma^{-+}(q,\omega) = 0$,这表明它所代表的激发是无阻尼的,与斯托纳单体激发不同.这一激发是系统的集体激发,即金属中的自旋波或磁振子.为了讨论这一激发的色散关系,我们在长波和低频范围内对式(5.5.47)式求解.为此,将式(5.5.47)进行变量代换,得到

$$1 - F(\omega) = \frac{U}{N}\sum_{k}\left\{\frac{f_{k\uparrow}}{mU - \omega + (E_{k+q} - E_k)} - \frac{f_{k\downarrow}}{mU - \omega - (E_{k-q} - E_k)}\right\} \tag{5.5.51}$$

其中

$$f_{k\sigma} = f(E_{k\sigma}) \tag{5.5.52}$$

在长波近似下,作如下展开

$$E_{k\pm q} - E_k = \pm(q\cdot\nabla)E_k + \frac{1}{2}(q\cdot\nabla)^2 E_k \tag{5.5.53}$$

并注意到在铁磁相 mU 为有限值,因此当 $q\to 0$, $\omega\to 0$ 时可取 ω/mU 和 $(E_{k\pm q} - E_k)/mU$ 作为展开的小参量,将式(5.5.51)的分母展到 q^2 项,得

$$1 - F(\omega) = \frac{U}{N}\sum_{k}\left\{\frac{f_{k\uparrow}}{mU}\left[1 + \frac{\omega}{mU} - \frac{(q\cdot\nabla)E_k}{mU} - \frac{(q\cdot\nabla)^2 E_k}{2mU} + \frac{(q\cdot\nabla E_k)^2}{m^2U^2}\right] - \frac{f_{k\downarrow}}{mU}\left[1 + \frac{\omega}{mU} - \frac{(q\cdot\nabla)E_k}{mU} + \frac{(q\cdot\nabla)^2 E_k}{2mU} + \frac{(q\cdot\nabla E_k)^2}{m^2U^2}\right]\right\} - \left(1 + \frac{\omega}{mU}\right)\frac{1}{mN}\sum_{k}(f_{k\uparrow} - f_{k\downarrow}) - \frac{1}{2m^2UN}$$

$$\cdot \sum_k (f_{k\uparrow} + f_{k\downarrow})(\boldsymbol{q}\cdot\nabla)^2 E_k + \frac{1}{m^3U^2N}$$

$$\cdot \sum_k (f_{k\uparrow} - f_{k\downarrow})(\boldsymbol{q}\cdot\nabla E_k)^2 \tag{5.5.54}$$

考虑到

$$m = \langle n_\uparrow\rangle - \langle n_\downarrow\rangle = \frac{1}{N}\sum_k (f_{k\uparrow} - f_{k\downarrow}) \tag{5.5.55}$$

并设 E_k 为球形等能面，这时将有近似式

$$1 - F(\omega) = \left(1 + \frac{\omega}{mU}\right) - \frac{q^2}{6m^2UN}\sum_k (f_{k\uparrow} + f_{k\downarrow})\nabla^2 E_k + \frac{q^2}{3\,m^3U^2N}\sum_k (f_{k\uparrow} - f_{k\downarrow})(\Delta E_k)^2 \tag{5.5.56}$$

由此可求出自旋波的色散关系

$$\omega = Dq^2 \tag{5.5.57}$$

其中

$$D = \frac{1}{6\,mN}\left\{\sum_k (f_{k\uparrow} + f_{k\downarrow})\nabla^2 E_k - \frac{2}{mU}\sum_k (f_{k\uparrow} - f_{k\downarrow})(\nabla E_k)^2\right\} \tag{5.5.58}$$

称为自旋波劲度系数. 在图 5.16 中绘出了上述自旋波的色散曲线. 由图可见，随着 q 值增加，我们可在 $\omega(q) = E_{\min}(q)$ 处求得一对应的 q_c. 当 $q < q_c$ 时，存在着自旋波激发，它代表自旋向上($\uparrow$)的空穴同自旋向下($\downarrow$)的电子所形成的束缚态. 当 q 值小时，其结合能近似为 $U(\langle n_\uparrow\rangle - \langle n_\downarrow\rangle)$. 这样一个束缚态完全类似于一个自旋为 1 的激子.

当 $q = q_c$ 时，自旋波的色散曲线开始进入斯托纳激发区，这时它满足

$$\nabla_q \omega(q) = \nabla_q E_{\min}(q) \tag{5.5.59}$$

当 $q > q_c$ 时，自旋波色散曲线完全进入了斯托纳激发区. 这

时会出现什么情况呢？事实上，在这种情况下，如果我们略去数量级近似为 $1/N$ 的项，方程(5.5.47)最小的根便等于 $E_{\min}(q)$，因此，不再存在确定的集体激发。穆克（H. A. Mook）等人[51]在 Ni 中观察到了自旋波在上述斯托纳边界线上的消失现象。

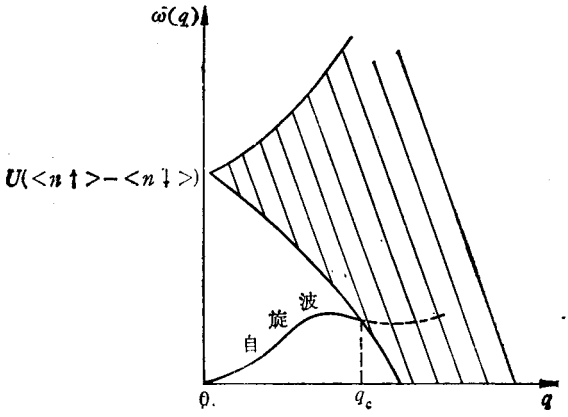


图 5.16　铁磁性金属的元激发谱

根据 RPA 理论的进一步计算结果，斯托纳边界线随着温度的升高向原点下降，当 $T > T_c$ 时边界线完全消失。这就是说，自旋波的范围应随温度的升高而变狭，$T > T_c$ 时自旋波消失。但是穆克等人[52,53]通过测量 Ni 的自旋波发现，除小 q 部分外，自旋波在 T_c 以上至 $2T_c$ 的温区内几乎不变地继续存在，自旋波消失的 ω, q 值(斯托纳边界线)也几乎不变。林恩(J. W. Lynn)[54]对 Fe 的测量也得到同样结果。

一般认为，这些结果不仅表明在有限温区里 *RPA* 理论的不成立及模-模耦合的至关重要性，而且也表明在 $T > T_c$ 温区内存在着自旋波的短程有序。关于这个问题，科伦曼(V. Korenman)[55]、刘（S. H. Liu)[56]、守谷[57]先后作过一些探讨性的研究，兹不详述。

5. 低温下的 M-T 关系

利用上面的自旋波色散曲线，容易导出低温下的 M-T 关

系．如设存在着 n_q 个波矢量为 q 的自旋波，则低温下的相对磁化强度应为

$$m = \frac{M}{N\mu_B} = m_0 - \sum_q \langle n_q \rangle \tag{5.5.60}$$

根据统计理论得到

$$\langle n_q \rangle = \frac{\sum_{n_q=0}^{\infty} n_q e^{-\frac{n_q Dq^2}{k_B T}}}{\sum_{n_q=0}^{\infty} e^{-\frac{n_q Dq^2}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{Dq^2}{k_B T}} - 1} \tag{5.5.61}$$

对于小 q 值，有

$$\sum_q \langle n_q \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \frac{4\pi q^2 dq}{e^{\frac{Dq^2}{k_B T}} - 1} \tag{5.5.62}$$

令

$$x = \frac{D}{k_B T} q^2$$

则

$$\begin{aligned} \sum_q \langle n_q \rangle &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\frac{3}{2}}} \\ &= \frac{1}{4\pi^{\frac{3}{2}}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \tag{5.5.63}$$

其中 $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$．于是，最后得到

$$m = m_0 - \frac{1}{4\pi^{\frac{3}{2}}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{5.5.64}$$

即

$$M = M_0\left[1 - \frac{1}{4\pi^{\frac{3}{2}}}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{k_B T}{D}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \tag{5.5.65}$$

这就证明，在铁磁金属中同样可得出布洛赫的 $T^{3/2}$ 定律。

§5.6 自旋涨落的自洽重整化理论

上一节利用无规相近似（RPA）导出了金属中的自旋波，这对于斯托纳理论是一个重要的补充和发展。除此之外，将斯托纳理论应用于铁磁金属的有限温度时，还存在一个主要困难，即无法说明 $T > T_c$ 时的居里-外斯定律。这个问题在发现了弱铁磁性金属后而显得更为突出。1960 年前后，马赛厄斯(B. T. Matthias)等人[58,59]发现了 $ZrZn_2$ 和 Sc_3In 两种弱铁性金属。它们的居里点分别为 25 K 和 6 K，每个过渡金属原子的磁矩分别为 0.12 μ_B 和 0.04μ_B。因此，一般认为这些金属处于勉强满足斯托纳条件的临界状态。显然，它们不适用于局域矩模型。事实上，由中子衍射所测定的自旋密度分布表明，Zr 原子之间的自旋密度较之 Zr 原子位置处高。对于这类金属，人们很自然的认为可以应用斯托纳理论描述。但结果并未获得成功。主要是，这些金属在 $T_c < T < 10\,T_c$ 的温区内仍能很好地遵从居里-外斯定律，这是斯托纳理论完全不能解释的。此外，假设存在局域矩并从居里常数求出其大小，其结果要比低温观察值大得多。这些事实表明，即使对于弱铁磁性金属，斯托纳理论也不是完全适用的，也需要改进。

那么，用 RPA 理论能否得出金属中的居里-外斯定律，从而使这个问题得到解决呢？为此，需要研究一下 RPA 中的横向动态磁化率在长波（$q = 0$）、静态（$\omega = 0$）下的极限情形。由式(5.5.43)—式(5.5.46)可知，当 $T > T_c$ 时，顺磁相的长波横向静态磁化率为

$$\chi^{-+}(q\to 0,\ \omega\to 0)=\frac{\Gamma^{-+}(0,0)}{1-\frac{U}{N}\Gamma^{-+}(0,0)}$$

$$=\frac{2\chi_p(T)}{1-2\frac{U}{N}\chi_p(T)} \tag{5.6.1}$$

对于各向同性的磁性体，横向静态磁化率应为纵向之二倍，由此可求出静态顺磁磁化率为

$$\chi_0(T)=\frac{\chi_p(T)}{1-2\frac{U}{N}\chi_p(T)} \tag{5.6.2}$$

可见，与式(5.3.90)所表示的 HFA 磁化率完全一样. 这里，RPA 同 HFA 遇到了同样的困难： $\chi_0(T)$ 的温度关系完全由泡利磁化率 $\chi_p(T)$ 决定，而后者在 $T\ll T_F(\sim 10^4—10^5\,\mathrm{K})$ 温区内只随温度缓慢变化. 因此，应用 RPA 理论同样无法导出金属中的居里-外斯定律.

为什么巡游电子模型在描写过渡金属的磁性方面会遇到上述困难呢？其原因在于斯托纳理论对于热激发效应估计不足，对于有限温度下热平衡态的描述是不正确的. 斯托纳理论认为，0K 时因交换劈裂而产生的自发磁化强度将由于费米分布的热性模糊所导致的能带分裂减小而逐渐减小，在 T_c 以上，成为没有能带分裂的顺磁相，表现出泡利顺磁性. 但是，从多体理论的角度看，这样的描述过于简单化. 实际上，在互作用系统中，热激发电子与空穴之间的关联作用非常重要. 首先，它将在铁磁金属中导致电子自旋密度涨落，表现为各种 q 模式的自旋涨落波；其次，这些自旋涨落波将通过模-模耦合方式相互作用并对其热平衡态 ($q=0$ 的模)产生重要影响. RPA 理论近似计算了相对于斯托纳热平衡态的自旋涨落，得到了金属中的自旋波激发等正确结果. 但是，由于 RPA 理论略去了不同模式间自旋涨落波的相互作用，因而完全没有考虑自旋涨落对于斯托纳热平衡态的修正. 因此，RPA 理论

只能在低温极限下给出满意的结果．在有限温度下，由于斯托纳理论不能给出正确的热平衡态，因而 RPA 理论仍不能得出金属中的居里-外斯定律．

进一步的研究告诉我们，铁磁金属中真正的顺磁态不是斯托纳理论所描述的泡利顺磁态，它还应包括各种可能激发的自旋涨落，并且这些自旋涨落通过模-模耦合作用又将对斯托纳平衡态产生重要修正．因此，为了计算有限温度下铁磁金属的热力学性质，必须要求同时自洽地求出自旋涨落和计入了自旋涨落的热力学平衡态．下面介绍守谷等人所建立的这一理论．

一、自旋涨落的自洽重整化理论[60]

同前面一样，将系统的哈密顿量取为赫伯德所给出的形式

$$H = H_0 + H_1 \tag{5.6.3}$$

$$H_0 = \sum_k \sum_\sigma E_k C^\dagger_{k\sigma} C_{k\sigma} \tag{5.6.4}$$

$$H_1 = \frac{U}{N} \sum_q \sum_k \sum_{k'} C^\dagger_{k+q\uparrow} C^\dagger_{k'-q\downarrow} C_{k'\downarrow} C_{k\uparrow} \tag{5.6.5}$$

利用上一节所证明的关系

$$S^-(q) = \sum_k C^\dagger_{k+q\downarrow} C_{k\uparrow} \tag{5.6.6}$$

$$S^+(-q) = \sum_k C^\dagger_{k-q\uparrow} C_{k\downarrow} \tag{5.6.7}$$

不难得出

$$H_1 = \frac{1}{2} NU - \frac{1}{2} I \sum_q [S^+(q), S^-(-q)]_+ \tag{5.6.8}$$

其中 $S(q)$ 是自旋密度算符的傅里叶分量，$[\ \ ]_+$ 是反对易子，$I = \frac{U}{N}$，N 是晶体中的原子数．

由系统的哈密顿量可根据如下公式求出系统的自由能 F_M

$$e^{-F_M/k_B T} = \mathrm{Tr}(P_M e^{-H/k_B T}) \tag{5.6.9}$$

其中 P_M 是对于给定 M 的空间投影算符.将式(5.6.3)代入上式，可得

$$F(M,T) = F_0(M,T) + \Delta F(M,T) \tag{5.6.10}$$

其中 $F_0(M,T)$ 是 $I=0$ 时的自由能，而

$$\begin{aligned}\Delta F(M,T) &= \int_0^I dI \frac{\langle H_1(I)\rangle_{M,I}}{I} \\ &= \frac{1}{2}NU - \frac{1}{2}I\sum_q \langle [S^+(q),S^-(-q)]_+\rangle_{M,0} \\ &\quad + \Delta_2 F(M,T)\end{aligned} \tag{5.6.11}$$

式中

$$\begin{aligned}\Delta_2 F(M,T) = -\frac{1}{2}\sum_q \int_0^I dI \{&\langle [S^+(q),S^-(-q)]_+\rangle_{M,I} \\ &- \langle [S^+(q),S^-(-q)]_+\rangle_{M,0}\}\end{aligned} \tag{5.6.12}$$

其中$\langle\quad\rangle_{M,I}$ 表示 M,I 为定值时的统计平均. 利用涨落耗散定理，可将上式表示为动态磁化率的形式

$$\begin{aligned}\Delta_2 F(M,T) = &-(2\pi)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth(\omega/2k_BT) \\ &\cdot \mathrm{Im}\int_0^I dI \sum_q [\chi^{-+}_{M,I}(q,\omega+iS) - \chi^{-+}_{M,0}(q,\omega+iS)]\end{aligned} \tag{5.6.13a}$$

或写为

$$\begin{aligned}\Delta_2 F(M,T) = &-k_BT\sum_n\sum_q \int_0^I dI [\chi^{-+}_{M,I}(q,i\omega_n) \\ &- \chi^{-+}_{M,0}(q,i\omega_n)]\end{aligned} \tag{5.6.13b}$$

其中 $\chi^{-+}_{M,I}(q,z)$ 是 M,I 为定值时的横向动态磁化率，由下式给出

$$\chi^{-+}_{M,I}(q,z) = i\int_0^\infty dt\, e^{izt}\langle [S^-(q,t),S^+(-q,0)]\rangle_{M,I} \tag{5.6.14}$$

而在式 (5.6.13b) 中

$$\omega_n = 2n\pi k_BT \qquad (n \text{ 为整数}) \tag{5.6.15}$$

由自由能可确定热力学量．其中，系统的磁化强度M可由下面的平衡态方程求出

$$\partial F/\partial M = (\partial F_0/\partial M) - \frac{1}{2} IM + (\partial \Delta_2 F/\partial M) = 0 \tag{5.6.16}$$

居里温度 T_c 可由下面的相变方程求出

$$[\partial^2 F(M,T_c)/\partial M^2]_{M=0} = [\partial^2 F_0(M,T_c)/\partial M^2]_{M=0} - \frac{1}{2} I + [\partial^2 \Delta_2 F(M,T_c)/\partial M^2]_{M=0} = 0 \tag{5.6.17}$$

磁化率 χ 可由大家所熟知的如下公式求出

$$\chi = [(\partial^2 F_M/\partial M^2)^{-1}]_{M=M^*} \tag{5.6.18}$$

其中 M^* 是平衡态的磁化强度．当 $T > T_c$ 时，上式变为

$$\chi_0/\chi = 1 - \frac{1}{2} I\chi_0 + \chi_0[\partial^2 \Delta_2 F(M,T)/\partial M^2]_{M=0} \tag{5.6.19}$$

其中

$$\chi_0 = [\partial^2 F_0(M,T)/\partial M^2]^{-1}_{M=0} \tag{5.6.20}$$

是 $I = 0$ 时的静态磁化率．

上面的 $F_0(M,T)$ 可由电子的态密度 $\rho(\varepsilon)$ 求出：

$$F_0(M,T) = \Omega_0(\mu,M,T) + \mu N \tag{5.6.21}$$

而

$$\Omega_0(\mu,M,T) = -k_B T \sum_\sigma \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \log[1 + e^{-\beta(\varepsilon+\sigma B-\mu)}] + BM \tag{5.6.22}$$

μ 为化学势，由下式决定

$$-\partial\Omega_0/\partial\mu = N \tag{5.6.23}$$

B 是两种自旋能带的交换劈裂，由下式决定

$$\partial\Omega_0/\partial B = 0 \tag{5.6.24}$$

并且有

$$B(M,T) = \partial F_0(M,T)/\partial M \tag{5.6.25}$$

对于自由电子气，$\rho(\varepsilon)=\frac{3N\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{4\varepsilon_0^{3/2}}$，$\varepsilon_0$ 是 $T=0\mathrm{K}$ 时的费米能，我们得到

$$B/\varepsilon_0=\frac{1}{2}[(1+\zeta)^{2/3}-(1-\zeta)^{2/3}][1+(\pi^2/12)(T/\varepsilon_0)^2\cdot(1-\zeta^2)^{-2/3}+\cdots] \tag{5.6.26}$$

$$\mu/\varepsilon_0=\frac{1}{2}[(1+\zeta)^{2/3}+(1-\zeta)^{2/3}][1-(\pi^2/12)(T/\varepsilon_0)^2\cdot(1-\zeta^2)^{-2/3}+\cdots] \tag{5.6.27}$$

其中

$$\zeta=\frac{M}{N} \tag{5.6.28}$$

为相对磁化强度。

对于 $\Delta_2F(M,T)$，可将它分为两部分：

$$\Delta_2F(M,T)=\Delta_2F(M,0)+\delta F(M,T) \tag{5.6.29}$$

其中

$$\Delta_2F(M,0)=-\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\ \mathrm{sgn}\ \omega\ \mathrm{Im}\int_0^l dl\sum_q[\chi^{-+}_{M,l}(q,\omega+iS)-\chi^{-+}_{M,0}(q,\omega+iS)] \tag{5.6.30 a}$$

$$\mathrm{sgn}x=\begin{cases}1 & (x>0)\\ -1 & (x<0)\end{cases}$$

或写为

$$\Delta_2F(M,0)=-\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\int_0^l dl\sum_q[\chi^{-+}_{M,l}(q,i\omega)-\chi^{-+}_{M,0}(q,i\omega)] \tag{5.6.30 b}$$

$$\delta F(M,T)=-\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\frac{2\ \mathrm{sgn}\omega}{e^{\beta|\omega|}-1}\ \mathrm{Im}\int_0^l dl\sum_q[\chi^{-+}_{M,l}(q,\omega+iS)-\chi^{-+}_{M,0}(q,\omega+iS)] \tag{5.6.31}$$

这里，$\Delta_2F(M,0)$ 代表对于哈特利-福克基态的总的修正；而 $\delta F(M,T)$ 代表与温度有关的修正，当 $T=0\mathrm{K}$ 时，这一修正消

失．由式(5.6.30)和式(5.6.31)不难看出，对于 $\delta F(M,T)$ 有贡献的自旋涨落主要来自低频成分 ($\omega \lesssim k_B T/\hbar$)，而对于 $\Delta_2 F(M,0)$ 有贡献的自旋涨落来自整个频率范围．

以上关于系统的自由能和各种热力学量的计算是严格的．下面对于自旋涨落的计算(已化为横向动态磁化率的形式)采取无规相近似处理．这里，会遇到这样一个问题：当我们将式(5.6.19)中的第三项作无规相近似处理以求出系统的静态磁化率 χ 时，由 RPA 动态磁化率 $\chi(q,\omega)$所得出的静态、长波极限值 $\chi(q\to 0,\omega\to 0)$ 同系统的均匀、静态磁化率 χ 的大小会明显不符．为解决这一问题，需要对 RPA 动态磁化率进行修正，使其既保持对 q 和 ω 的原有关系，又能在静态、长波极限下具有静态磁化率的数值．此即所谓修正的无规相近似，下面的计算将应用这一方法．

由式(5.6.16)和式(5.6.25)可得出决定磁化强度的如下方程

$$B(M,T)-\frac{1}{2}IM+\frac{\partial \Delta_2 F(M,T)}{\partial M}=0 \qquad (5.6.32)$$

其中 $\Delta_2 F(M,T)$ 由式(5.6.13)给出．在计算 $\Delta_2 F(M,T)$ 的过程中注意应用上一节所给出的无规相近似结果

$$\chi^{+-}_{M,I}(q,z)=\chi^{+-}_{M,0}(q,z)[1-I\chi^{+-}_{M,0}(q,z)]^{-1} \qquad (5.6.33)$$

其中

$$\chi^{+-}_{M,0}(q,z)=\sum_k [f(\varepsilon_{k-q}-B)-f(\varepsilon_k+B)]\cdot(\varepsilon_k-\varepsilon_{k-q}+2B-z)^{-1} \qquad (5.6.34)$$

将式(5.6.33)代入式(5.6.13)，得到

$$\partial \Delta_2 F(M,T)/\partial M=-\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth(\omega/2k_B T)\cdot \mathrm{Im}\sum_q I^2[\partial \chi^{+-}_{M,0}(q,\omega+iS)/\partial M]\chi^{+-}_{M,0}(q,\omega+iS)\cdot[1-I\chi^{+-}_{M,0}(q,\omega+iS)]^{-1} \qquad (5.6.35a)$$

或写为

$$\partial\Delta_2 F(M,T)/\partial M = -k_B T \sum_n \sum_q I^2[\partial\chi^{-+}_{M,0}(q,i\omega_n)/\partial M]$$

$$\cdot \chi^{-+}_{M,0}(q,i\omega_n)[1 - I\chi^{-+}_{M,0}(q,i\omega_n)]^{-1} \qquad (5.6.35\,b)$$

我们首先讨论 $T < T_c$ 情况. 由于我们所用的哈密顿量是各向同性的，因而横向磁化率应在 $q \to 0$, $\omega \to 0$ 的极限下发散. 由式(5.6.33)知，这相当于下式成立

$$1 - I\chi^{-+}_{M,0}(0,0) = 0 \qquad (5.6.36)$$

我们知道，此式所给出的正是磁化强度在斯托纳平衡态的数值. 借助该式可将式(5.6.35)改写为

$$\partial\Delta_2 F(M,T)/\partial M = -\frac{1}{2\pi} I \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth(\omega/2k_B T)$$

$$\cdot (\partial B/\partial M)\mathrm{Im} \sum_q [\partial\chi^{-+}_{M,0}(q,\omega + iS)/\partial B]\chi^{-+}_{M,0}(q,\omega$$

$$+ iS)[\chi^{-+}_{M,0}(0,0) - \chi^{-+}_{M,0}(q,\omega + iS)]^{-1} \qquad (5.6.37\,a)$$

或者写为

$$\partial\Delta_2 F(M,T)/\partial M = -k_B T I(\partial B/\partial M) \sum_n \sum_q [\partial\chi^{-+}_{M,0}(q,$$

$$i\omega_n)/\partial B]\chi^{-+}_{M,0}(q,i\omega_n)[\chi^{-+}_{M,0}(0,0) - \chi^{-+}_{M,0}(q,i\omega_n)]^{-1} \qquad (5.6.37b)$$

显然，将上式代入式(5.6.32)后，必将修正斯托纳平衡态的如下条件：

$$2B(M,T) - IM = 0 \qquad (5.6.38a)$$

或

$$1 - I\chi^{-+}_{M,0}(0,0) = 0 \qquad (5.6.38b)$$

这就是说，如果我们在 $\chi^{-+}_{M,0}(q,\omega)$ 的 RPA 表达式中仍然使用斯托纳平衡态的M值，这一理论则将失去自洽性. 守谷等人首先注意到这一问题并且提出了自洽处理横向动态磁化率的如下方法：采用通常的 M, I 值代入式 (5.6.37)，然后再由式 (5.6.32)、式(5.6.37)来决定平衡状态的M值. 即，计算中所用的横向动态磁化

率既满足 $[\chi^{-+}_{M,\Gamma}(q\to 0,\omega\to 0)]^{-1}\to 0$ 的一般要求，又具有与无规相近似相同的对于 q 和 ω 的依赖关系．按照这一自洽方式计算的 $M(T)$ 将由于式(5.6.32)左边第三项的修正而减少．

另外，由式(5.6.37)中被积函数的极点还可求出自旋波，其结果与上一节的讨论完全一样．

下面我们讨论 $T>T_c$ 情况．为了方便起见，我们将式(5.6.19)中的磁化率写为如下的形式

$$\chi_0/\chi = 1-\alpha+\lambda \tag{5.6.39}$$

其中

$$\alpha = I\chi_0/2 \tag{5.6.40}$$

$$\lambda = \chi_0[\partial^2\Delta_2 F(M,T)/\partial M^2]_{M=0}$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth(\beta\omega/2)\mathrm{Im}\tilde{G}(\omega) \tag{5.6.41a}$$

或

$$\lambda = k_B T\sum_n \tilde{G}(i\omega_n) \tag{5.6.41b}$$

而

$$\tilde{G}(\omega) = -\frac{\alpha}{8\pi^3\chi_0}\int dq[f_0(\partial^2 f_0/\partial B^2)(\delta+1-f_0)^{-1}$$

$$+(1+\delta)(\partial f_0/\partial B)^2(\delta+1-f_0)^{-2}]_{B=0} \tag{5.6.42}$$

式中

$$\delta = \chi_0/\alpha\chi = (1-\alpha+\lambda)/\alpha \tag{5.6.43}$$

$$f_0 = f_0(q,z) = \chi^{-+}_{M,0}(q,z)/(\chi_0/2) \tag{5.6.44}$$

居里温度 T_c 可由 $\delta=0$ 的方程决定：

$$1-\alpha(T_c)+\lambda(0,T_c)=0 \tag{5.6.45}$$

其中 $\lambda(\delta,T_c)$ 通过式(5.6.41)、式(5.6.42)与 δ 有关．显然，上式中的第三项是对斯托纳理论的修正．由于这一修正，可使计算得出的居里点有明显的降低．

另外，由式(5.6.44)、式(5.6.42)和式(5.6.41)可知，如果知道了某种铁磁金属的能带结构，便可算出它在 $T>T_c$ 时的磁化率，作

为一种定性的演示，我们将这一计算应用于自由电子气模型。这种计算是守谷等人首先完成的。

对于 $T=0\mathrm{K}$，$I=0$，式(5.6.44)所示的 $f_0(q,z)$ 有如下的形式

$$f_0(q,z)=\frac{1}{4q}\sum_{\sigma}^{\pm}\sigma\{(P_\sigma^2-k_\sigma^2)[\log(P_\sigma+k_\sigma)-\log(P_\sigma-k_\sigma)]-2P_\sigma k_\sigma\} \tag{5.6.46}$$

其导数为

$$\partial f_0(q,z)/\partial\zeta=\frac{1}{6q}\left\{\left[\left(\frac{1}{2}\right)+\frac{2B-z}{2q^2}\right]k_\uparrow^{-1}-\left[\left(\frac{1}{2}\right)-\frac{2B-z}{2q^2}\right]k_\downarrow^{-1}\right\}\{\log(p_\uparrow+k_\uparrow)-\log(P_\uparrow-k_\uparrow)-\log(P_\downarrow+k_\downarrow)+\log(P_\downarrow-k_\downarrow)\}+\frac{1}{3q^2}[(k_\downarrow/k_\uparrow)-(k_\uparrow/k_\downarrow)] \tag{5.6.47}$$

由上两式可计算出横向动态磁化率。其中

$$k_\sigma=(1-\sigma\zeta)^{1/3} \tag{5.6.48}$$

$$P_\sigma=(2B-z-\sigma q^2)/2q \tag{5.6.49}$$

上面采用了约化单位，即能量和波矢量分别以 ε_0 和 k_F 为单位。在计算中，为了使电子气模型与开始所用的紧束缚模型相适应，需将 $|q|$ 值限制在一个适当的截止波矢 q_c 内。在守谷等人的计算中取 $q_c=2^{1/3}$ 并用对虚频率的求和代替对实频率的积分，为了简单起见，略去了 χ_0 或 α 对温度的依赖性。由此所计算的居里温度 T_c 随 $(\alpha-1)$ 和 $\zeta(0)$ 的变化分别如图 5.17 (a) 和 (b) 所示。为了进行比较，图中还示出了按斯托纳理论的计算结果。由图可见，由于自洽地考虑了自旋涨落，所得的 T_c 大为降低。

关于居里点以上磁化率 χ 随温度变化的计算结果示于图 5.18 中，图中还用虚线画出了根据斯托纳理论所计算的结果。值得注意的是，在自洽地计入自旋涨落后，磁化率近似地表现出了居里-外斯定律的行为，这一点是有深刻含义的。在 $T\gtrsim T_c$ 的临界范

围内，计算得到 $\chi_0/\chi \propto (T - T_c)^2$. 这表明这里的计算还不足以说明临界指数.

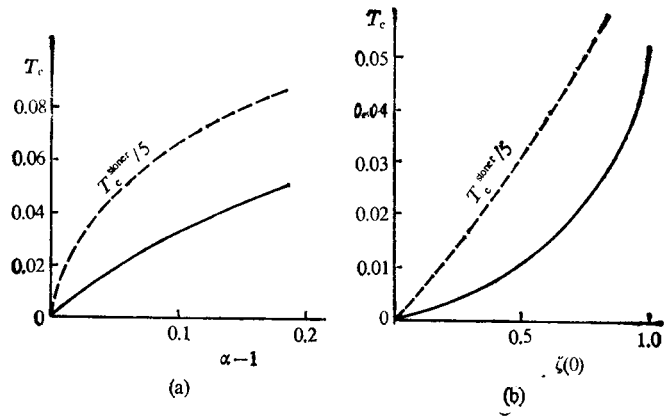


图 5.17 根据自由电子气模型计算的居里温度随 $(\alpha - 1)$（图 a）和 $\zeta(0)$（图 b）的变化. 图中的虚线是缩小 5 倍后的斯托纳理论计算值

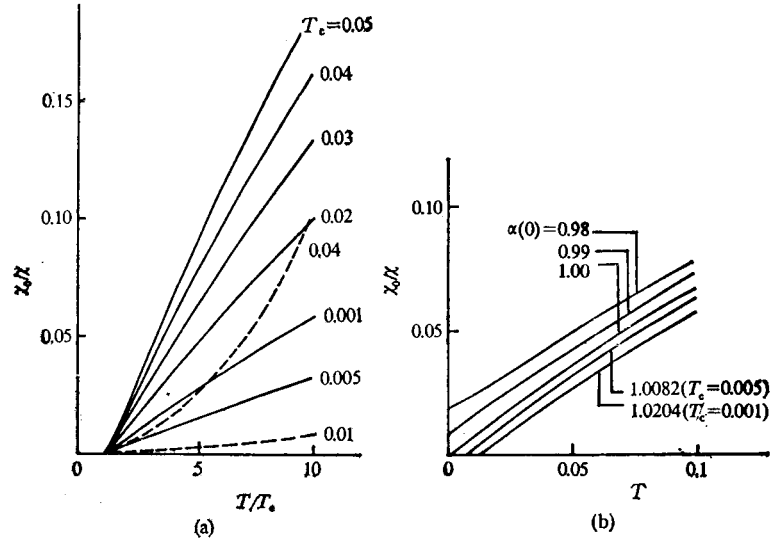


图 5.18 $T>T_c$ 时，根据自由电子气模型计算的 χ_0/χ 随 T/T_c（图a）和 T（图 b）的变化. 图中的虚线是斯托纳理论计算值

关于磁化强度随温度变化的计算结果在图 5.19 中给出，图中不同的曲线对应于不同的 $\zeta(0)$ 或 T_c. 由自旋波导出的著名的 $T^{3/2}$ 关系在图中用虚线标出. 由图可以看出，当相对磁化强度 ζ 较小时，这一关系所适用的低温范围很窄.

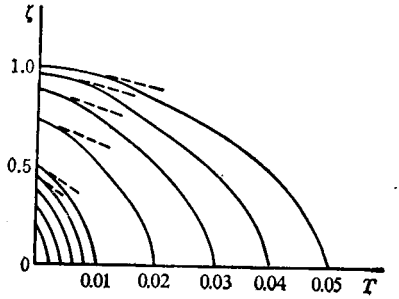


图 5.19 以 α（或 T_c）为参变量，根据自由电子气模型计算的磁化强度随温度的变化. 图中的虚线是自旋波的长波贡献渐近线

总之，通过对自由电子气的数值计算结果可以看出，由于对自旋涨落和计入了自旋涨落的热平衡态进行了自洽处理，其结果对斯托纳理论作了实质性的改进：导出了低温自旋波；所得的居里点有了明显降低；$T > T_c$ 时的磁化率表现出近于居里-外斯定律的行为. 所有这些都表明，过渡金属中的自旋涨落对其热力学性质有着重要影响.

二、自旋涨落的统一绘景[61-63]

守谷等人将上述自旋涨落的自洽重整化理论应用于弱铁磁金属，同样成功地解释了这类物质中的居里-外斯定律. 据此，守谷等人提出了在弱铁磁性金属中居里-外斯定律的存在源于自旋涨落的新的物理思想. 这就是说，一直被认为和局域矩系统相联系的居里-外斯定律，在弱铁磁性金属中由于自旋涨落也会同样的表现出来. 为了说明这个问题，我们不再涉及具体的计算细节，仅将弱铁磁性金属中自旋涨落特性和局域矩系统里自旋涨落的特性作一概括性的对比.

1. 自旋密度的局域性振幅的均方值

$$S_l^2 = N^{-1} \sum_q \langle |S_q|^2 \rangle \tag{5.6.50}$$

在局域矩系统中，S_l^2 是一不随温度变化的常数. 但在弱铁磁

性金属中，如图 5.20 所示，当 $T < T_c$ 时，S_i^2 随温度的升高而减小；当 $T = T_c$ 时，它成为 $T = 0\mathrm{K}$ 时数值的 $\frac{3}{5}$；在 $T > T_c$ 的温区内，S_i^2 几乎随 T 线性增加。守谷等人证明，正是 S_i^2 在 $T > T_c$ 温区内随温度的线性增加构成了居里-外斯定律存在的新机制。

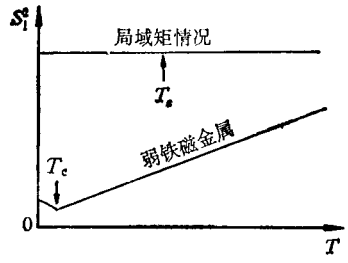


图 5.20　自旋涨落的局域性振幅均方值 S_i^2 随温度的变化

2. 在局域矩系统中，电子的自旋涨落是在实空间中局域的。所以，在 $T > T_c$ 的温区内，$\langle |S_q|^2 \rangle$ 基本上不随 q 值变化(如图 5.21 (b) 所示)。但在弱铁磁性金属中，由于大 q 成分的自旋涨落具有与带宽相当的能量，不易被激发。所以热激发的自旋涨落主要由小 q 成分组成。正如图 5.21 (a) 所表示的那样，在 $T > T_c$ 的温区内，$\langle |S_q|^2 \rangle$ 将随 q 值的增大而迅速减小。这就是说，与局域矩系统相反，可以认为弱铁磁金属中的自旋涨落是在 q 空间中局域的。而对于这两种情况都同样地给出了居里-外斯定律。

由以上比较可见，过去一直被认为是局域矩系统所特有的一些性质，如居里-外斯定律，实际上起源于连接局域矩和弱铁磁性这两个极限的非常一般的自旋涨落。因此很自然地将各种磁性金属想象为两者之间的中间情形。从这样的概念出发，守谷等人建立了自旋涨落的统一绘景。

对于自旋涨落，通常用下面两个量表征：

(1) 局域性振幅的均方值 $S_i^2 = N^{-1} \sum_q \langle |S_q|^2 \rangle$；

(2) 空间关联或短程有序度。

守谷等人按这两个特征量对磁性体进行了分类。如图5.22所示，纵轴代表自旋涨落的振幅或 S_i^2；横轴代表空间关联，其中左

端表示在 q 空间中局域，右端表示在实空间中局域，中间对应于空间关联程度的变化情形．由图可见，在局域矩极限的范围内，自旋

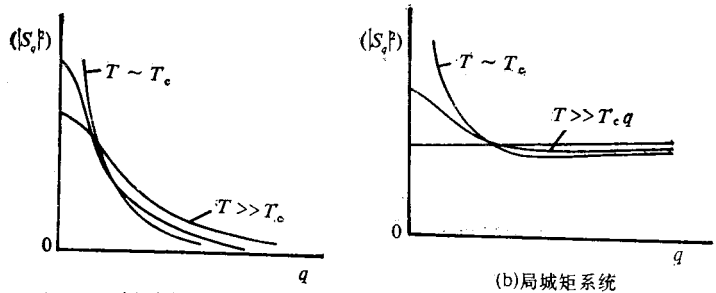


图 5.21　弱铁磁性金属(图 a) 和局域矩系统(图 b)中自旋涨落的特性比较

涨落在实空间中局域，其局域振幅大而且固定；在弱铁磁性金属极限的范围内，自旋涨落在 q 空间中局域，其振幅小而可变．而对于一般情形，则介于两者之间，自旋涨落具有某种程度的大小可变振幅以及某种程度的空间关联尺度．图中各种材料所处的位置是按照实验结果来排列的，其右下角及左上角区域的自旋涨落的动态

(I) 自 旋 涨 落

	在 q 空间局域					在实空间局域
小	近似铁磁金属 (a)					
	弱铁磁金属 (b)					
	反铁磁金属 (c)					
振	Cr	MnSi				
幅	CrB_2	α-Mn	$CeFe_2$			
	r-Mn	MnP	CoS_2			
	Ni	Co	Fe	Fe_3Pt	$FePt_3$	$MnPt_3$
饱				$FePd_3$		
和				局域矩系统 (d)		

(a) Pd, $HfZn_2$, $TiBe_2$, YRh_6B_4, $CeSn_3$, Ni-Pt 合金等

(b) Sc_3In, $ZrZn_2$, Ni_3Al, Fe_3Co_3Si, $TiBe_{2-x}Cu_x$, $LaRh_6B_4$, $CeRh_3B_2$, Ni-Pt 合金等

(c) β-Mn, V_3Se_4, V_3S_4, V_3Ce_8, Cr-Mo 合金等

(d) 磁性绝缘化合物，4 f 金属，Heusler 合金 (Pd_2MnSn 等)

(II) 理 论 方 法

	在q空间中局域		在实空间局域
小振幅	自洽的重整化方法		
	推广到较大的振幅	内插理论 一般振幅、非局域特征	相互作用的虚束缚态图形；
饱和	固定振幅的长波近似		局域的自旋涨落方法 局域矩理论

图 5.22 磁性体按自旋涨落的分类及相应的理论方法[61]

性质已经在理论上得到处理。对于中间部分自旋涨落的动态性质也已开展了一些有意义的探讨，现将一些主要的研究方法和结果一并列于图 5.22 中。

参 考 文 献

[1] J. H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys., 1953, **25**, 220.
[2] F. Bloch, Z. Phys., 1929, **57**, 545.
[3] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., 1935, **47**, 571.
[4] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc., 1936, **A154**, 656.
[5] J. C. Slater, Phys. Rev., 1936, **49**, 537, 931.
[6] C. Zener, Phys. Rev., 1951, **81**, 446.
[7] L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., 1953, **39**, 551.
[8] J. C. Slater, Rev. Mod. Phys., 1953, **25**, 199.
[9] N. F. Mott and K. W. Stevens, Phil. Mag., 1957, **2**, 1364.
[10] S. V. Vonsovsky, IZV, Acad. Nauk SSSR Ser. Fiz., 1957, **21**, 854.
[11] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc., 1938, **A165**, 372.
[12] C. Herring and C. Kittel, Phys. Rev., 1951, **81**, 869.
[13] K. K. Murata and S. Doniach, Phys. Rev. Lett., 1972, **29**, 285.
[14] T. Moriya and A. Kawabata, J. Phys. Soc. Japan, 1973, **34**, 639; **35**, 669.
[15] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. (London), 1963, **A276**, 238; 1964, **A277**, 237; 1964, **A281**, 401; 1965, **A285**, 542; 1966, **A296**, 82; 1966, **A296**, 100.
[16] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys., 1963, **30**, 275.
[17] M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. Lett., 1963, **10**, 159.
[18] D. N. Zubarev, Usp. Fiz. Nauk, 1960, **71**, 71.
[19] 李正中，固体理论，高等教育出版社，1985.

[20] P. W. Anderson, Solid State Phys., 1963, **14**, 99.
[21] 李伯臧等,金属电子论和游移电子磁性理论译文集,科学出版社,1985.
[22] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc., 1939, **A169**, 339.
[23] 伴野雄三,磁性,1976,271.
[24] M. Shimizu, Rep. Progr. Phys., 1981, **44**, 329.
[25] O. Gunnarsson, J. Phys. F: Metal Phys., 1976, **6**, 587.
[26] O. K. Andersen, et al., Physica, 1977, **B86—88**, 249.
[27] J. F. Janak, Phys. Rev., 1977, **B16**, 255.
[28] A. H. MacDonald, K. L. Liu and S. H. Vosko, Phys. Rev., 1977, **B16**, 777.
[29] F. Bloch, Z. Physik, 1930, **61**, 206.
[30] A. T. Aldred and P. H. Froehle, Int. J. Magn., 1972, **2**, 195.
[31] A. T. Aldred, Phys. Rev., 1975, **B11**, 2597.
[32] A. H. Wilson, The Theory of Metals, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1953, 144.
[33] M. Shimizu and M. Sakoh, J. Phys. Soc. Japan, 1974, **36**, 1000.
[34] G. Grimvall, J. Phys. Chem. Solids, 1968, **29**, 1221.
[35] G. S. Knapp and R. W. Jones, Phys. Rev., 1972, **B6**, 1761.
[36] E. P. Wohlfarth, Phys. Lett., 1962, **3**, 17.
[37] R. Gersdorf, J. Phys. Radium, 1962, **23**, 726.
[38] M. Shimizu and H. Yamada, J. Phys. Soc. Japan, 1968, **24**, 1236.
[39] H. Yamada, M. Yasui and M. Shimizu, J. Phys. F: Metal Phys., 1980, **10**, 913.
[40] J. E. Hebborn and E. H. Sondeimer, J. Phys. Chem. Solids, 1960, **13**, 105.
[41] R. Kubo and Y. Obata, J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, 547.
[42] J. E. Hebborn and N. H. March, Adv. Phys., 1970, **19**, 175.
[43] D. Gignoux, R. Lemaire, P. Molho, F. Tasset, 1981 Proc: 1980 Conf. on Cond. Mat. Div. Eps, Antwerpen.
[44] J. B. Mckinnon, D. Melville and E. W. Lee, J. Phys. C: Solid St. Phys., 1970, **3**, 46. ETAOINTT
[45] E. P. Wohlfarth and P. Rhodes, Phil. Mag., 1962, **7**, 1817.
[46] K. K. Murata and S. Doniach, Phys. Rev. Lett., 1972, **29**, 285.
[47] Y. Nakagawa, J. Phys. Soc. Japan., 1956, **11**, 855.
[48] C. Herring, Phys. Rev., 1952, **87**, 60.
[49] A. Blandin, Magnetism, Selected Topic, Ed. S. Foner, 1976, Chap. 1.
[50] T. Izuyama, D. J. Kim and R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 1963, **18**, 1025.
[51] H. A. Mook, R. M. Nicklow, E. D. Thompson and M. K. Wilkinson, *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**, 1450.
[52] H. A. Mook, J. W. Lynn and R. M. Nicklow, Phys. Rev. Lett., 1973, **30**, 556.
[53] H. A. Mook and J. W. Lynn, Phys. Rev., 1981, **B23**, 198.
[54] J. W. Lynn, Phys. Rev., 1975, **B11**, 2624.
[55] V. Korenman, J. L. Murray and R. E. Prange, Phys. Rev., 1977, **B16**,

4032, 4048; 1979, **B19**, 4691, 4698.
[56] S. H. Liu, Phys. Rev., 1977, **B15**, 4281; 1978, **B17**, 3629.
[57] T. Moriya, **J.** Phys. Soc. Japan, 1976, **40**, 933.
[58] B. T. Matthias and R. M. Bozorth, Phys. Rev., 1958, **100**, 604, **[$ZrZn_2$]**.
[59] B. T. Matthias, et al., Phys. Rev. Lett., **1961**, **7**, 7, [Sc_3In].
[60] T. Moriya and A. Kawabata, J. Phys. Soc. Japan, 1973, **34**, 639; **35**, 669.
[61] T. Moriya, **J.** Magn. Magn. Mat., 1979, **14**, **1**.
[62] T. Moriya and Y. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan, 1978, **45**, 397.
[63] T. Moriya, Electron Correlation and Magnetism in Narrow-Band Systems, Solid-State Science 29, Ed., T. Moriya Speringer-Verlag, 1981, **2—27**.

第六章　晶体场理论

近20年来逐步发展起来的单离子模型已经成功地实现了对磁性绝缘体、稀土金属及其合金的磁晶各向异性的微观计算．这一计算是建立在晶体场理论基础上的．为了介绍这一计算方法，需要首先介绍晶体场理论．

晶体场理论是计算离子能级的一种有效方法，在物理、化学、矿物学、激光光谱学以及顺磁共振中都有着广泛的应用．晶体场理论的基本思想是认为中心金属离子的电子波函数同周围离子（称为配位子）的电子波函数不相重叠，因而可以把组成晶体的离子分为两部分[1,2,3]：基本部分是中心金属离子，我们将其外层未满壳层的电子作为量子体系处理；非基本部分是周围的配位子离子，我们将它们作为产生静电场的经典体系处理．配位子所产生的静电场称为晶体场．由于这种电场的存在破坏了自由离子所具有的球形对称性，致使离子的能级发生分裂，从而造成了铁磁晶体的磁晶各向异性．

如果中心金属离子与其近邻离子的电子波函数存在着某种程度的重叠，则需应用配位场理论．这时，电子的径向波函数、晶体场强度将作为可调参数由实验确定．

如果中心金属离子与其近邻离子的电子波函数存在着严重重叠，则需应用分子轨道理论．

本章将首先介绍几种常见晶体的晶体场表达式；接着，将分别就弱场近似和强场近似两种情况具体计算 d^1 系统、d^2 系统、d^5 系统以及 f^1 系统在晶体场中的能级分裂．计算中我们采用群论方法．为了便于读者掌握这种方法，我们在本书末的附录中简单介绍了这里所需要的有关点群的基本知识，以供参考．有关配位场理论和分子轨道理论本书不再介绍．

§6.1 引　　言[4,5,6]

铁磁绝缘体由金属磁性离子和非金属离子组成．假定金属磁性离子为同一种离子，每个离子只包含一个未满壳层，未满壳层内有N个电子．考虑到近邻和非近邻离子所产生的晶体场效应以及磁性电子的自旋-轨道耦合作用，采用原子单位制（$e=1, m=1, \hbar=1, c=1$），则磁性电子系统的哈密顿量可近似写为

$$\mathscr{H}=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{z^*}{r_i}\right]+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\(i\neq i)}}^{N}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i=1}^{N}V(\boldsymbol{r}_i)+\sum_{i=1}^{N}\mathscr{H}_{\mathrm{L-S}}(i) \tag{6.1.1}$$

其中 $-\frac{1}{2}\Delta_i$ 为第 i 个电子的动能；z^* 为离子实的有效电荷，$-\frac{z^*}{r_i}$ 为第 i 个电子在离子实电场中的势能；$-V(\boldsymbol{r}_i)$ 为第 i 个电子在晶体场中的势能；$\mathscr{H}_{\mathrm{L-S}}(i)$ 为第 i 个电子的自旋-轨道耦合能量．

在式(6.1.1)中我们略去了超精细结构（HFS）作用以及自旋-自旋、轨道-轨道间的耦合作用．即使这样，对式(6.1.1)严格求解也是不可能的，只能采用微扰方法求出其近似解．为此，取N个互相独立地在自由离子实的有效电场中运动的电子所组成的系统（且不考虑这些电子的自旋-轨道耦合作用）作为基态．这样一个基态的哈密顿量为

$$\mathscr{H}_0=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{z^*}{r_i}\right] \tag{6.1.2}$$

由量子力学知道，式(6.1.2)所示的哈密顿量可以严格求解，它所满足的薛定谔方程为

$$\mathscr{H}_0\Phi=E_0\Phi \tag{6.1.3}$$

由于N个电子是彼此独立的，所以对一个电子来说，有

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta-\frac{z^*}{r}\right)\varphi=\varepsilon_0\varphi \tag{6.1.4}$$

解方程(6.1.4)，得单电子波函数φ及单电子能量ε_0，而满足式(6.1.3)的N电子系统的波函数Φ则应为单电子波函数φ所组成的斯莱特行列式，系统的基态能量应为

$$E_0=N\varepsilon_0 \tag{6.1.5}$$

把式(6.1.1)中除$\mathscr{H}_0$以外的项取作系统的微扰哈密顿量，记为

$$\mathscr{H}_1=\frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1\\(i\neq j)}}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i=1}^{N}V(\boldsymbol{r}_i)+\sum_{i=1}^{N}\mathscr{H}_{L-S}(i) \tag{6.1.6}$$

以Φ为基态波函数，采用简并态微扰方法可以计算出系统的微扰能量．为此，需要解如下的久期方程

$$\|\langle\Phi_r|\mathscr{H}_1|\Phi_s\rangle-\Delta E\delta_{rs}\|=0 \tag{6.1.7}$$

其中$r,s=1,2,\cdots,n$.这里n为Φ的简便度.这样的计算原则上是可行的，但实际上非常复杂．特别是对于电子数较多的情况，久期行列式阶数很高，晶体场理论的特点被湮没于浩繁的计算之中．一个简单办法是采用逐步微扰计算法，即把式(6.1.6)中的各微扰项按大小顺序排列，第一步先计算微扰哈密顿量中最大的一项，然后再依次计算其他的项．对于我们所要讨论的过渡金属离子来说，有以下三种情况：

(1) 弱场情况

$$\frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1\\(i\neq j)}}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}>-\sum_{i}V(\boldsymbol{r}_i)>\sum_{i}\mathscr{H}_{L-S}(i)$$

(2) 强场情况

$$-\sum_{i}V(\boldsymbol{r}_i)>\frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1\\(i\neq j)}}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}>\sum_{i}\mathscr{H}_{L-S}(i)$$

(3) 强自旋-轨道耦合情况

$$\frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1\\(i\neq j)}}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}},\quad\sum_{i}^{N}\mathscr{H}_{L-S}(i)>-\sum_{i}^{N}V(\boldsymbol{r}_i)$$

铁磁晶体中 3 d 和 4 f 电子的各种相互作用的相对大小如图 6.1 所示. 由图可见，3 d 族金属离子属(1)或(2)，拟或介于两者之间. 4 f 族金属离子属于情况(3). 关于常见晶体中 4 d，5d 电子的各种相互作用的相对大小以及同 3 d 电子的比较列于表 6.1. 由表可以看出，4 d 族、5 d 族金属离子应属于情况(2).

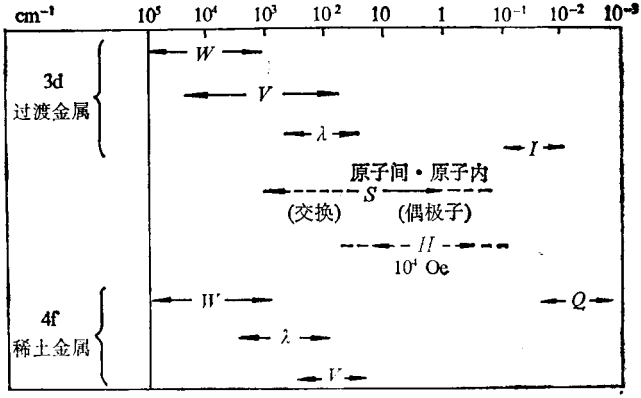


图 6.1 晶体内 3 d 和 4 f 电子的各种相互作用大小的比较. W 为电子间的库仑能，V 为晶体场能，λ 为自旋-轨道耦合能 ($1cm^{-1}\sim 1K$)

表 6.1 Fe 族，Pd 族及 Pt 族离子的库仑能量、晶体场能量及自旋—轨道耦合能量的大体比较

离 子	库仑能量 (cm^{-1})	晶体场能量 (cm^{-1})	自旋-轨道耦合能量 (cm^{-1})
Fe 族	$(10-40)\times10^3$	$(10-20)\times10^3$	100—800
Pd 族	$(5-20)\times10^3$	$(10-40)\times10^3$	400—2000
Pt 族	$(5-20)\times10^3$	$(20-40)\times10^3$	800—400

根据上面列举的情况，对于不同的过渡金属离子，需要采用不同方式的逐级微扰近似，主要可分为弱场近似和强场近似，其详细的计算过程后面还要介绍. 在此之前，我们先研究一下在各种晶体中晶体场的表达形式.

§6.2 晶 体 场[7,8]

现在我们研究配位子系统在中心金属离子的电子处所产生的晶体场.

设中心金属离子的离子核位于坐标原点，中心金属离子未满壳层某电子的位置以矢径 $\boldsymbol{r}$ 表示. 我们任取一配位子 i，它距中心离子核的矢径为 $\boldsymbol{R}_i$，所带的电荷为 q_i. 其情形如图 6.2 所示.

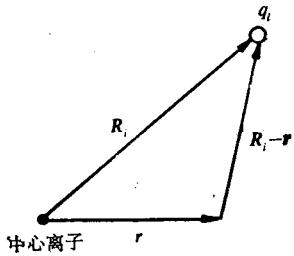


图 6.2 中心离子中的电子与某一配位子的相对位置图

若把配位子电荷 q_i 视为点电荷，则它在距中心离子核为 $\boldsymbol{r}$ 的电子处所产生的电场为

$$V_i = \frac{q_i}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i|} \tag{6.2.1}$$

配位子系统在距中心离子核为 $\boldsymbol{r}$ 的电子处所产生的电场为

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i|} \tag{6.2.2}$$

上式的求和应包括除中心离子以外的所有离子. 但事实上，由于远离中心的离子对于电场的贡献较小，因此一般只对最近邻的离子求和. 必要时，可以包括对次近邻离子的求和. 由于

$$(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)^2 = r^2 + R_i^2 - 2rR_i\cos\gamma \tag{6.2.3}$$

其中 γ 为矢径 $\boldsymbol{r}(r,\theta,\varphi)$ 与矢径 $\boldsymbol{R}_i(R_i,\Theta_i,\Phi_i)$ 之间的夹角. 因而有

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i|} = \frac{1}{R_i}\left\{1+\frac{r}{R_i}\left(\frac{r}{R_i}-2\cos\gamma\right)\right\}^{-\frac{1}{2}} \tag{6.2.4}$$

当 $R_i > r$ 时，上式可展为

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i|} = \frac{1}{R_i}\left\{1-\frac{1}{2}\frac{r^2}{R_i^2}+\frac{r}{R_i}\cos\gamma+\frac{3}{4}\times\frac{1}{2}\right.$$

$$\cdot \frac{r^2}{R_i^2} 4\cos^2\gamma + \cdots \Big\} = \frac{1}{R_i} \Big\{ 1 + \frac{r}{R_i}\cos\gamma + \frac{1}{2} \cdot \frac{r^2}{R_i^2}(3\cos^2\gamma - 1) + \cdots \Big\}$$

$$= \frac{1}{R_i} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r^\lambda}{R_i^{\lambda+1}} P_\lambda(\cos\gamma) \tag{6.2.5}$$

其中 $P_\lambda(\cos\gamma)$ 是勒让德 (Legendre) 多项式. 由勒让德多项式的加法定理可知

$$P_\lambda(\cos\gamma) = \sum_{k=-\lambda}^{\lambda} \frac{(\lambda - |k|)!}{(\lambda + |k|)!} P_\lambda^k(\cos\theta) P_\lambda^k(\cos\Theta_i) e^{ik(\varphi - \Phi_i)} \tag{6.2.6}$$

对于我们所要讨论的铁磁晶体来说，由于中心金属离子的磁电子只在离子核附近运动,不会跑到配位子范围以外的地方,所以满足 $r < R_i$ 的条件,因而可将式(6.2.2)表示为

$$V(r) = \sum_i q_i \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r^\lambda}{R_i^{\lambda+1}} \sum_{k=-\lambda}^{\lambda} \frac{(\lambda - |k|)!}{(\lambda + |k|)!} P_\lambda^k(\cos\theta) \cdot P_\lambda^k(\cos\Theta_i) e^{ik(\varphi - \Phi_i)} \tag{6.2.7}$$

考虑到勒让德多项式和球谐函数之间有如下的关系

$$Y_{\lambda,k}(\theta,\varphi) = (-1)^{\frac{k+|k|}{2}} \left[\frac{(\lambda - |k|)!(2\lambda + 1)}{(\lambda + |k|)! 4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot P_\lambda^k(\cos\theta) \cdot e^{ik\varphi} \tag{6.2.8}$$

因而可将式(6.2.7)改写为

$$V(r) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{k=-\lambda}^{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda + 1} Y_{\lambda,k}(\theta,\varphi) \sum_i q_i \frac{r^\lambda}{R_i^{\lambda+1}} Y_{\lambda,k}^*(\Theta_i, \Phi_i) \tag{6.2.9}$$

其中 $Y_{\lambda,k}^*(\Theta_i,\Phi_i)$ 是函数 $Y_{\lambda,k}(\Theta_i, \Phi_i)$ 的复数共轭. 如令

$$A_{\lambda,k} = \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \sum_i \frac{q_i Y_{\lambda,k}^*(\Theta_i, \Phi_i)}{R_i^{\lambda+1}} \tag{6.2.10}$$

则有

$$V(r) = V(r,\theta,\varphi) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{k=-\lambda}^{\lambda} A_{\lambda,k} r^\lambda Y_{\lambda,k}(\theta,\varphi) \tag{6.2.11}$$

这就是用点电荷模型所得到的晶体场。通常称为点电荷近似电场。如果不能把每个配位子的电荷分布视为点电荷，则可将它所激发的静电场等效为点电荷、电偶极矩、电四极矩所激发的电场的叠加。关于这个问题，这里不再介绍。

(6.2.11)式为一无穷级数。显然，无法算出它所有的各项。然而幸运的是，在晶体场计算中是将它放在球谐函数中进行积分，利用球谐函数的积分性质可知，只需算出这一无穷级数的少数几项。关于这一点可以说明如下：

由式(6.1.6)及式(6.1.7)知道，$-V(\boldsymbol{r})$ 是系统的微扰哈密顿量，因此，在计算中它必然以下面的形式出现在久期行列式的矩阵元中

$$\left\langle \Phi_r \left| -\sum_{i=1}^{N} V(\boldsymbol{r}_i) \right| \Phi_s \right\rangle \tag{6.2.12}$$

其中 Φ_r 和 Φ_s 是由单电子波函数所组成的斯莱特行列式。由于 $-V(\boldsymbol{r}_i)$ 是单电子算符，因此在式(6.2.12)的计算中，实际要算的是只涉及单电子算符和单电子波函数的一个积分，即

$$\langle \phi_{n,l,m} | -A_{\lambda,k} r^{\lambda} Y_{\lambda,k} | \phi_{n,l,m'} \rangle \tag{6.2.13}$$

其中

$$\phi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta,\varphi) \tag{6.2.14}$$

是单电子波函数。可见，在式(6.2.13)中我们所要计算的真正积分是

$$-A_{\lambda,k} \langle R_{n,l} | r^{\lambda} | R_{n,l} \rangle \langle Y_{l,m} | Y_{\lambda,k} | Y_{l,m'} \rangle \tag{6.2.15}$$

这里，我们假设金属磁性离子只有一个未满壳层。并且为了简单起见，可以略去组态间的相互作用。这样，式(5 2.15)所计算的仅限于左、右矢 n,l 相同的情况。这时，$\langle Y_{l,m} | Y_{\lambda,k} | Y_{l,m'} \rangle$ 仅在满足下述两个条件时不为零[9]：

(1) $\lambda \leqslant 2l$

这一点可以从关于群论的附录中推出。因为 $Y_{l,m}$ 是转动群的 $(2l+1)$ 维不可约表示 D^l 的基函数，$Y_{\lambda,k}$ 是转动群的 $(2\lambda+1)$ 维不可约表示 D^{λ} 的基函数。$Y_{\lambda,k}$ 与 $Y_{l,m}$ 的直积

$Y_{\lambda,k}Y_{l,m}$ 则应是该群的直积表示 $D^{\lambda}\otimes D^{l}$ 的基函数. 由于 $D^{\lambda}\otimes D^{l}$ 可按下式约化:

$$D^{\lambda}\otimes D^{l}=D^{\lambda+l}\oplus D^{\lambda+l-1}\oplus\cdots\oplus D^{|\lambda-l|}. \tag{6.2.16}$$

约化后的各项所对应的基函数分别为:

$$Y_{\lambda+l,m},\ Y_{\lambda+l-1,m},\cdots,Y_{|\lambda-l|,m}$$

依据球谐函数的正交性质不难看出,$\langle Y_{l,m}Y_{\lambda,k}Y_{l,m'}\rangle$ 仅当 $\lambda\leqslant 2l$ 时方不为零. 另外还需指出,由球谐函数的明显表达式容易证明,当 $m'+k\neq m$ 时,$\langle Y_{l,m}|Y_{\lambda,k}|Y_{l,m'}\rangle$ 亦必为零.

因此,当未满壳层是 d 壳层时,只需取 $\lambda\leqslant 4$; 当未满壳层是 f 壳层时,只需取 $\lambda\leqslant 6$.

(2) λ 应为偶数

由球谐函数的性质可知,当 l 为偶数时,$Y_{l,m}$ 为偶函数; 当 l 为奇数时,$Y_{l,m}$ 为奇函数. 因此,不论 l 为偶数还是为奇数,$Y^{*}_{l,m}$ 与 $Y_{l,m'}$ 之积永远为偶函数. 这就是说,在积分 $\langle Y_{l,m}|Y_{\lambda,k}|Y_{l,m'}\rangle$ 中被积函数的奇偶性完全取决于 λ 是奇数还是偶数. 因积分区域为一球形对称区域,故当被积函数为奇数时积分为零. 所以,仅当 λ 为偶数时,积分 $\langle Y_{l,m}|Y_{\lambda,k}|Y_{l,m'}\rangle$ 才不为零.

合并(1),(2)两条内容,我们得到:

(i) 当未满壳层的电子为 d 电子时,其晶体电场可取为

$$V(\boldsymbol{r})=A_{0,0}r^{0}Y_{0,0}+\sum_{k=-2}^{2}A_{2,k}r^{2}Y_{2,k}+\sum_{k=-4}^{4}A_{4,k}r^{4}Y_{4,k} \tag{6.2.17}$$

(ii) 当未满壳层的电子为 f 电子时,其晶体场可取为

$$V(\boldsymbol{r})=A_{0,0}r^{0}Y_{0,0}+\sum_{k=-2}^{2}A_{2,k}r^{2}Y_{2,k}+\sum_{k=-4}^{4}A_{4,k}r^{4}Y_{4,k}+\sum_{k=-6}^{6}A_{6,k}r^{6}Y_{6,k} \tag{6.2.18}$$

在上两式中,第一项 $A_{0,0}r^{0}Y_{0,0}$ 为常数项,可以略去. 我们强调指出,式(6.2.17)及式(6.2.18)并非完整的晶体场势,只是晶体场势中对 d 电子或 f 电子起作用的部分.

如果能具体知道金属磁性离子所在的晶体结构，上面的晶体场表达式不仅可以进一步简化，而且还可以算出晶体场的各项系数．下面仅就铁磁晶体中一些常遇到的晶体结构进行计算．

一、O_h 群晶体场势

我们首先讨论位于正八面体和立方体中心的磁性离子的晶体场势．正八面体与立方体的结构及对称操作示于图 6.3，它们的对称操作同属于 O_h 群．

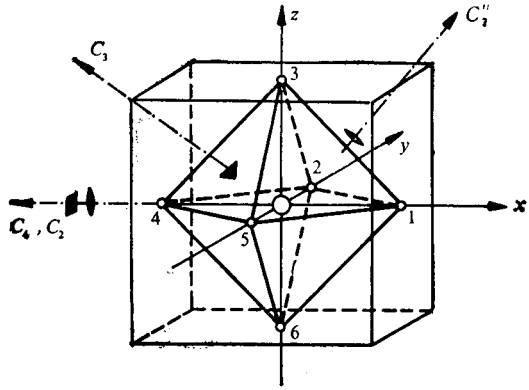


图 6.3　正八面体和立方体结构及对称操作图．
其中●，▲，◆分别表示二次、三次、四次对称轴

设 6 个相同的配位子占据正八面体的 6 个顶点，中心金属离子位于正八面的中心；或 8 个相同的配位子占据立方体的 8 个顶点，中心金属离子位于立方体的体心．在这样的对称下均可利用 O_h 群的对称操作求出其晶体场势．O_h 群共有 48 个对称操作，它们是

E：全同操作．

$8C_3$：以立方体的 4 条体对角线(即穿过正八面体中心与 8 个面中心的 4 条线)为三次旋转轴的 8 个操作．

$3C_2$：以立方体的 3 个坐标轴(即穿过正八面体中心与 6 个顶点的 3 条线)为二次旋转轴的 3 个操作．

$6C_4$：绕 x, y, z 轴旋转 $\pm\frac{\pi}{2}$ 的 6 个操作。

$6C_2'$：以穿过八面体中心与八面体棱边中点为轴的二次旋转操作。

以上 24 种纯旋转操作再加上每种纯旋转操作与正八面体(或立方体）所具有的反演操作（i）的组合：$iE, 8iC_3, 3iC_2, 6iC_4, 6iC_2'$，共有 48 种对称操作。由于在这 48 种对称操作下电荷的分布不变，因而对于这 48 种对称操作电场势 $V(\boldsymbol{r})$ 也应不变。据此可以得到正八面体中心(或立方体体心)金属离子的 f 电子和 d 电子的晶体场势。

（1）运用对称操作 C_4 将坐标系绕 z 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$。这样，旧坐标系中坐标为 (r,θ,φ) 的点，在新坐标系中坐标为 $r'=r, \theta'=\theta, \varphi'=\varphi-\frac{\pi}{2}$。将这一操作作用于球谐函数，得

$$\begin{aligned} P_{C_{4z}}Y_{\lambda,k}(\theta,\varphi) &= P_{C_{4z}}\left\{\Theta_{\lambda,k}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik\varphi}\right\} \\ &= \Theta_{\lambda,k}(\theta')\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik\varphi} \\ &= \Theta_{\lambda,k}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik(\varphi-\frac{\pi}{2})} \\ &= e^{-ik\frac{\pi}{2}}Y_{\lambda,k}(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{6.2.19}$$

可见，球谐函数 $Y_{\lambda,k}(\theta,\varphi)$ 经对称操作 C_{4z} 后，多出一个因子 $e^{-ik\frac{\pi}{2}}$。因此，将 $P_{C_{4z}}$ 作用于式(6.2.18)，得到

$$\begin{aligned} P_{C_{4z}}V(\boldsymbol{r}) = A_{0,0}r^0Y_{0,0} &+ \sum_{k=-4}^{4}A_{2,k}r^2e^{-ik\frac{\pi}{2}}Y_{2,k} \\ &+ \sum_{k=-4}^{4}A_{4,k}r^4e^{-ik\frac{\pi}{2}}Y_{4,k} + \sum_{k=-6}^{6}A_{6,k}r^6e^{-ik\frac{\pi}{2}}Y_{6,k} \end{aligned} \tag{6.2.20}$$

由于 $V(\boldsymbol{r})$ 对于操作 C_{4z} 是一不变量，因而应有

$$P_{C_{4z}}V(r) = V(r) \tag{6.2.21}$$

进一步考虑到式(6.2.20)中的各项互相正交因而互相独立，所以必有

$$e^{-ik\frac{\pi}{2}} = 1 \tag{6.2.22}$$

这就是说，应要求

$$k = 0, \pm 4, \pm 8, \pm 12, \cdots, \pm 4n, \cdots$$

其中 n 为正整数。于是，$V(r)$ 可简化为

$$\begin{aligned} V(r) = {} & A_{0,0}r^0Y_{0,0} + A_{2,0}r^2Y_{2,0} + A_{4,-4}r^4Y_{4,-4} \\ & + A_{4,0}r^4Y_{4,0} + A_{4,4}r^4Y_{4,4} + A_{6,-4}r^6Y_{6,-4} \\ & + A_{6,0}r^6Y_{6,0} + A_{6,4}r^6Y_{6,4}. \end{aligned} \tag{6.2.23}$$

(2) 再运用对称操作 σ_{xz}（即操作 iC_{2y}）将坐标系相对 x-z 平面作反射操作。经这一操作后，在旧坐标系中坐标为 x,y,z 的点，在新坐标系中坐标为 $x'=x$，$y'=-y$，$z'=z$。利用直角坐标的球谐函数表达式可知

$$P_{\sigma_{xz}}Y_{0,0} = Y_{0,0}$$

$$P_{\sigma_{xz}}Y_{2,0} = Y_{2,0}$$

$$P_{\sigma_{xz}}Y_{4,0} = Y_{4,0}$$

$$\begin{aligned} P_{\sigma_{xz}}Y_{4,4} &= P_{\sigma_{xz}}\left[\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\cdot\sqrt{\frac{35}{128}}\cdot\frac{(x+iy)^4}{r^4}\right] \\ &= \sqrt{\frac{9}{4\pi}}\cdot\sqrt{\frac{35}{128}}\cdot\frac{(x-iy)^4}{r^4} \\ &= Y_{4,-4} \end{aligned}$$

$$P_{\sigma_{xz}}Y_{4,-4} = Y_{4,4}$$

$$P_{\sigma_{xz}}Y_{6,0} = Y_{6,0}$$

$$P_{\sigma_{xz}}Y_{6,4} = Y_{6,-4}$$

$$P_{\sigma_{xz}}Y_{6,-4} = Y_{6,4}$$

由此得到

$$\begin{aligned} P_{\sigma_{xz}}V(r) = {} & A_{0,0}r^0Y_{0,0} + A_{2,0}r^2Y_{2,0} + A_{4,-4}r^4Y_{4,4} \\ & + A_{4,0}r^4Y_{4,0} + A_{4,4}r^4Y_{4,-4} + A_{6,-4}r^6Y_{6,4} \\ & + A_{6,0}r^6Y_{6,0} + A_{6,4}r^6Y_{6,-4} \end{aligned} \tag{6.2.24}$$

由于 $V(r)$ 在操作 σ_{xz} 作用下不变，因而必有

$$A_{4,4} = A_{4,-4}$$

$$A_{6,4} = A_{6,-4}$$

于是，$V(r)$ 变为

$$\begin{aligned} V(r) = {} & A_{0,0}r^0Y_{0,0} + A_{2,0}r^2Y_{2,0} + A_{4,0}r^4Y_{4,0} \\ & + A_{4,4}r^4(Y_{4,4} + Y_{4,-4}) + A_{6,0}r^6Y_{6,0} \\ & + A_{6,4}r^6(Y_{6,4} + Y_{6,-4}) \end{aligned} \tag{6.2.25}$$

(3) 运用对称操作 C_3 将坐标系绕[111]轴旋转 $\frac{2\pi}{3}$。这时新旧坐标之间的关系为 $x' = y$，$y' = z$，$z' = x$。

将式(6.2.25)所包含的球谐函数写成直角坐标的形式

$$\begin{aligned} V(r) = {} & A_{0,0}r^0Y_{0,0} + A_{2,0}r^2\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\cdot\sqrt{\frac{1}{4}}\,r^{-2} \\ & \cdot(-x^2 - y^2 + 2z^2) + A_{4,0}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{64}}\,r^{-4} \\ & \cdot(3x^4 + 3y^4 + 8z^4 + 6x^2y^2 - 24x^2z^2 - 24y^2z^2) \\ & + A_{4,4}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\cdot\sqrt{\frac{35}{128}}\,r^{-4}(2x^4 - 12x^2y^2 + 2y^4) \\ & + A_{6,0}r^6\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\cdot\frac{1}{16}\cdot r^{-6}(231z^6 - 315r^2z^4 \\ & + 105r^4z^2 - 5r^6) + A_{6,4}r^6\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{63}{512}}\,r^{-6} \\ & \cdot(11z^2 - r^2)(2x^4 - 12x^2y^2 + 2y^4) \end{aligned} \tag{6.2.26}$$

再将 P_{C_3} 作用于 $V(r)$，得到

$$\begin{aligned} P_{C_3}V(r) = {} & A_{0,0}r\,Y_{0,0} + A_{2,0}r^2\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}\,r^{-2}(-y^2 - z^2 \\ & + 2x^2) + A_{4,0}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{64}}\,r^{-4}(3y^4 + 3z^4 \\ & + 8x^4 + 6y^2z^2 - 24y^2x^2 - 24z^2x^2) \end{aligned}$$

$$+ A_{4,4}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{128}}\cdot r^{-4}(2y^4 - 12y^2z^2 + 2z^4)$$

$$+ A_{6,0}r^6\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\frac{1}{16}r^{-6}\cdot(231x^6 - 315r^2x^4$$

$$+ 105r^4x^2 - 5r^6) + A_{6,4}r^6$$

$$\cdot\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{63}{512}}r^{-6}(11x^2 - r^2)$$

$$\cdot(2y^4 - 12y^2z^2 + 2z^4) \qquad (6.2.27)$$

由于 $P_{C_3}V(r) = V(r)$，这就要求式(6.2.26)与式 6.2.27) 中变量 x, y, z 同幂次的项系数相等.

在式 (6.2.26) 中 x^2 项的系数为 $-A_{2,0}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\cdot\sqrt{\frac{1}{4}}$，在式 (6.2.27)中 x^2 项的系数为 $2A_{2,0}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\cdot\sqrt{\frac{1}{4}}$. 由于两者相等，故必有 $A_{2,0} = 0$.

再由式(6.2.27)与式(6.2.26)中 z^4 项的系数相等，得到

$$A_{4,0}\sqrt{\frac{1}{64}}\times 3 + A_{4,4}\sqrt{\frac{35}{128}}\times 2 = A_{4,0}\sqrt{\frac{1}{64}}\times 8$$

因而有 $A_{4,4} = \sqrt{\frac{5}{14}}A_{4,0}$

最后，由式(6.2.27)与式(6.2.26)中 z^6 项的系数相等得出

$$A_{6,4} = -\sqrt{\frac{7}{2}}A_{6,0}$$

考虑到以上系数间的关系，得 O_h 群晶体场势为

$$V_{O_h}(r) = A_{0,0}r^0Y_{0,0} + A_{4,0}r^4\left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{4,4} + Y_{4,-4})\right]$$

$$+ A_{6,0}r^6\left[Y_{6,0} - \sqrt{\frac{7}{2}}(Y_{6,4} + Y_{6,-4})\right] \qquad (6.2.28)$$

上式既适合正八面体结构，也适合立方体结构. 当然，这两种结构的 $A_{0,0}, A_{4,0}, A_{6,0}$ 值并不相同. 下面我们分别就正八面体和立方

体两种结构求出这 3 个系数的表达形式。

1. 正八面体的晶体场势

设配位子占据着正八面体的 6 个顶点，所带的电荷为 $-q$，各顶点至正八面体中心的距离为 R。由正八面体的结构不难求出各顶点的角坐标为

$$\left.\begin{aligned}\Theta_1 &= \frac{\pi}{2}\\ \Phi_1 &= 0\end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned}\Theta_2 &= \frac{\pi}{2}\\ \Phi_2 &= \frac{\pi}{2}\end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned}\Theta_3 &= 0\\ \Phi_3 &= 0\end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned}\Theta_4 &= \frac{\pi}{2}\\ \Phi_4 &= \pi\end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned}\Theta_5 &= \frac{\pi}{2}\\ \Phi_5 &= \frac{3\pi}{2}\end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned}\Theta_6 &= \pi\\ \Phi_6 &= 0\end{aligned}\right\}$$

将各顶点的坐标代入(6.2.10)式，得

$$\begin{aligned}A_{0,0} &= -\frac{4\pi q}{R} \times 6 \times \sqrt{\frac{1}{4\pi}} = -12\sqrt{\pi}\,\frac{q}{R}\\ A_{4,0} &= -\frac{4\pi q}{9R^5}\left[Y^*_{4,0}(\Theta_1, \Phi_1) + Y^*_{4,0}(\Theta_2, \Phi_2)\right.\\ &\quad + Y^*_{4,0}(\Theta_3, \Phi_3) + Y^*_{4,0}(\Theta_4, \Phi_4)\\ &\quad \left. + Y^*_{4,0}(\Theta_5, \Phi_5) + Y^*_{4,0}(\Theta_6, \Phi_6)\right]\\ &= -\frac{4\pi q}{9R^5}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{9}{128}} \times [12 + 6]\\ &= -\frac{7\sqrt{\pi}}{3}\frac{q}{R^5} \qquad (6.2.29)\\ A_{6,0} &= -\frac{3\sqrt{\pi}}{2\sqrt{13}}\frac{q}{R^7}\end{aligned}$$

由此可得正八面体中心 f 电子所受的晶体场势

$$V(r) = -12\sqrt{\pi}\,\frac{q}{R}\,Y_{0,0} - \frac{7\sqrt{\pi}}{3}\,\frac{q}{R^5}\,r^4\left[Y_{4,0}\right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{5}{14}} \cdot (Y_{4,4} + Y_{4,-4})\right]$$

$$-\frac{3\sqrt{\pi}}{2\sqrt{13}}\frac{q}{R^7}r^6\left[Y_{6,0}-\sqrt{\frac{7}{2}}(Y_{6,4}+Y_{6,-4})\right]$$

(6.2.30)

如果处于正八面体中心的是 d 电子，则所受的晶体场势可由上式取前两项得到.

2. 立方体的晶体场势

设配位子占据立方体的 8 个顶点，所带电荷为$-q$，各顶点离立方体体心的距离为 R. 根据立方体的晶体结构容易得到各顶点的角坐标：

$$\Theta_1=\Theta_2=\Theta_3=\Theta_4=\cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$$

$$\Phi_1=0,\quad \Phi_2=\frac{\pi}{2},\quad \Phi_3=\pi,\quad \Phi_4=\frac{3\pi}{2}$$

$$\Theta_5=\Theta_6=\Theta_7=\Theta_8=\cos^{-1}\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$$

$$\Phi_5=0,\quad \Phi_6=\frac{\pi}{2},\quad \Phi_7=\pi,\quad \Phi_8=\frac{3\pi}{2}$$

将这些数值代入式(6.2.10)，得到

$$A_{0,0}=-\frac{16\sqrt{\pi}\,q}{R}$$

$$A_{4,0}=\frac{56\sqrt{\pi}\,q}{27R^5} \qquad (6.2.31)$$

$$A_{6,0}=-\frac{32\sqrt{\pi}\,q}{9\sqrt{13}R^7}$$

于是可得处于立方体中心的 f 电子所受的晶体场势

$$V(r)=-\frac{16\sqrt{\pi}\,q}{R}Y_{0,0}+\frac{56\sqrt{\pi}\,q}{27R^5}r^4$$

$$\cdot\left[Y_{4,0}+\sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\right]$$

$$-\frac{32\sqrt{\pi}\,q}{9\sqrt{13}R^7}r^6\left[Y_{6,0}-\sqrt{\frac{7}{2}}(Y_{6,4}+Y_{6,-4})\right] \tag{6.2.32}$$

立方体中心 d 电子所受的晶体场势可由上式取前两项得出.

二、D_{3h} 群晶体场势

现在我们讨论位于正六面体中心的金属离子的 d 电子的晶体场势. 正六面体的结构如图 6.4 所示. 它的全部对称操作构成 D_{3h} 群.

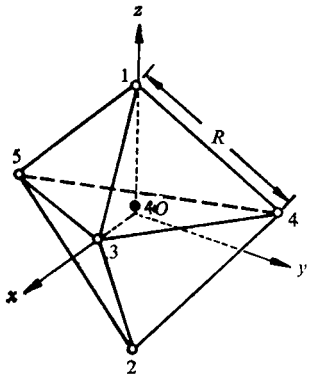


图 6.4 正六面体结构示意图

D_{3h} 群共有 12 个对称操作,它们是

E: 全同操作.

$2C_3$: 绕 z 轴的三次旋转对称.

$3C_2$: 绕六面体中心 (O 点)与 x-y 平面中的 3 个顶点 (3,4,5) 的连线 $O3$,$O4$,$O5$ 的二次旋转对称.

σ_h: 对 x-y 平面的反射.

$2S_3$: 绕 z 轴转 $2\pi/3$ 或 $-2\pi/3$ 角再对 x-y 平面反射.

$3\sigma_v$: 以过 z 轴并分别通过 3,4,5 三点的 3 个平面作反射.

利用这些对称操作便可将中心金属离子的 d 电子所受的晶体场势加以简化:

(1) 利用对称操作 $2C_3$ 将坐标系绕 z 轴旋转 $2\pi/3$. 采用类似于计算 O_h 群晶体场势的做法,得到

$$e^{-ik\frac{2\pi}{3}}=1 \tag{6.2.33}$$

因而有

$$k=0,\ \pm3,\ \pm6,\cdots,\pm3n,\cdots$$

其中 n 为正整数. 于是式(6.2.17)所示的 d 电子的晶体场势变为

$$V(r)=A_{0,0}r^0Y_{0,0}+A_{2,0}r^2Y_{2,0}+A_{4,0}r^4Y_{4,0}+A_{4,3}r^4Y_{4,3}+A_{4,-3}r^4Y_{4,-3} \tag{6.2.34}$$

(2) 再运用对称操作 σ_h 对 x-y 平面作反射，这时新旧坐标的关系为 $x'=x$，$y'=y$，$z'=-z$。因而有

$$P_{\sigma_h}Y_{2,0}=Y_{2,0}$$

$$P_{\sigma_h}Y_{4,0}=Y_{4,0}$$

$$P_{\sigma_h}Y_{4,3}=P_{\sigma_h}\left\{-\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{16}}\frac{z(x+iy)^3}{r^4}\right\}$$

$$=-\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{16}}\frac{z'(x'+iy')^3}{r^4}$$

$$=\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{16}}\frac{z(x+iy)^3}{r^4}=-Y_{4,3}$$

同样，

$$P_{\sigma_h}Y_{4,-3}=-Y_{4,-3}$$

因此，欲使 $P_{\sigma_h}V(r)=V(\boldsymbol{r})$，必有

$$A_{4,3}=-A_{4,3}=0,\quad A_{4,-3}=-A_{4,-3}=0$$

于是式(6.2.34)成为

$$V(\boldsymbol{r})=A_{0,0}r^0Y_{0,0}+A_{2,0}r^2Y_{2,0}+A_{4,0}r^4Y_{4,0}\qquad(6.2.35)$$

上式适合于任何具有 D_{3h} 群对称性的系统。对于正六面体来说，设配位子占据着它的5个顶点，所带电荷为$-q$，中心金属离子位于正六面体的中心。如令各顶点间的距离为 R，则可写出5个顶点的极坐标如下：

$$\begin{cases}R_1=\sqrt{\dfrac{2}{3}}R\\ \Theta_1=0\\ \Phi_1=0\end{cases}\qquad\begin{cases}R_2=\sqrt{\dfrac{2}{3}}R\\ \Theta_2=\pi\\ \Phi_2=0\end{cases}\qquad\begin{cases}R_3=\dfrac{\sqrt{3}}{3}R\\ \Theta_3=\dfrac{\pi}{2}\\ \Phi_3=0\end{cases}$$

$$\begin{cases}R_4=\dfrac{\sqrt{3}}{3}R\\ \Theta_4=\dfrac{\pi}{2}\\ \Phi_4=\dfrac{2\pi}{3}\end{cases}\qquad\begin{cases}R_5=\dfrac{\sqrt{3}}{3}R\\ \Theta_5=\dfrac{\pi}{2}\\ \Phi_5=-\dfrac{2\pi}{3}\end{cases}$$

将以上各顶点的坐标代入式(6.2.10),得到

$$A_{0,0}=-\sqrt{4\pi}(\sqrt{6}+3\sqrt{3})\frac{q}{R}$$

$$A_{2,0}=\sqrt{\frac{\pi}{5}}(9\sqrt{3}-3\sqrt{6})\frac{q}{R^3} \tag{6.2.36}$$

$$A_{4,0}=-\frac{\sqrt{\pi}}{4}(2\sqrt{6}+27\sqrt{3})\frac{q}{R^5}$$

由此得出正六面体中心离子的 d 电子晶体场势为

$$V(r)=-\sqrt{4\pi}(\sqrt{6}+3\sqrt{3})\frac{q}{R}Y_{0,0}$$
$$+\sqrt{\frac{\pi}{5}}(9\sqrt{3}-3\sqrt{6})\frac{q}{R^3}r^2Y_{2,0}$$
$$-\sqrt{\frac{\pi}{4}}(2\sqrt{6}+27\sqrt{3})\frac{q}{R^5}r^4Y_{4,0} \tag{6.2.37}$$

三、T_d 群晶体场势

在这一部分，我们将讨论位于正四面体中心的金属离子的 d 电子所受的晶体场势. 正四面体的结构及对称操作如图 6.5 所示.

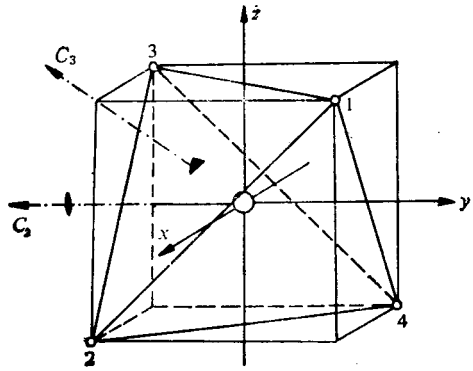


图 6.5 正四面体结构及对称操作图.
● 为二次对称轴 ▲为三次对称轴

正四面体的全部对称操作构成 T_d 群，T_d 群是 O_h 群的子群，它共有 24 个对称操作：

E：全同操作.

$8C_3$：绕立方体的 4 条体对角线旋转 $2\pi/3$ 或 $-2\pi/3$.

$3C_2$：绕图中 x,y,z 轴旋转 π.

$6S_4$：绕 x, y, z 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$ 或 $-\frac{\pi}{2}$，然后再对过四面体中心并垂直旋转轴的平面作反射。因此也可写作 $6\sigma_h C_4$。

$6\sigma_d$：以连接图中立方体对边中点的连线为轴旋转 π，然后再对四面体中心作反演，故也可写为 $6iC_2'$。这一操作实际上就是对垂直于该轴并通过四面体中心的平面作反射。

用类似于计算 O_h 群晶体场势的方法，可将处于正四面体中心的金属离子的 d 电子所受的晶体场势化简：

(1) 利用对称操作 C_{2z} 使坐标系绕 z 轴旋转 π，可得

$$k = 0, \pm 2, \pm 4, \cdots, \pm 2n, \cdots$$

其中 n 为正整数。

(2) 利用对称操作 S_4 或 σ_d 可得

$$A_{2,0} = A_{2,2} = A_{2,-2} = A_{4,2} = A_{4,-2} = 0$$

$$A_{4,4} = A_{4,-4} = \sqrt{\frac{5}{14}} A_{4,0}$$

最后得出，位于正四面体中心的金属离子的 d 电子所受的晶场势为

$$V_{Td}(\boldsymbol{r}) = A_{0,0} r^0 Y_{0,0} + A_{4,0} r^4 \left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \right] \tag{6.2.38}$$

设正四面体的 4 个顶点上各有一个电荷为 $-q$ 的配位子，它们与正四面体中心的距离为 R。由于 4 个顶点的角坐标为

$$\begin{cases} \Theta_1 = \cos^{-1} \sqrt{\frac{1}{3}} \\ \Phi_1 = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} \Theta_2 = \cos^{-1} \left(-\sqrt{\frac{1}{3}} \right) \\ \Phi_2 = \frac{3}{2} \pi \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Theta_3 = \cos^{-1} \sqrt{\frac{1}{3}} \\ \Phi_3 = \pi \end{cases} \qquad \begin{cases} \Theta_4 = \cos \left(-\sqrt{\frac{1}{3}} \right) \\ \Phi_4 = \frac{1}{2} \pi \end{cases}$$

因而可以得到

$$A_{0,0}=-8\sqrt{\pi}\,\frac{q}{R}$$

$$A_{4,0}=\frac{28\sqrt{\pi}}{27}\,\frac{q}{R^5} \tag{6.2.39}$$

于是，式(6.2.38)可具体表示为

$$V(r)=-8\sqrt{\pi}\,\frac{q}{R}\,Y_{0,0}+\frac{28\sqrt{\pi}}{27}\,\frac{q}{R^5}\,r^4 \cdot\left[Y_{4,0}+\sqrt{\frac{5}{14}}\,(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\right] \tag{6.2.40}$$

四、D_{4h} 群晶体场势

对于图 6.3 所示的正八面体，令 x-y 平面的 4 个顶点保持不动，而让 z 轴上的两个顶点沿着 z 轴同时向外(或同时向内)移动同样的距离，这样便得到伸长(或压缩)的八面体(图 6.6 示出了伸长的八面体)．这种伸长或压缩的八面体的对称性显然比正八面体低，它的全部对称操作构成了 D_{4h} 群．D_{4h} 群也是 O_h 群的子群，它包括 16 个对称操作：

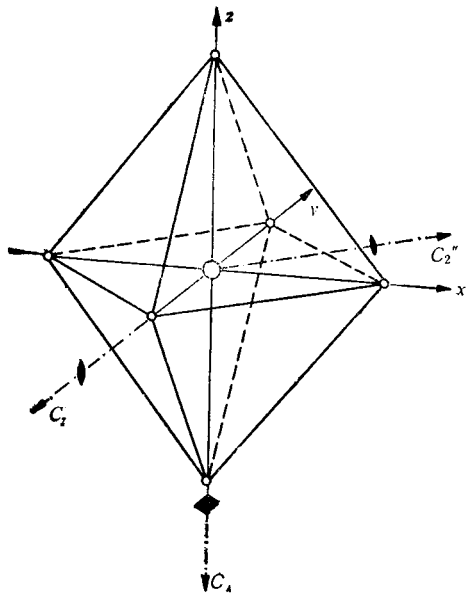


图 6.6 沿 z 轴伸长的八面体结构及对称操作图．
● 为二次对称轴；◆ 为四次对称轴

E：全同操作．

$2C_4$：绕 z 轴旋转 $\pm\frac{\pi}{2}$．

C_2：绕 z 轴旋转 π。

$2C_2'$：绕 x 轴或 y 轴旋转 π。

$2C_2''$：绕 $\angle xoy$ 的平分线旋转 π。

以上是 8 种纯旋转操作，每种操作再同反演操作 i 相结合，便得 16 种对称操作。利用这些对称操作可使其中心位置的 d 电子的晶体场势得以简化：

(1) 利用操作 C_4 将坐标系绕 z 轴转动 $\frac{\pi}{2}$，可得

$k = 0, \pm 4, \pm 8, \cdots, 4n, \cdots$ 其中 n 为正整数。

(2) 利用对称操作 C_2' 或 C_2''，可得

$$A_{4,4} = A_{4,-4}$$

于是，位于 D_{4h} 群对称操作中心的 d 电子的晶体场势变为

$$V_{D_{4h}}(r) = A_{0,0}r^0Y_{0,0} + A_{2,0}r^2Y_{2,0} + A_{4,0}r^4Y_{4,0} + A_{4,4}r^4(Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \tag{6.2.41}$$

如伸长或压缩的八面体的 6 个顶点上各有一个电荷为 $-q$ 的配位子，x-y 平面上 4 个顶点到八面体中心的距离为 R_0，z 轴上两个顶点到八面体中心的距离为 R_1，则由各顶点的角坐标：

$$\begin{cases} \Theta_1 = \frac{\pi}{2} \\ \Phi_1 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \Theta_2 = \frac{\pi}{2} \\ \Phi_2 = \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} \Theta_3 = \frac{\pi}{2} \\ \Phi_3 = \pi \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Theta_4 = \frac{\pi}{2} \\ \Phi_4 = \frac{3\pi}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} \Theta_5 = 0 \\ \Phi_5 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \Theta_6 = \pi \\ \Phi_6 = 0 \end{cases}$$

可得式(6.2.41)各项的系数如下：

$$A_{0,0} = -4\sqrt{\pi}\left(\frac{2}{R_0} + \frac{1}{R_1}\right)q$$

$$A_{2,0} = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}}\left(\frac{1}{R_0^3} - \frac{1}{R_1^3}\right)q \tag{6.2.42}$$

$$A_{4,0} = -\frac{\sqrt{\pi}}{3}\left(\frac{3}{R_0^5}+\frac{4}{R_1^5}\right)q$$

$$A_{4,4} = -\frac{7\sqrt{5\pi}}{3\sqrt{14}}\cdot\frac{q}{R_0^5}$$

由此得到伸长或压缩八面体中心离子的 d 电子晶体场势

$$\begin{aligned}V(r) = &-4\sqrt{\pi}\left(\frac{2}{R_0}+\frac{1}{R_1}\right)qY_{0,0}\\&+4\sqrt{\frac{\pi}{5}}\left(\frac{1}{R_0^3}-\frac{1}{R_1^3}\right)\cdot qr^2Y_{2,0}\\&-\frac{\sqrt{\pi}}{3}\left(\frac{3}{R_0^5}+\frac{4}{R_1^5}\right)qr^4Y_{4,0}-\frac{7\sqrt{5\pi}}{3\sqrt{14}}\\&\cdot\frac{q}{R_0^5}\cdot r^4(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\end{aligned} \tag{6.2.43}$$

§6.3 $3d^1$ 系统在晶体场中的能级分裂[10,11]

我们首先讨论 3d 金属离子只包含一个 d 电子的系统（如 Sc^{2+}, Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}, Mn^{6+}）在晶体场中能级分裂[12]. 由于 $3d^9$ 电子系统（如 Ni^+, Cu^{2+}）相当于 $3d^1$ 空穴，两者之间的区别仅在于电荷的符号不同，因此可以放在一起讨论.

考虑到晶体场作用及自旋-轨道耦合作用后，$3d^1$ 电子系统的哈密顿量可表示为

$$\mathscr{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{z^*}{r} - V(r) + \mathscr{H}_{L-S} \tag{6.3.1}$$

对于 3d 金属离子来说，由实验可知，自旋-轨道耦合能量 $\mathscr{H}_{L-S}$ 远低于上式中其他项的能量. 因此在计算晶体场作用时，可将它略去不计. 于是 $3d^1$ 电子系统的哈密顿量可近似为

$$\mathscr{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{z^*}{r} - V(r) \tag{6.3.2}$$

对于这样一个哈密顿量，其薛定谔方程尚无法严格求解，通常采用

微扰法作近似计算. 由于 $3d^1$ 系统的晶场能比孤立离子实中单个 d 电子的能量小得多，故可把 $V(r)$ 取为微扰哈密顿量，记作

$$\mathscr{H}_1 = -V(r) \tag{6.3.3}$$

未微扰系统的哈密顿量为

$$\mathscr{H}_0 = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{z^*}{r} \tag{6.3.4}$$

其相应的薛定谔方程为

$$\mathscr{H}_0\psi = E_0\psi \tag{6.3.5}$$

这实际上是单个电子在孤立离子实中运动的薛定谔方程，显然可以严格求解. 对于 d 电子来说，其本征能量 E_0 等于原子中 d 壳层的单电子能量

$$E_0 = \varepsilon_{3d} \tag{6.3.6}$$

对应于 ε_{3d} 的本征函数是下列 5 个 3d 电子的轨道波函数

$$\phi_{3,2,m} = R_{3,2}(r)Y_{2,m}(\theta,\varphi) \tag{6.3.7}$$
$$m = -2,-1,0,1,2$$

其中

$$Y_{2,\pm2} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \times \sqrt{\frac{3}{8}}\frac{(x\pm iy)^2}{r^2}$$

$$Y_{2,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \times \sqrt{\frac{3}{2}}\frac{z(x\pm iy)}{r^2}$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \times \sqrt{\frac{1}{4}}\frac{3z^2-r^2}{r^2}$$

当然，上述 5 个轨道波函数的任何 5 个线性独立的线性组合也是对应本征能量 ε_{3d} 的本征函数. 考虑到每个轨道态又都可以和两种自旋态 α 或 β 相组合 $\left(\alpha$ 和 β 分别代表自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 的自旋态$\right)$，因此本征态是 10 度简并的，把它们记作

$$\varphi_i\left\{\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}, \quad i = 1,2,3,4,5 \tag{6.3.8}$$

这 10 个态的集合称为 ^2D 项. 为了确定自由离子的 ^2D 项在计入

晶体场作用后的能量变化，需要应用简并态微扰理论计算微扰能量。具体的说，就是要解如下的 10×10 久期行列式方程

$$\begin{vmatrix} H_{1\alpha,1\alpha}-\Delta\varepsilon & H_{1\alpha,2\alpha} & \cdots & H_{1\alpha,5\alpha} & H_{1\alpha,1\beta} & \cdots & H_{1\alpha,5\beta} \\ H_{2\alpha,1\alpha} & H_{2\alpha,2\alpha}-\Delta\varepsilon & \cdots & H_{2\alpha,5\alpha} & H_{2\alpha,1\beta} & \cdots & H_{2\alpha,5\beta} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{5\alpha,1\alpha} & H_{5\alpha,2\alpha} & \cdots & H_{5\alpha,5\alpha}-\Delta\varepsilon & H_{5\alpha,1\beta} & \cdots & H_{5\alpha,5\beta} \\ H_{1\beta,1\alpha} & H_{1\beta,2\alpha} & \cdots & H_{1\beta,5\alpha} & H_{1\beta,1\beta}-\Delta\varepsilon & \cdots & H_{1\beta,5\beta} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{5\beta,1\alpha} & H_{5\beta,2\alpha} & \cdots & H_{5\beta,5\alpha} & H_{5\alpha,1\beta} & \cdots & H_{5\beta,5\beta}-\Delta\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{6.3.9}$$

其中

$$\begin{aligned} H_{i\alpha,j\alpha} &= \langle \varphi_i\alpha | \mathscr{H}_1 | \varphi_j\alpha \rangle \\ H_{i\alpha,j\beta} &= \langle \varphi_i\alpha | \mathscr{H}_1 | \varphi_j\beta \rangle \\ H_{i\beta,j\alpha} &= \langle \varphi_i\beta | \mathscr{H}_1 | \varphi_j\alpha \rangle \\ H_{i\beta,j\beta} &= \langle \varphi_i\beta | \mathscr{H}_1 | \varphi_j\beta \rangle \end{aligned}$$

由于 $\mathscr{H}_1$ 不包含自旋算符，因而不对自旋波函数起作用，所以对于 α 和 β 两种自旋态在能量上是简并的。这样，方程(6.3.9)便可简化为

$$\begin{vmatrix} H_{1,1}-\Delta\varepsilon & H_{1,2} & H_{1,3} & H_{1,4} & H_{1,5} \\ H_{2,1} & H_{2,2}-\Delta\varepsilon & H_{2,3} & H_{2,4} & H_{2,5} \\ H_{3,1} & H_{3,2} & H_{3,3}-\Delta\varepsilon & H_{3,4} & H_{3,5} \\ H_{4,1} & H_{4,2} & H_{4,3} & H_{4,4}-\Delta\varepsilon & H_{4,5} \\ H_{5,1} & H_{5,2} & H_{5,3} & H_{5,4} & H_{5,5}-\Delta\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{6.3.10}$$

其中

$$H_{i,j} = \langle \varphi_i | \mathscr{H}_1 | \varphi_j \rangle$$

我们知道，未微扰系统哈密顿算符 $\mathscr{H}_0$ 的对称群是转动群，而晶体场算符 $\mathscr{H}_1$ 的对称群则取决于晶体结构.但不论属于哪类晶体结构，$\mathscr{H}_1$ 的对称群总是转动群的子群。因此我们所要求解的是非对称微扰问题。在计算这类问题时，当然可以选用 $\mathscr{H}_0$ 的任何一组线性独立的本征函数作为基函数来求解方程(6.3.10)，但

这样以来，需要计算行列式的全部元素，使计算变得繁琐。为了简化计算过程且使其物理概念更加明确，可以采用群论方法。

按照群论方法的要求，在求解行列式方程(6.3.10)时，基函数的选取不是任意的，它必须是微扰哈密顿量 $\mathscr{H}_1$ 的不可约表示的基函数。由本书附录一中的式(附 1.28)可以知道，如果这些基函数中没有 $\mathscr{H}_1$ 的同一不可约表示的两组不同的基函数，那么式(6.3.10)中的矩阵元应有如下的性质：

$$H_{ij}=\langle\varphi_i|\mathscr{H}_1|\varphi_j\rangle=0，\text{除非 } i=j$$

这就是说，如果我们选用的基函数 $\varphi_i,\varphi_j,\cdots$是 $\mathscr{H}_1$ 的不可约表示的基函数，则久期行列式(6.3.10)应该是对角化的。同时，由式(附 1.29)还可以知道，久期行列式不同的根的个数应等于 φ 基所包含的不可约表示的个数。这就是说，转动群函数空间可以约化为微扰哈密顿量 $\mathscr{H}_1$ 对称群的几个独立子空间，原来 $\mathscr{H}_0$ 的简并能级便分裂为几个能级，并且每个能级的简并度等于不可约表示的维数。作为例子，下面我们介绍 $3d^1$ 系统在几种常见晶体点群中的能级分裂。

一、$3d^1$ 系统在 O_h 群晶体场中的能级分裂

在这一部分我们以 $Ti^{3+}(1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1)$离子为例计算 $3d^1$ 系统在 O_h 群晶体场中的能级分裂。O_h 群包括正八面体和立方体两种晶体结构的对称操作，分别讨论如下：

1.先考虑正八面体情况。设 Ti^{3+} 处于正八面体的中心，带负电荷 $(-q)$ 的配位子占据正八面体的 6 个顶点。如果忽略高能级电子组态的影响，周围负离子所产生的晶体场则对封闭壳层没有影响，仅使 Ti^{3+} 离子的 3d 轨道态的简并发生分裂。

3d 电子的轨道波函数已在式 (6.3.7) 中写出。在 O_h 群对称操作元的作用下，它们的变换如表 6.2。

由上表可见，在 O_h 群的对称操作下，各轨道态互相混合。如果我们把上述 5 个轨道态重新进行线性组合，令

表 6.2　在 O_h 群的对称操作下 d 轨道的变换

	E	$C_3\begin{pmatrix} x\to y \\ y\to z \\ z\to x \end{pmatrix}$	$C_2\begin{pmatrix} z\to z \\ x\to -x \\ y\to -y \end{pmatrix}$	$C_4\begin{pmatrix} z\to z \\ x\to y \\ y\to -x \end{pmatrix}$	$C_2'\begin{pmatrix} z\to -z \\ x\to y \\ y\to x \end{pmatrix}$
d_2	d_2	$-\sqrt{\frac{6}{16}}d_0-\sqrt{\frac{1}{16}}d_2-\sqrt{\frac{1}{16}}d_{-2}-\sqrt{\frac{4}{16}}d_1-\sqrt{\frac{4}{16}}d_{-1}$	d_2	$-d_2$	$-d_{-2}$
d_1	d_1	$\frac{i}{2}d_2-\frac{i}{2}d_{-2}+\frac{i}{2}d_1-\frac{i}{2}d_{-1}$	$-d_1$	$-id_1$	id_{-1}
d_0	d_0	$-\sqrt{\frac{2}{8}}d_0+\sqrt{\frac{3}{8}}d_2+\sqrt{\frac{3}{8}}d_{-2}$	d_0	d_0	d_0
d_{-1}	d_{-1}	$-\frac{i}{2}d_2+\frac{i}{2}d_{-2}+\frac{i}{2}d_1-\frac{i}{2}d_{-1}$	$-d_{-1}$	id_{-1}	$-id_1$
d_{-2}	d_{-2}	$-\sqrt{\frac{6}{16}}d_0-\sqrt{\frac{1}{16}}d_2-\sqrt{\frac{1}{16}}d_{-2}+\sqrt{\frac{4}{16}}d_1+\sqrt{\frac{4}{16}}d_{-1}$	d_{-2}	$-d_{-2}$	$-d_2$
χ	5	−1	1	−1	1

$$E_g\begin{cases} d_{x^2-y^2} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2}) \\ \quad = R_{3,2}(r)\sqrt{\dfrac{5}{4\pi}} \times \sqrt{\dfrac{3}{4}} \cdot \dfrac{(x^2-y^2)}{r^2} \\ d_{z^2} = d_0 = R_{3,2}(r)\sqrt{\dfrac{5}{4\pi}} \times \sqrt{\dfrac{1}{4}}\,\dfrac{3z^2-r^2}{r^2} \end{cases} \tag{6.3.11}$$

$$T_{2g}\begin{cases} d_{xy} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\,i}(d_2 - d_{-2}) \\ \quad = R_{3,2}(r)\sqrt{\dfrac{5}{4\pi}} \times \sqrt{3} \cdot \dfrac{xy}{r^2} \\ d_{zx} = -\dfrac{1}{\sqrt{2}}(d_1 - d_{-1}) \\ \quad = R_{3,2}(r)\sqrt{\dfrac{5}{4\pi}} \times \sqrt{3} \cdot \dfrac{zx}{r^2} \\ d_{yz} = -\dfrac{1}{\sqrt{2}\,i}(d_1 + d_{-1}) \\ \quad = R_{3,2}(r)\sqrt{\dfrac{5}{4\pi}} \times \sqrt{3} \cdot \dfrac{yz}{r^2} \end{cases} \tag{6.3.12}$$

则不难得到，它们在 O_h 群的对称操作下有如下的变换关系

$$P_{C_3}\begin{bmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\dfrac{1}{2} & -\dfrac{\sqrt{3}}{2} \\ \dfrac{\sqrt{3}}{2} & -\dfrac{1}{2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{bmatrix} \tag{6.3.13}$$

$$P_{C_2}\begin{bmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{bmatrix} \tag{6.3.14}$$

$$P_{C_4}\begin{bmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{bmatrix} \tag{6.3.15}$$

$$P_{C_2'}\begin{bmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{bmatrix} \tag{6.3.16}$$

$$P_{C_3}\begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix} \tag{6.3.17}$$

$$P_{C_2}\begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix} \tag{6.3.18}$$

$$P_{C_4}\begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix} \tag{6.3.19}$$

$$P_{C_2'}\begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix} \tag{6.3.20}$$

可见，经 O_h 群对称变换，E_g 和 T_{2g} 并不互相混合. 这就是说，原来五重简并的 3d 轨道经 O_h 群晶体场作用分裂为一个二重简并的 E 轨道和一个三重简并的 T_2 轨道. 如果采用群论方法，上述过程则变得特别简单. 由书末附表 4 知，转动群的五重简并的 D 项 $(l=2)$ 在 O_h 群中分裂为二重简并的 E_g 项和三重简并的 T_{2g} 项，即

$$D \to E_g \oplus T_{2g} \tag{6.3.21}$$

又由附表 6 可知，不可约表示 E_g 与 T_{2g} 的基函数分别为

$$E_g \begin{cases} \varphi_1 = \psi_{3,2,0} \\ \varphi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{3,2,2} + \psi_{3,2,-2}) \end{cases} \tag{6.3.22}$$

$$T_{2g} \begin{cases} \varphi_3' = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{3,2,2} - \psi_{3,2,-2}) \\ \varphi_4' = -\psi_{3,2,1} \\ \varphi_5' = \psi_{3,2,-1} \end{cases} \tag{6.3.23}$$

对于不可约表示 T_{2g}，通常采用由 φ_3', φ_4', φ_5' 组成的 3 个线性独立的实函数作为基函数，它们是

$$T_{2g}\begin{cases}\varphi_3=\dfrac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{3,2,2}-\phi_{3,2,-2})\\ \varphi_4=-\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{3,2,1}-\phi_{3,2,-1})\\ \varphi_5=-\dfrac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{3,2,1}+\phi_{3,2,-1})\end{cases}\tag{6.3.24}$$

我们以 $\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3,\varphi_4,\varphi_5$ 为基计算正八面体的晶体场，由式(附1.28)及式(附1.29)可知，久期行列式(6.3.10)的全部非对角元素为零，并且

$$\left.\begin{aligned}H_{1,1}&=H_{2,2}\\ H_{3,3}&=H_{4,4}=H_{5,5}\end{aligned}\right\}\tag{6.3.25}$$

由此得到，二重简并的 E_g 项微扰能量为

$$\Delta\varepsilon(E_g)=H_{1,1}=H_{2,2}\tag{6.3.26}$$

三重简并的 T_{2g} 项微扰能量为

$$\Delta\varepsilon(T_{2g})=H_{3,3}=H_{4,4}=H_{5,5}\tag{6.3.27}$$

对于 E_g 项，我们取 φ_1 作为基函数，并注意取式(6.2.28)的前两项作为 d 电子的晶体场势，得到

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon(E_g)=&-A_{0,0}\int_0^{\infty}R^*_{2}(r)R_{3,2}(r)r^2dr\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\\ &\cdot Y^*_{2,0}(\vartheta,\varphi)Y_{0,0}Y_{2,0}(\theta,\varphi)\sin\vartheta d\theta d\varphi\\ &-A_{4,0}\int_0^{\infty}R^*_{3,2}(r)r^4R_{3,2}(r)r^2dr\\ &\cdot\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}Y^*_{2,0}(\theta,\varphi)\left[Y_{4,0}+\sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\right]\\ &\cdot Y_{2,0}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi.\end{aligned}\tag{6.3.28}$$

如以 $\langle r^k\rangle$ 表示 r^k 在径向函数 $R_{3,2}(r)$ 中的平均值，即

$$\langle r^k\rangle=\int_0^{\infty}R^*_{3,2}(r)r^kR_{3,2}(r)r^2dr\tag{6.3.29}$$

并利用球谐函数的积分结果(见附表3)，可得

$$\Delta\varepsilon(E_g)=-\frac{1}{2\sqrt{\pi}}A_{0,0}-6\times\frac{1}{14\sqrt{\pi}}A_{4,0}\langle r^4\rangle\tag{6.3.30}$$

同理得到

$$\Delta\varepsilon(T_{2g}) = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}A_{0,0} + 4\times\frac{1}{14\sqrt{\pi}}A_{4,0}\langle r^4\rangle. \quad (6.3.31)$$

将式(6.2.29)代入式(6.3.30)及式(6.3.31)，并令

$$1Dq(\mathrm{Oct}) = -\frac{A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}}\langle r^4\rangle = \frac{q}{6R^5}\langle r^4\rangle$$

$$\varepsilon_{0,\mathrm{Oct}} = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}A_{0,0} = \frac{6q}{R} \quad (6.3.32)$$

最后得出

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{Oct}}(E_g) = \varepsilon_{0,\mathrm{Oct}} + 6Dq(\mathrm{Oct}) \quad (6.3.33)$$

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{Oct}}(T_{2g}) = \varepsilon_{0,\mathrm{Oct}} - 4Dq(\mathrm{Oct}) \quad (6.3.34)$$

其中 $Dq(\mathrm{Oct})$ 为正八面体的晶体场强度参数，式中的键长 R 可由X射线衍射实验确定. $\langle r^4\rangle$ 可由 d 电子的径向波函数积分给出；但由于迄今未能完全确定 d 电子的波函数，因而关于 $\langle r^4\rangle$ 的计算尚不准确. 所以常将 Dq 作为一个半径验参数由实验给出.

根据上面的计算结果，我们可以得出如下结论：

(i) $3d^1$ 电子系统在正八面体晶体场中发生能级分裂. 原来5重简并的 ^2D 项分裂为2重简并的 E_g 项及三重简并的 T_{2g} 项.

(ii) 晶体场势 V_{O_h} 中的常数项 $A_{0,0}Y_{0,0}$ 与能级分裂无关. 它仅使分裂后的能级发生相同的能量位移. 引起能级分裂的是 V_{O_h} 中与方向有关的项.

(iii) 由于 $q>0$，$Dq(\mathrm{Oct})$ 为正值. 显然，T_{2g} 项的能级比 E_g 项的能级低，其差为

$$\Delta = 10Dq$$

关于 $3d^1$ 系统在正八面体中的能级分裂可参看图 6.7.

2.现在考虑立方体的情况. 如 Ti^{3+} 离子处于立方体的体心，在立方体的8个顶点上各有一个电荷为 $-q$ 的配位子. 这时的计算步骤和晶场势完全与上面相同，只是晶体场势的系数 $A_{0,0}$，$A_{4,0}$ 有所变化. 将式(6.2.31)代入式(6.3.30)、式(6.3.31)，得到

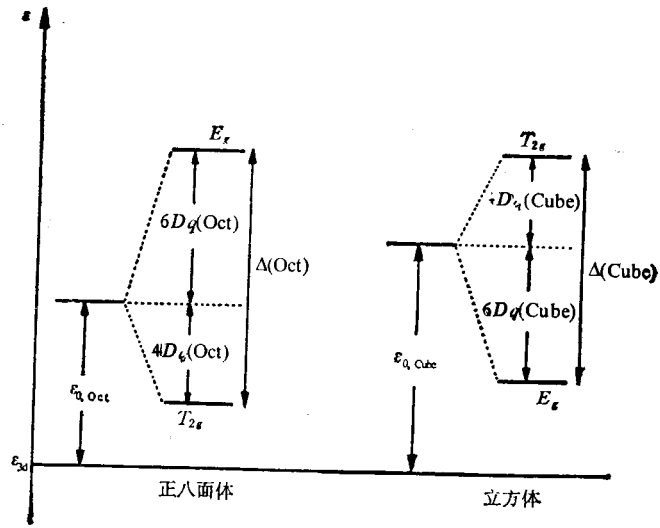


图 6.7　d^1 系统在 O_h 群晶体场中能级分裂示意图

$$\Delta\varepsilon_{Cube}(E_g) = \varepsilon_{0,Cube} - \frac{16}{3}Dq(Oct) \tag{6.3.35}$$

$$\Delta\varepsilon_{Cube}(T_{2g}) = \varepsilon_{0,Cube} + \frac{32}{9}Dq(Oct) \tag{6.3.36}$$

其中

$$\begin{aligned} \varepsilon_{0,Cube} &= -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}A_{0,0} = \frac{8q}{R} \\ 1Dq(Oct) &= \frac{q}{6R^5}\langle r^4\rangle \end{aligned} \tag{6.3.37}$$

可见，与正八面体配位系统相反，在立方体配位系统中，T_{2g} 项的能量高于 E_g 项的能量. 能级的裂距为 $\frac{80}{9}Dq(Oct)$，为正八面体系统的 $\frac{8}{9}$；但 $\varepsilon_{0,Cube}$ 却是 $\varepsilon_{0,Oct}$ 的 $\frac{4}{3}$ 倍. 在图 6.7 中示出了上面的计算结果，其中 $\Delta(Cube) = 10Dq(Cube) = -\frac{8}{9}\Delta(Oct)$，$1Dq(Cube) = -\frac{8}{9}Dq(Oct)$.

正八面体系统中和立方体系统中 E_g 项与 T_{2g} 项的能级高低不同是由它们的本征函数的电子云分布方位决定的. 如图 6.8 所示，E_g 项的两个本征函数的电子云是指向八面体的顶点，而 T_{2g} 项的 3 个本征函数的电子云是避开八面体的顶点. 因此当八面体顶点为带负电荷的配位子占据时，E_g 项的能级便高于 T_{2g} 项的能级. 对于立方体系统来说，情形恰好相反. E_g 项的两个本征函数的电子云避开了立方体的 8 个顶点，而 T_{2g} 项的 3 个本征函数的电子云则指向立方体的 8 个顶点，因此 T_{2g} 项的能级反而比 E_g 项的能级高.

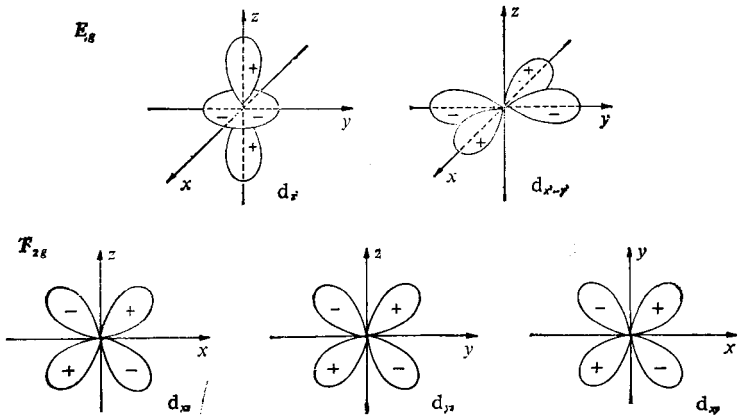


图 6.8 E_g 项和 T_{2g} 项基函数的电子密度分布图

显然，当所研究的电子系统为 $3d^9$ 时，其晶场能量的大小应与 $3d^1$ 系统相同，但符号相反.

二、$3d^1$ 系统在 T_d 群晶体场中的能级分裂

现在考虑正四面体配位系统. 正四面体的对称操作属于 T_d 群. 由附表 4 可知，$3d^1$ 电子五重简并的 D 项在 T_d 群晶体场作用下分裂为二重简并的 E 项及三重简并的 T_2 项：

$$D \rightarrow E \oplus T_2 \qquad (6.3.38)$$

又由附表 6 可知，T_d 群的 E 项、T_2 项的基函数与 O_h 群 E_g 项、T_{2g} 项的基函数相同。另外，比较式(6.2.28)与式 (6.2.38) 可知，T_d 群的晶体场势与 O_h 群的晶体场势形式相同。因此，$3d^1$ 电子在 T_d 群晶体场中的微扰能量完全可以借助 $3d^1$ 电子在 O_h 群晶体场中的微扰能量得出：

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{Tetr}}(E) = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}A_{0,0}(\mathrm{Tetr}) - 6\times\frac{1}{14\sqrt{\pi}} \cdot A_{4,0}(\mathrm{Tetr})\langle r^4\rangle \tag{6.3.39}$$

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{Tetr}}(T_2) = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}A_{0,0}(\mathrm{Tetr}) + 4\times\frac{1}{14\sqrt{\pi}} \cdot A_{4,0}(\mathrm{Tetr})\langle r^4\rangle \tag{6.3.40}$$

将式(6.2.39)中 $A_{0,0}$、$A_{4,0}$ 代入上两式得

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{Tetr}}(E) = 4\frac{q}{R} - \frac{4}{9}\frac{q}{R^5}\langle r^4\rangle = \varepsilon_{0,\mathrm{Tetr}} - 6\cdot\frac{4}{9}Dq(\mathrm{Oct}) \tag{6.3.41}$$

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{Tetr}}(T_2) = 4\frac{q}{R} + 4\times\frac{2}{27}\frac{q}{R^5}\langle r^4\rangle = \varepsilon_{0,\mathrm{Tetr}} + 4\times\frac{4}{9}Dq(\mathrm{Oct}) \tag{6.3.42}$$

由上两式可见，$3d^1$ 系统五重简并的 D 态在 T_d 群晶体场中分裂为两个能级，分裂后的基态为 E 项，激发态为 T_2 项。能级分裂的具体情况可参照图 6.9，其中

$$\begin{aligned}\Delta(\mathrm{Tetr}) &= -\frac{4}{9}\Delta(\mathrm{Oct})\\ Dq(\mathrm{Tetr}) &= -\frac{4}{9}Dq(\mathrm{Oct})\end{aligned} \tag{6.3.43}$$

对于正八面体、立方体和正四面体三种配位系统来说，E，T^2 两项的能量差距 Δ 有如下的关系：

$$\Delta(\mathrm{Oct}):\Delta(\mathrm{Cube}):\Delta(\mathrm{Tetr}) = 1:\left(-\frac{8}{9}\right):\left(-\frac{4}{9}\right)$$

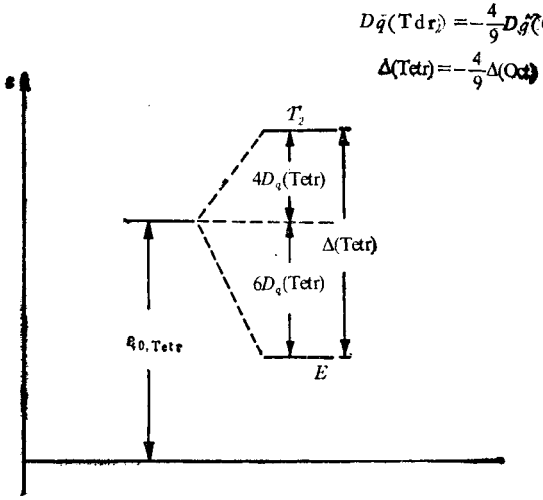


图 6.9　d^1 系统在 T_d 群晶体场中能级分裂示意图

三、$3d^1$ 系统在 D_{4h} 群晶体场中的能级分裂

铁磁晶体中的正八面体结构往往难于保持理想的正八面体形状．由于中心磁性离子的尺寸大小及离子间相互作用的影响，正八面体或多或少地要发生某些畸变．最常见的畸变是正八面体沿着图 6.3 所示的 z 轴方向伸长或者缩短．前者称为伸长的八面体，后者称为压缩的八面体．设 R_0 为 x-y 平面上的配位子到八面体中心的距离，R_1 为 z 轴方向的配位子到八面体中心的距离．显然，对伸长的八面体，$R_0 < R_1$；对压缩的正八面体，$R_0 > R_1$．

如果正八面体的畸变较小，可以认为配位子系统的晶体场基本上是在正八面体晶体场 V_{Oct} 的基础上再叠加一小的偏离 $\Delta V_{D_{4h}}$．在用微扰法计算晶体场时，可先按正八面体晶体场计算，然后再进一步考虑偏离 $\Delta V_{D_{4h}}$ 的影响．

对于正八面体晶体场，前面已经得到：

$$V_{\mathrm{Oct}}(r) = -12\sqrt{\pi}\,\frac{q}{R}\,Y_{0,0} - \frac{7\sqrt{\pi}}{3}$$

$$\cdot \frac{q}{R^5} r^4 \left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \right] \quad (6.3.44)$$

而由式(6.2.43)可得畸变的正八面体的晶体场：

$$\begin{aligned} V_{D4h}(r) = & -4\sqrt{\pi} \left(\frac{2}{R_0} + \frac{1}{R_1} \right) q Y_{0,0} \\ & + 4 \times \sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{1}{R_0^3} - \frac{1}{R_1^3} \right) q r^2 Y_{2,0} \\ & - \frac{\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{3}{R_0^5} + \frac{4}{R_1^5} \right) q r^4 Y_{4,0} - \frac{7}{3} \\ & \times \frac{\sqrt{5\pi}}{\sqrt{14}} \frac{q}{R_0^5} r^4 (Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \end{aligned} \quad (6.3.45)$$

比较以上两式，可得

$$\begin{aligned} \Delta V_{D4h} = V_{D4h}(r) - V_{Oct}(r) = & PY_{0,0} + Sr^2 Y_{2,0} \\ & + Tr^4 Y_{4,0} + Ur^4 (Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \end{aligned} \quad (6.3.46)$$

其中

$$\begin{aligned} P &= -4\sqrt{\pi} \left(\frac{2}{R_0} + \frac{1}{R_1} \right) q + 12\sqrt{\pi} \frac{q}{R_0} \\ &= 4\sqrt{\pi}\, q \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1} \right) \\ S &= 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} q \left(\frac{1}{R_0^3} - \frac{1}{R_1^3} \right) \\ T &= -\frac{\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{3}{R_0^5} + \frac{4}{R_1^5} \right) q + \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{R_0^5} \\ &= -\frac{4\sqrt{\pi}}{3} q \left(\frac{1}{R_0^5} - \frac{1}{R_1^5} \right) \\ U &= -\frac{7}{3} \cdot \frac{\sqrt{5\pi}}{\sqrt{14}} \cdot \frac{q}{R_0^5} + \sqrt{\frac{5}{14}} \cdot \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \cdot \frac{q}{R_0^5} = 0 \end{aligned} \quad (6.3.47)$$

我们知道正八面体属于 O_h 群，$3d^1$ 电子五重简并的 D 项在 O_h 群

晶体场中分裂为二重简并的 E_g 项及三重简并的 T_{2g} 项，它们的微扰能量与所对应的基函数分别为：

E_g 项：

$$\Delta\varepsilon_{Oct}(E_g) = \varepsilon_{0,Oct} + 6Dq(Oct)$$

$$\begin{cases}\varphi_1 = d_{z^2}, \\ \varphi_2 = d_{x^2-y^2}\end{cases}$$

T_{2g} 项：

$$\Delta\varepsilon_{Oct}(T_{2g}) = \varepsilon_{0,Oct} - 4Dq(Oct)$$

$$\begin{cases}\varphi_3 = d_{xy} \\ \varphi_4 = d_{zx} \\ \varphi_5 = d_{yz}\end{cases}$$

伸长或压缩的八面体的对称操作属于 D_{4h} 群，D_{4h} 群是 O_h 群的子群. 由附表 4 可知，O_h 群的不可约表示 E_g 和 T_{2g} 在 D_{4h} 群中成为可约的，它们可依下列关系约化：

$$\begin{aligned} E_g &\to A_{1g} \oplus B_{1g} \\ T_{2g} &\to B_{2g} \oplus E_g \end{aligned} \tag{6.3.48}$$

又由附表 7 可知，D_{4h} 群的不可约表示 A_{1g}，B_{1g}，B_{2g}，E_g 的基函数分别为

$$\begin{aligned} A_{1g}&: \ \phi_{3,2,0} = d_{z^2} \\ B_{1g}&: \ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{3,2,2} + \phi_{3,2,-2}) = d_{x^2-y^2} \\ B_{2g}&: \ \frac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{3,2,2} - \phi_{3,2,-2}) = d_{xy} \\ E_g&: \ -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{3,2,1} - \phi_{3,2,-1}) = d_{zx} \\ &\quad -\frac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{3,2,1} + \phi_{3,2,-1}) = d_{yz} \end{aligned} \tag{6.3.49}$$

由式(6.3.48)及式(6.3.49)可知，在附加晶体场势 $\Delta V_{D_{4h}}$ 作用下，O_h 群的二重简并的能级 E_g 分裂为两个单重能级 A_{1g} 和 B_{1g}，三重简并的能级 T_{2g} 分裂为单重能级 B_{2g} 和二重简并能级 E_g.

应用微扰方法，可以算出对应于各个能级的微扰能量：

$$\Delta\varepsilon(A_{1g}) = -\int \phi^*_{3,2,0} V(r)\phi_{3,2,0}d\tau$$

$$= -\int \phi^*_{3,2,0}(V_{Oct} + \Delta V_{D_{4h}})\phi_{3,2,0}d\tau \quad (6.3.50)$$

由于

$$-\int \phi^*_{3,2,0} V_{Oct}\phi_{3,2,0}d\tau = \varepsilon_{0,Oct} + 6Dq$$

$$-\int \phi^*_{3,2,0}\Delta V_{D_{4h}}\phi_{3,2,0}d\tau$$

$$= -P\frac{1}{2\sqrt{\pi}} - S\frac{2\sqrt{5}}{14\sqrt{\pi}} \times \int_0^\infty R^2_{3,2}(r)r^4dr - T6 \times \frac{1}{14\sqrt{\pi}}\int_0^\infty R^2_{3,2}(r)r^6dr$$

如令

$$\Delta\varepsilon_{0,D_{4h}} = -\frac{P}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Ds = \frac{\sqrt{5}}{14\sqrt{\pi}}S\int_0^\infty R^2_{3,2}(r)r^4dr \quad (6.3.51)$$

$$Dt = \frac{1}{14\sqrt{\pi}}T\int_0^\infty R^2_{3,2}(r)r^6dr$$

则可得

$$\Delta\varepsilon(A_{1g}) = \varepsilon_{0,Oct} + \Delta\varepsilon_{0,D_{4h}} + 6Dq - 2Ds - 6Dt \quad (6.3.52)$$

同理可得

$$\Delta\varepsilon(B_{1g}) = \varepsilon_{0,Oct} + \Delta\varepsilon_{0,D_{4h}} + 6Dq + 2Ds - Dt \quad (6.3.53)$$

$$\Delta\varepsilon(B_{2g}) = \varepsilon_{0,Oct} + \Delta\varepsilon_{0,D_{4h}} - 4Dq + 2Ds - Dt \quad (6.3.54)$$

$$\Delta\varepsilon(E_g) = \varepsilon_{0,Oct} + \Delta\varepsilon_{0,D_{4h}} - 4Dq - Ds + 4Dt \quad (6.3.55)$$

各能级的分裂情况如图 6.10 所示。

需要说明的是，在以上的计算中我们忽略了激发态 4s，4p 等对 3d 态的影响。实际上，对于晶场势 V 来说，由于 $\langle\phi_{3d}|V|\phi_{4s}\rangle$、$\langle\phi_{3d}|V|\phi_{4p}\rangle$ 等并不一定为零，因此这一部分微扰能量也应该加

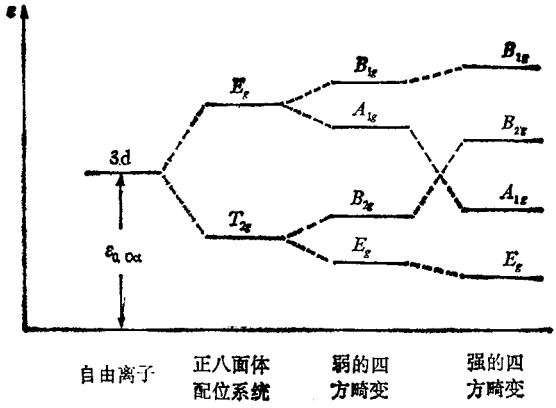


图 6.10 d^1 系统在微小畸变的八面体势作用下的能级分裂

以考虑. 但是,当 4s,4p 等激发态与 3d 态的能量差远大于晶体场引起的能级分裂时,$\langle\phi_{3d}|V|\phi_{4s}\rangle$、$\langle\phi_{3d}|V|\phi_{4p}\rangle$ 等便变得很小,以致可以忽略. $\langle\phi_{3d}|V|\phi_{4s}\rangle$、$\langle\phi_{3d}|V|\phi_{4p}\rangle$ 等不为零,表示由于晶体场的作用激发态混进了低能态,影响了低能态的能级和波函数,这叫组态相互作用或项间相互作用. 在晶体场计算中,只要激发态与基态的能量差足够大,我们一般忽略这一相互作用.

§ 6.4 $3d^2$ 系统的弱场近似[13,14,15]

现在我们讨论 $3d^2$ 电子系统(像 Sc^+, Ti^{2+}, V^{3+}, Cr^{4+}, Mn^{5+})在弱晶体场中的能量. 对于这样一个多电子系统来说,考虑到 d 电子在离子实中运动的能量、d 电子与 d 电子之间的相互作用能、晶体场能及自旋-轨道耦合能量后,其哈密顿量为

$$\mathscr{H}=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{z^*}{r_i}\right)+\sum_{i}^{N}\sum_{\substack{j\\(i<j)}}^{N}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i=1}^{N}V(r_i)+\sum_{i=1}^{N}\mathscr{H}_{L\text{-}S}(i) \qquad (6.4.1)$$

对 3d 电子来说，因自旋-轨道耦合较弱，故可以略去$\sum_{i=1}^{N}\mathscr{H}_{L-S}(i)$.

在弱晶体场中，暂不考虑 $-\sum_{i=1}^{N}V(\boldsymbol{r}_i)$. 于是，式(6.4.1)可近似为

$$\mathscr{H}'=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{z^*}{r_i}\right)+\sum_{i}^{N}\sum_{\substack{j\\(i<j)}}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{6.4.2}$$

这是自由离子中 $3d^N$ 电子系统在略去自旋-轨道耦合作用后的哈密顿量，可以用微扰法对它求解. 取

$$\mathscr{H}_0=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{z^*}{r_i}\right) \tag{6.4.3}$$

为未微扰系统的哈密顿量. 显然，它所描写的系统是 d 电子在中心离子实势场中彼此独立运动的系统. 解未微扰系统的薛定谔方程:

$$\mathscr{H}_0\Phi=E_0\Phi \tag{6.4.4}$$

不难求得，未微扰系统的本征能量 $E_0=N\varepsilon_{3d}$，本征函数 Φ 是单电子 d 态波函数所组成的斯莱特行列式，状态的简并度为

$$\frac{10!}{N!(10-N)!}$$

对于 $3d^2$ 电子系统来说，简并度是 45，45 个斯莱特行列式如表 6.3 所示. 表中的数字 2，1，0，−1，−2 代表电子的轨道磁量子数，右上角的“+”，“−”代表自旋状态. 例如

$$\Phi(2^+,-2^-)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_2(1)\alpha_1 & \varphi_{-2}(1)\beta_1\\ \varphi_2(2)\alpha_2 & \varphi_{-2}(2)\beta_2\end{vmatrix}.$$

可以证明，表 6.3 中的波函数 Φ_i 是 $\hat{L}_z$，$\hat{S}_z$ 的本征函数，本征值分别为 $M_L=m_{l_1}+m_{l_2}$、$M_s=m_{s_1}+m_{s_2}$，但不一定是 $\hat{L}^2$，$\hat{S}^2$ 的本征函数. 为了找出 $\hat{L}^2$，$\hat{S}^2$，$\hat{L}_z$，$\hat{S}_z$ 的共同本征函数，我们需要将表 6.3 中的波函数 Φ_i 进行线性组合. 若采用光谱学中的符号，以 ^{2S+1}L 表示项，并将 $L=0,1,2,3,\cdots$ 的项分别记为 S，

表 6.3 d^2 电子组态的波函数

M_L \ M_S	1	0	−1
4		$\Phi(2^+,2^-)$	
3	$\Phi(2^+,1^+)$	$\Phi(2^+,1^-)$, $\Phi(2^-,1^+)$	$\Phi(2^-,1^-)$
2	$\Phi(2^+,0^+)$	$\Phi(2^+,0^-)$, $\Phi(2^-,0^+)$, $\Phi(1^+,1^-)$	$\Phi(2^-,0^-)$
1	$\Phi(2^+,-1^+)$, $\Phi(1^+,0^+)$	$\Phi(2^+,-1^-)$, $\Phi(2^-,-1^+)$, $\Phi(1^+,0^-)$, $\Phi(1^-,0^+)$	$\Phi(2^-,-1^-)$, $\Phi(1^-,0^-)$
0	$\Phi(2^+,-2^+)$, $\Phi(1^+,-1^+)$	$\Phi(2^+,-2^-)$, $\Phi(2^-,-2^+)$, $\Phi(0^+,0^-)$, $\Phi(1^+,-1^-)$, $\Phi(1^-,-1^+)$	$\Phi(2^-,-2^-)$, $\Phi(1^-,-1^-)$
−1	$\Phi(1^+,-2^+)$, $\Phi(0^+,-1^+)$	$\Phi(1^+,-2^-)$, $\Phi(1^-,-2^+)$ $\Phi(0^+,-1^-)$, $\Phi(0^-,-1^+)$	$\Phi(1^-,-2^-)$, $\Phi(0^-,-1^-)$
−2	$\Phi(0^+,-2^+)$	$\Phi(0^+,-2^-)$, $\Phi(0^-,-2^+)$, $\Phi(-1^+,-1^-)$	$\Phi(0^-,-2^-)$
−3	$\Phi(-1^+,-2^+)$	$\Phi(-1^+,-2^-)$, $\Phi(-1^-,-2^+)$	$\Phi(-1^-,-2^-)$
−4		$\Phi(-2^+,-2^-)$	

$P,D,F,\cdots$，通过反复使用 L,S 的上升和下降算符对于已知波函数 $|LM_LSM_S\rangle$ 的作用并考虑到波函数 $|LM_LSM_S\rangle$ 的正交归一关系，可以求得对应于各光谱项的基函数如表 6.4。

在上表中我们没有列出 M_S 取不同值的波函数，因此 ^3P 项的 9 重态只有 3 个基函数，^1F 项的 21 重态只有 7 个基函数。当我们不考虑电子之间的相互作用时，上述 45 个本征函数在能量上是简并的。下面我们以这 45 个本征函数为基函数计算 $3d^2$ 系统

表 6.4 $3d^2$ 电子系统对应于各项的基函数

项 $\|L, M_L, S, M_S\rangle$	基　　函　　数
$^1S\|0,0,0,0\rangle$	$\sqrt{1/5}[\Phi(2^+,-2^-)-\Phi(2^-,-2^+)-\Phi(1^+,-1^-)$ $+\Phi(1^-,-1^+)+\Phi(0^+,0^-)]$
$^3P\|1,1,1,1\rangle$	$-\sqrt{2/5}\,\Phi(2^+,-1^+)+\sqrt{3/5}\,\Phi(1^+,0^+)$
$\|1,0,1,1\rangle$	$-\sqrt{4/5}\,\Phi(2^+,-2^+)+\sqrt{1/5}\,\Phi(1^+,-1^+)$
$\|1,-1,1,1\rangle$	$-\sqrt{2/5}\,\Phi(1^+,-2^+)+\sqrt{3/5}\,\Phi(0^+,-1^+)$
$^1D\|2,2,0,0\rangle$	$\sqrt{2/7}\,\Phi(2^+,0^-)-\sqrt{2/7}\,\Phi(2^-,0^+)$ $-\sqrt{3/7}\,\Phi(1^+,1^-)$
$\|2,1,0,0\rangle$	$\sqrt{6/14}\,\Phi(2^+,-1^-)-\sqrt{6/14}\,\Phi(2^-,-1^+)$ $-\sqrt{1/14}\,\Phi(1^+,0^-)+\sqrt{1/14}\,\Phi(1^-,0^+)$
$\|2,0,0,0\rangle$	$\sqrt{4/14}\,\Phi(2^+,-2^-)-\sqrt{4/14}\,\Phi(2^-,-2^+)$ $+\sqrt{1/14}\,\Phi(1^+,-1^-)-\sqrt{1/14}\,\Phi(1^-,-1^+)$ $-\sqrt{4/14}\,\Phi(0^+,0^-)$
$\|2,-1,0,0\rangle$	$\sqrt{6/14}\,\Phi(1^+,-2^-)-\sqrt{6/14}\,\Phi(1^-,-2^+)$ $-\sqrt{1/14}\,\Phi(0^+,-1^-)+\sqrt{1/14}\,\Phi(0^-,-1^+)$
$\|2,-2,0,0\rangle$	$\sqrt{2/7}\,\Phi(0^+,-2^-)-\sqrt{2/7}\,\Phi(0^-,-2^+)$ $-\sqrt{3/7}\,\Phi(-1^+,-1^-)$
$^3F\|3,3,1,1\rangle$	$\Phi(2^+,1^+)$
$\|3,2,1,1\rangle$	$\Phi(2^+,0^+)$
$\|3,1,1,1\rangle$	$\sqrt{6/10}\,\Phi(2^+,-1^+)+\sqrt{4/10}\,\Phi(1^+,0^+)$
$\|3,0,1,1\rangle$	$\sqrt{1/5}\,\Phi(2^+,-2^+)+\sqrt{4/5}\,\Phi(1^+,-1^+)$
$\|3,-1,1,1\rangle$	$\sqrt{6/10}\,\Phi(1^+,-2^+)+\sqrt{4/10}\,\Phi(0^+,-1^+)$
$\|3,-2,1,1\rangle$	$\Phi(0^+,-2^+)$
$\|3,-3,1,1\rangle$	$\Phi(-1^+,-2^+)$

表 6.4 (续)

项 $\|L,M_L,S,M_S\rangle$	基　　函　　数
$^1G\|4,4,0,0\rangle$	$\Phi(2^+,2^-)$
$\|4,3,0,0\rangle$	$\sqrt{1/2}\,[\Phi(2^+,1^-)-\Phi(2^-,1^+)]$
$\|4,2,0,0\rangle$	$\sqrt{3/14}\,\Phi(2^+,0^-)-\sqrt{3/14}\,\Phi(2^-,0^+)$ $+\sqrt{8/14}\,\Phi(1^+,1^-)$
$\|4,1,0,0\rangle$	$\sqrt{1/14}\,\Phi(2^+,-1^-)-\sqrt{1/14}\,\Phi(2^-,-1^+)$ $+\sqrt{6/14}\,\Phi(1^+,0^-)-\sqrt{6/14}\,\Phi(1^-,0^+)$
$\|4,0,0,0\rangle$	$\sqrt{1/70}\,\Phi(2^+,-2^-)-\sqrt{1/70}\,\Phi(2^-,-2^+)$ $+\sqrt{16/70}\,\Phi(1^+,-1^-)$ $-\sqrt{16/70}\,\Phi(1^-,-1^+)+\sqrt{36/70}\,\Phi(0^+,0^-)$
$\|4,-1,0,0\rangle$	$\sqrt{1/14}\,\Phi(1^+,-2^-)-\sqrt{1/14}\,\Phi(1^-,-2^+)$ $+\sqrt{6/14}\,\Phi(0^+,-1^-)-\sqrt{6/14}\,\Phi(0^-,-1^+)$
$\|4,-2,0,0\rangle$	$\sqrt{3/14}\,\Phi(0^+,-2^-)-\sqrt{3/14}\,\Phi(0^-,-2^+)$ $+\sqrt{8/14}\,\Phi(-1^+,-1^-)$
$\|4,-3,0,0\rangle$	$\sqrt{1/2}\,[\Phi(-1^+,-2^-)-\Phi(-1^-,-2^+)]$
$\|4,-4,0,0\rangle$	$\Phi(-2^+,-2^-)$

电子的相互作用能. 设

$$\mathscr{H}_1=\frac{1}{r_{12}} \tag{6.4.5}$$

可以证明，微扰哈密顿量 $\mathscr{H}_1$ 与算符 $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$, $\hat{M}_L$, $\hat{M}_S$ 是对易的,因而在 LS 表象中 $\mathscr{H}_1$ 的矩阵元有如下的性质:

$$\begin{aligned}(1)\ &\langle\Psi(L\,M_L\,S\,M_S)|\mathscr{H}_1|\Psi(L'M'_LS'M'_S)\rangle\\ &=\langle\Psi(LM_LSM_S)|\mathscr{H}_1|\Psi(LM_LSM_S)\rangle\\ &\quad\cdot\delta_{LL'}\delta_{M_LM'_L}\delta_{SS'}\delta_{M_SM'_S}\end{aligned} \tag{6.4.6}$$

(2) $\langle\Psi(LM'_LSM'_S)|\mathscr{H}_1|\Psi(LM'_LSM'_S)\rangle$

$$=\langle\Psi(LM_LSM_S)|\mathscr{H}_1|\Psi(LM_LSM_S)\rangle \tag{6.4.7}$$

性质(1)表明，当用简并态微扰方法计算 $\mathscr{H}_1$ 时，在 LS 表象中久期方程式是对角化的，即只需计算对角矩阵元；性质(2)表明，矩阵元 $(\mathscr{H}_1)_{ii}$ 仅与量子数 L,S 有关，而与 M_L,M_S 无关. 换句话说，同一项中的矩阵元是相同的，因而同一项中的本征函数是简并的.

对于 $3d^2$ 电子系统，计算对角矩阵元 $\langle\Psi(LM_LSM_S)|\mathscr{H}_1|\cdot\Psi(LM_LSM_S)\rangle$ 实际上归结为计算下列形式的积分

$$\left\langle\varphi_i(1)\varphi_j(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\varphi_m(1)\varphi_l(2)\right\rangle \tag{6.4.8}$$

由于 $\frac{1}{r_{12}}$ 可展为

$$\frac{1}{r_{12}}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_k(\cos\nu) \tag{6.4.9}$$

其中 $r_<$ 表示 r_1 与 r_2 中的较小者，$r_>$ 表示 r_1 与 r_2 中的较大者，$P_k(\cos\nu)$ 是勒让德多项式，ν 是 $\boldsymbol{r}_1$ 与 $\boldsymbol{r}_2$ 之间的夹角. 再利用 $P_k(\cos\nu)$ 与球谐函数之间的如下关系

$$P_k(\cos\nu)=\frac{4\pi}{2k+1}\sum_{m=-k}^{k}Y_{km}(\Omega_1)Y^*_{km}(\Omega_2) \tag{6.4.10}$$

于是可将上述类型的积分表示为

$$\left\langle\varphi_i(1)\varphi_j(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\varphi_m(1)\varphi_l(2)\right\rangle$$

$$=\sum_{k=0}^{\infty}\left\langle R_{nl}(r_1)R_{nl}(r_2)\left|\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\right|R_{nl}(r_1)R_{nl}(r_2)\right\rangle$$

$$\cdot\frac{4\pi}{2k+1}\left\langle Y_{lm_1}(\Omega_1)\left|\sum_{m=-k}^{k}Y_{km}(\Omega_1)\right|Y_{lm_3}(\Omega_1)\right\rangle$$

$$\cdot\left\langle Y_{lm_2}(\Omega_2)\cdot\left|\sum_{m=-k}^{k}Y^*_{km}(\Omega_2)\right|Y_{lm_4}(\Omega_2)\right\rangle \tag{6.4.11}$$

上式中的角度积分可借助球谐函数的积分性质求出，其结果为一

数字;而径向部分的积分可记为

$$F^k = \int_0^\infty \int_0^\infty R_{nl}^2(r_1) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_{nl}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \qquad (6.4.12)$$

对于 d 电子,令

$$F_0 = F^0, \quad F_2 = \frac{1}{49} F^2, \quad F_4 = \frac{1}{441} F^4 \qquad (6.4.13)$$

经计算得出，$3d^2$ 系统各项所对应的电子相互作用能为

$$\begin{aligned}
\Delta E_{el}(^1S) &= F_0 + 14F_2 + 126F_4 \\
\Delta E_{el}(^1D) &= F_0 - 3F_2 + 36F_4 \\
\Delta E_{el}(^1G) &= F_0 + 4F_2 + F_4 \\
\Delta E_{el}(^3P) &= F_0 + 7F_2 - 84F_4 \\
\Delta E_{el}(^3F) &= F_0 - 8F_2 - 9F_4
\end{aligned} \qquad (6.4.14)$$

其中 F_k 称为斯莱特-康登 (Slater-Condon) 积分. 还可以用另外一组参数来表示电子的相互作用能,称为拉卡 (Racah) 参数,它们与斯莱特-康登积分有如下的关系

$$\begin{aligned}
A &= F_0 - 49F_4 \\
B &= F_2 - 5F_4 \\
C &= 35F_4
\end{aligned} \qquad (6.4.15)$$

借助拉卡参数 A, B, C 可将 $3d^2$ 系统各项的电子相互作用能表示如下:

$$\begin{aligned}
\Delta E_{el}(^1S) &= A + 14B + 7C \\
\Delta E_{el}(^1D) &= A - 3B + 2C \\
\Delta E_{el}(^1G) &= A + 4B + 2C \\
\Delta E_{el}(^3P) &= A + 7B \\
\Delta E_{el}(^3F) &= A - 8B
\end{aligned} \qquad (6.4.16)$$

以上计算的详细过程可参考文献[16—19]. 现在，用微扰法计算晶体场的能量. 由于这里所考虑的是弱场情况，故可忽略项间相互作用,即可把各项单独计算而无视其他项的影响.

将式(6.4.1)中的 $-\sum_{i=1}^{N} V(\boldsymbol{r}_i)$ 记作 $\mathscr{H}_{lig}$，由于 $\mathscr{H}_{lig}$ 不

含自旋算符，因而对于基函数 $\Psi(LM_LSM_S)$ 有

$$(1)\ \langle\Psi(LM_LSM_S)|\mathscr{H}_{lig}|\Psi(LM_LSM'_S)\rangle = 0,\quad \text{当 } M_S \neq M'_S \tag{6.4.17}$$

$$(2)\ \langle\Psi(LM_LSM_S)|\mathscr{H}_{lig}|\Psi(LM'_LSM_S)\rangle = \langle\Psi(LM_LSM'_S)|\mathscr{H}_{lig}|\Psi(LM'_LSM'_S)\rangle \tag{6.4.18}$$

这就是说，由 $(2L+1)(2S+1)$ 重简并的基态计算微扰矩阵元时，必然会得到块块对角化的久期行列式，从而使对应于每一项的计算只需要计算 M_S 为某一定值时 $(2L+1)$ 重轨道简并态的矩阵元，这就使所要解的久期方程变为

$$\|\langle\Theta_r|\mathscr{H}_{lig}|\Theta_s\rangle - \delta_{rs}\Delta E_{lig}\| = 0 \tag{6.4.19}$$

其中 $r, s = 1, 2, \cdots, (2L+1)$；$\Theta_r$，$\Theta_s$ 是由 $(2L+1)$ 个 $\Psi(LM_LSM_S)$ 线性组合得到的 $(2L+1)$ 个线性独立的基函数．显然，$\Psi(LM_LSM_S)$ 中的 M_S 为某一确定值．

下面以正八面体晶体场为例说明计算过程．为了简化计算，采用群论方法．由于 $\Psi(LM_LSM_S)$ 是转动群的 $(2L+1)$ 维不可约表示的基函数，而 O_h 群是转动群的子群，所以 $(2L+1)$ 个 $\Psi(LM_LSM_S)$ 也构成 O_h 群表示的基函数，并且可按 O_h 群的不可约表示进行约化．利用附表 4，并将这里的 L, M_L 分别视为表中的 l, m_l．于是可将 $3d^2$ 系统的 5 项约化如下：

$$\begin{aligned}
&^1S \to {}^1A_{1g}\\
&^1D \to {}^1E_g \oplus {}^1T_{2g}\\
&^1G \to {}^1A_{1g} \oplus {}^1E_g \oplus {}^1T_{1g} \oplus {}^1T_{2g}\\
&^3P \to {}^3T_{1g}\\
&^3F \to {}^3A_{2g} \oplus {}^3T_{1g} \oplus {}^3T_{2g}
\end{aligned} \tag{6.4.20}$$

其中 ${}^1E_g$，${}^3T_{1g}$，${}^1A_{1g}$ 等符号左上角的数字代表自旋简并度．

上面的约化代表能级的进一步分裂．一个项的波函数产生的表示被约化为几个不可约表示，就表明这个项将被分裂为几个能级．下面我们逐项计算这一能级分裂．为了便于计算，我们将采用 O_h 群的不可约表示的基函数作为基函数．

(1) ^1S 项

^1S 项是轨道单重态. 它在晶体场作用下只发生能级的移动，不发生能级的分裂. ^1S 的本征函数为 $\Psi(0,0,0,0)$，它当然也是 $^1A_{1g}$ 不可约表示的基函数. 记

$$\Theta(^1A_{1g}|^1S) = \Psi(0,0,0,0) \tag{6.4.21}$$

由表 6.4 可知

$$\Theta(^1A_{1g}|^1S) = \sqrt{\frac{1}{5}}\,[\Phi(2^+,-2^-) - \Phi(2^-,-2^+) - \Phi(1^+,-1^-) + \Phi(1^-,-1^+) + \Phi(0^+,0^-)] \tag{6.4.22}$$

于是可求出微扰能量

$$\begin{aligned}\Delta E_{lig}(^1A_{1g}|^1S) &= \langle\Theta(^1A_{1g}|^1S)|\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct})|\Theta(^1A_{1g}|^1S)\rangle \\ &= \frac{1}{5}\langle\Phi(2^+,-2^-) - \Phi(2^-,-2^+) \\ &\quad - \Phi(1^+,-1^-) + \Phi(1^-,-1^+) \\ &\quad + \Phi(0^+,0^-)|\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct})|\Phi(2^+,-2^-) \\ &\quad - \Phi(2^-,-2^+) - \Phi(1^+,-1^-) \\ &\quad + \Phi(1^-,-1^+) + \Phi(0^+,0^-)\rangle\end{aligned} \tag{6.4.23}$$

记

$$\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct}) = -V_{\mathrm{Oct}}(1) - V_{\mathrm{Oct}}(2) \tag{6.4.24}$$

利用波函数 Φ 的正交性质，可得

$$\begin{aligned}\Delta E_{lig}(^1A_{1g}|^1S) = \frac{1}{5}[&\langle 2^+| - V_{\mathrm{Oct}}|2^+\rangle \\ &+ \langle -2^-| - V_{\mathrm{Oct}}| - 2^-\rangle \\ &+ \langle 2^-| - V_{\mathrm{Oct}}|2^-\rangle + \langle -2^+| \\ &- V_{\mathrm{Oct}}| - 2^+\rangle + \langle 1^+| - V_{\mathrm{Oct}}|1^+\rangle \\ &+ \langle -1^-| - V_{\mathrm{Oct}}| - 1^-\rangle \\ &+ \langle 1^-| - V_{\mathrm{Oct}}|1^-\rangle + \langle -1^+| \\ &- V_{\mathrm{Oct}}| - 1^+\rangle + \langle 0^+| - V_{\mathrm{Oct}}|0^+\rangle \\ &+ \langle 0^-| - V_{\mathrm{Oct}}|0^-\rangle]\end{aligned} \tag{6.4.25}$$

其中 $-V_{\mathrm{Oct}}$ 为 $-V_{\mathrm{Oct}}(1)$ 或 $-V_{\mathrm{Oct}}(2)$. 考虑到晶体场势 $-V_{\mathrm{Oct}}$ 与

自旋无关，因而有

$$\langle 2^+|-V_{Oct}|2^+\rangle = \langle \phi_{3,2,2}|-V_{Oct}|\phi_{3,2,2}\rangle\langle\alpha|\alpha\rangle$$
$$= \langle 2|-V_{Oct}|2\rangle \qquad (6.4.26)$$

于是式(6.4.25)变为

$$\Delta E_{lig}({}^1A_{1g}|{}^1S) = \frac{2}{5}[\langle 2|-V_{Oct}|2\rangle$$
$$+\langle -2|-V_{Oct}|-2\rangle$$
$$+\langle 1|-V_{Oct}|1\rangle+\langle -1|-V_{Oct}|$$
$$-1\rangle+\langle 0|-V_{Oct}|0\rangle] \qquad (6.4.27)$$

进一步考虑到

$$\langle m|-V_{Oct}|m\rangle = \int \phi^*_{3,2,m}(-V_{Oct})\phi_{3,2,m}d\tau$$
$$-\int \phi_{3,2,-m}(-V_{Oct})\phi_{3,2,m}d\tau$$
$$-\int \phi_{3,2,m}(-V_{Oct})\phi_{3,2,-m}d\tau$$
$$-\int \phi^*_{3,2,-m}(-V_{Oct})\phi_{3,2,-m}d\tau$$
$$-\langle -m|-V_{Oct}|-m\rangle \qquad (6.4.28)$$

于是有

$$\Delta E_{lig}({}^1A_{1g}|{}^1S) = \frac{2}{5}[2\langle 2|-V_{Oct}|2\rangle$$
$$+2\langle 1|-V_{Oct}|1\rangle+\langle 0|-V_{Oct}|0\rangle]$$
$$(6.4.29)$$

将式(6.2.30)中的 $-V_{Oct}$ 代入上式各项，利用附表 3 所给出的积分，并沿用式(6.3.32)中关于 ε_0 及 Dq 的定义，得到

$$\langle 2|-V_{Oct}|2\rangle = -\int \phi^*_{3,2,2}V_{Oct}\phi_{3,2,2}d\tau$$
$$= -\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} R^*_{3,2}Y^*_{2,2}V_{Oct}R_{3,2}Y_{2,2}r^2\sin\theta dr d\theta d\varphi$$
$$= \varepsilon_0 + 1Dq \qquad (6.4.30)$$

同样可得

$$\langle 1|-V_{Oct}|1\rangle = \varepsilon_0 - 4Dq \tag{6.4.31}$$

$$\langle 0|-V_{Oct}|0\rangle = \varepsilon_0 + 6Dq \tag{6.4.32}$$

将式(6.4.30)、式(6.4.31)及式(6.4.32)代入式(6.4.29)，最后有

$$\Delta E_{li_g}({}^1A_{1g}|{}^1S) = \frac{2}{5}[2(\varepsilon_0 + 1Dq) + 2(\varepsilon_0 - 4Dq) + \varepsilon_0 + 6Dq)] = 2\varepsilon_0 \tag{6.4.33}$$

(2) ^1D 项

^1D 项的 5 个基函数已由表 6.4 给出，又由附表 6 可知，D 项产生的 O_h 群两个不可约表示 ^1E_g 和 $^1T_{2g}$ 的基函数分别为：

(i) 对于 ^1E_g

$$\Theta_1({}^1E_g|{}^1D) = \Psi(2,0,0,0) = \sqrt{\frac{4}{14}}\Phi(2^+,-2^-) - \sqrt{\frac{4}{14}}\Phi(2^-,-2^+) + \sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(1^+,-1^-) - \sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(1^-,-1^+) - \sqrt{\frac{4}{14}}\Phi(0^+,0^-) \tag{6.4.34}$$

$$\Theta_2({}^1E_g|{}^1D) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(2,2,0,0) + \Psi(2,-2,0,0)] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(2^+,0^-) - \sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(2^-,0^+) - \sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(1^+,1^-) + \sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(0^+,-2^-) - \sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(0^-,-2^+) - \sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(-1^+,-1^-)\right] \tag{6.4.35}$$

(ii) 对于 $^1T_{2g}$

$$\Theta_3({}^1T_{2g}|{}^1D) = \Psi(2,-1,0,0) = -\sqrt{\frac{6}{14}}\Phi(1^+,-2^-) - \sqrt{\frac{6}{14}}\Phi(1^-,-2^+)$$

$$-\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(0^+,-1^-)+\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(0^-,-1^+) \tag{6.4.36}$$

$$\begin{aligned}\Theta_4\,(^1T_{2g}|^1D) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(2,2,0,0)-\Psi(2,-2,0,0)]\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[\sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(2^+,0^-)-\sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(2^-,0^+)\\ &\quad -\sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(1^+,1^-)-\sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(0^+,-2^-)\\ &\quad +\sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(0^-,-2^+)\\ &\quad +\sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(-1^+,-1^-)\Big]\end{aligned} \tag{6.4.37}$$

$$\begin{aligned}\Theta_5\,(^1T_{2g}|^1D) &= -\Psi(2,1,0,0)\\ &= -\sqrt{\frac{6}{14}}\Phi(2^+,-1^-)+\sqrt{\frac{6}{14}}\Phi(2^-,-1^+)\\ &\quad +\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(1^+,0^-)-\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(1^-,0^+)\end{aligned} \tag{6.4.38}$$

根据式(附.1.25)及式(附.1.26)可知，久期行列式(6.4.19)中的非对角元素应全部为零，并且

$$\langle\Theta_1|\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct})|\Theta_1\rangle=\langle\Theta_2|\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct})|\Theta_2\rangle$$
$$\langle\Theta_3|\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct})|\Theta_3\rangle=\langle\Theta_4|\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct})|\Theta_4\rangle$$
$$=\langle\Theta_5|\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct})|\Theta_5\rangle$$

解久期方程(6.4.19)，得 ^1E_g 态及 $^1T_{2g}$ 态的微扰能量分别为

$$\Delta E_{lig}(^1E_g|^1D)=\langle\Theta_1|\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct})|\Theta_1\rangle \tag{6.4.39}$$

$$\Delta E_{lig}(^1T_{2g}|^1D)=\langle\Theta_3|\mathscr{H}_{lig}(\mathrm{Oct})|\Theta_3\rangle \tag{6.4.40}$$

用计算 ^1S 项微扰能量的同样方法，可以得到

$$\Delta E_{lig}(^1E_g|^1D)=2\varepsilon_0+\frac{24}{7}Dq \tag{6.4.41}$$

$$\Delta E_{lig}({}^1T_{2g}|{}^1D) = 2\varepsilon_0 - \frac{16}{7}Dq \qquad (6.4.42)$$

(3) ${}^1G, {}^3P, {}^3F$ 诸项

关于 ${}^1G, {}^3P, {}^3F$ 诸项的计算，其方法与上面相同，在此只给出结果.

(i) ${}^1G$ 项在正八面体晶体场中分裂为 ${}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$ 4个能级，它们的微扰能量分别为:

$$\Delta E_{lig}({}^1A_{1g}|{}^1G) = 2\varepsilon_0 + 4Dq \qquad (6.4.43)$$

$$\Delta E_{lig}({}^1E_g|{}^1G) = 2\varepsilon_0 + \frac{4}{7}Dq \qquad (6.4.44)$$

$$\Delta E_{lig}({}^1T_{1g}|{}^1G) = 2\varepsilon_0 + 2Dq \qquad (6.4.45)$$

$$\Delta E_{lig}({}^1T_{2g}|{}^1G) = 2\varepsilon_0 - \frac{26}{7}Dq \qquad (6.4.46)$$

(ii) ${}^3P$ 项在正八面体晶体场中不分裂，它所产生的 O_h 群的不可约表示是 ${}^3T_{1g}$，其微扰能量为

$$\Delta E_{lig}({}^3T_{1g}|{}^3P) = 2\varepsilon_0 \qquad (6.4.47)$$

(iii) ${}^3F$ 项在正八面体晶体场中分裂为 ${}^3A_{2g}, {}^3T_{1g}$ 和 ${}^3T_{2g}$ 3个能级，其微扰能量为

$$\Delta E_{lig}({}^3A_{2g}|{}^3F) = 2\varepsilon_0 + 12Dq \qquad (6.4.48)$$

$$\Delta E_{lig}({}^3T_{1g}|{}^3F) = 2\varepsilon_0 - 6Dq \qquad (6.4.49)$$

$$\Delta E_{lig}({}^3T_{2g}|{}^3F) = 2\varepsilon_0 + 2Dq \qquad (6.4.50)$$

关于 d^2 系统在正八面体晶体场中能级分裂的计算结果示于图 6.11. 通过以上计算可以看出: ① 晶体场中的常数项只引起能量移动，移动的大小对于所有状态都相同. ② 对于每一项在晶体场中的能级分裂，其所有状态的微扰能量之和除以状态数所得之商等于晶体场常数项. 例如，对于 ${}^1G$ 项有

$$\frac{1}{1+2+3+3}\left[(2\varepsilon_0 + 4Dq) + 2\left(2\varepsilon_0 + \frac{4}{7}Dq\right) + 3(2\varepsilon_0 + 2Dq) + 3\left(2\varepsilon_0 - \frac{26}{7}Dq\right)\right] = 2\varepsilon_0$$

这叫“重心定理”. 如果不计晶体场常数项，那么“重心定理”告诉

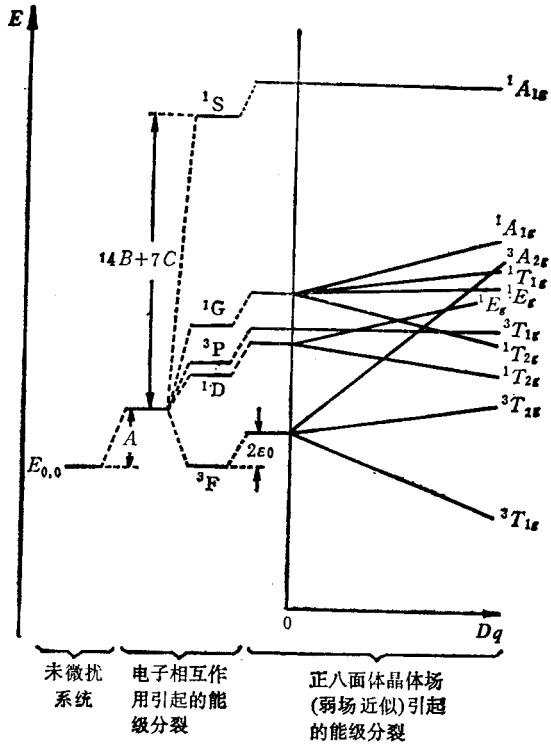


图 6.11 d^2 系统在正八面体晶体场作用下的能级分裂
(弱场近似情况,忽略项间相互作用,取 $C/B=4$)

我们,能级中的一项经晶体场分裂后,所有状态的微扰能量之和等于零

需要指出的是,在上面的计算中由 ^1S 项得出了 O_h 群的不可约表示 $^1A_{1g}$,由 ^1G 项也得出了 O_h 群的不可约表示 $^1A_{1g}$。同样,由 ^1D 项和 ^1G 项都得出了不可约表示 $^1T_{2g}$。由 ^3P 项和 ^3F 项都得出了不可约表示 $^3T_{1g}$。根据式(附 1.25)及式(附 1.26)可知,同一不可约表示的两组基函数间的矩阵元可不为零。因此,如果我们对于微扰的计算从所有各项的基函数出发,即在本例中从 ^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F 的所有基函数出发,则久期行列式

$$\|\langle\Theta_r|\mathscr{H}_{cl}+\mathscr{H}_{lig}|\Theta_s\rangle-\Delta E\delta_{rs}\|$$

并不能块块对角化．这就是说，计算微扰能量时不应把各项分开计算，而必须考虑不同项间的矩阵元．这叫项间相互作用．但当晶体场很弱时，不同项间的矩阵元实际很小，可略去不计．也就是说，在弱场近似下可以略去项间相互作用．

§6.5 d^2 系统的强场近似[20,21]

在4d，5d金属离子化合物及某些3d金属离子化合物中，晶体场对d电子的作用 $\mathscr{H}_{lig}$ 远大于d电子间的相互作用 $\mathscr{H}_{el}$．这时，应采用强场近似．对于强场近似，微扰能量的计算也分为两步：第一步单纯考虑晶体场对于单电子状态电子的影响，而略去d电子之间的相互作用；第二步在考虑晶体场作用的基础上再计入d电子之间的相互作用． 本节拟以正八面体晶体场为例讨论 d^2 电子系统的强场近似方法[22,23]．

对于不考虑电子间相互作用的 d^2 系统来说，其哈密顿量为

$$\mathscr{H} = \left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{z^*}{r_1} - \frac{z^*}{r_2}\right) + [-V(\boldsymbol{r}_1) - V(\boldsymbol{r}_2)]. \tag{6.5.1}$$

未微扰系统的哈密顿量取为

$$\mathscr{H}_0 = \left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{z^*}{r_1}\right) + \left(-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{z^*}{r_2}\right) \tag{6.5.2}$$

显然，它代表两个电子在离子实中的独立运动．每个电子的运动状态都相当于一个d电子的单电子状态，只不过两个电子的状态分布应服从泡利不相容原理． d电子的单电子状态在正八面体晶体场中的能级分裂已经在§6.3中讨论过．由附表4可知，单电子状态的 ^2D 项在 O_h 群晶体场中分裂为 ^2E_g 和 $^2T_{2g}$ 两个能级（^2E_g 和 $^2T_{2g}$ 左上角数字2代表自旋二重态），其中 ^2E_g 是轨道二重简并态，$^2T_{2g}$ 是轨道三重简并态．它们的基函数可由附表6查出：

对 ^2E_g，

$$\varphi_1 = \psi_{n,2,0} = d_{z^2}$$

$$\varphi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}(\psi_{n,2,2} + \psi_{n,2,-2}) = d_{x^2-y^2} \tag{6.5.3}$$

对 $^2T_{2g}$，

$$\varphi_3 = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{n,2,2} - \psi_{n,2,-2}) = d_{xy}$$

$$\varphi_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{n,2,1} - \psi_{n,2,-1}) = d_{xz} \tag{6.5.4}$$

$$\varphi_5 = -\frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{n,2,1} + \psi_{n,2,-1}) = d_{yz}$$

考虑到自旋后共10个状态．两个电子填充10个状态，可能会出现三种情况：(1) $(e_g)^2$．即两个电子同处于 ^2E_g 态；(2) $(e_g)^1\cdot(t_{2g})^1$．即一个电子处于 ^2E_g 态，另一个电子处于 $^2T_{2g}$ 态；(3) $(t_{2g})^2$．即两个电子同处于 $^2T_{2g}$ 态．由式(6.3.33)及式(6.3.34)可知，

$$E(e_g)^2 = 2\varepsilon_{nd} + 2\Delta\varepsilon_{Oct}(E_g) = 2\varepsilon_{nd} + 2(\varepsilon_{0,Oct} + 6Dq) \tag{6.5.5}$$

$$\begin{aligned} E(e_g)^1(t_{2g})^1 &= 2\varepsilon_{nd} + \Delta\varepsilon_{Oct}(E_g) + \Delta\varepsilon_{Oct}(T_{2g}) \\ &= 2\varepsilon_{nd} + 2\varepsilon_{0,Oct} + 2Dq \end{aligned} \tag{6.5.6}$$

$$E(t_{2g})^2 = 2\varepsilon_{nd} + 2\Delta\varepsilon_{Oct}(T_{2g}) = 2\varepsilon_{nd} + 2\varepsilon_{0,Oct} - 8Dq \tag{6.5.7}$$

由于 Dq 为正值，显然组态 $(t_{2g})^2$ 能量最低．因此其基态是两电子同处于 $^2T_{2g}$ 状态．从这里可以看出，当晶体场很强时，由于配位子强烈地排斥中心离子中的d电子，破坏了中心离子中d电子之间的轨道矩耦合作用，因而 L 和 M_L 不再是好量子数，电子在未满壳层中的排列也不再遵守洪德定则，从而出现了所谓低自旋态，即总自旋比洪德定则所给出的总自旋要低．

上面讨论了 d^2 系统在 O_h 群晶体场中的能级分裂，得到分裂后的3个能级：$(e_g)^2$，$(e_g)^1(t_{2g})^1$，$(t_{2g})^2$，这3个能级都是多重简并的，如果进一步考虑到d电子之间的相互作用，这3个能级

又要进一步分裂. 在强场情况下，Dq 较大，晶体场引起的能级分裂远大于 d 电子之间的相互作用引起的能级分裂，因此在计算 $\mathscr{H}_{el}$ 引起的能级分裂时，可以忽略不同组态间的相互作用，从而使计算大为简化. 这一近似方法称为强场近似方法. 下面应用这种方法计算 d^2 系统在上述 3 个组态中由于 $\mathscr{H}_{el}$ 所引起的能级分裂.

(1) 组态 $(e_g)^2$

这个组态是六重简并的，其 6 个反对称的波函数可由式(6.5.3)根据泡利原理组合得到:

$$\begin{aligned}
&\Phi(\varphi_1^+, \varphi_1^-), \quad M_S = 0\\
&\Phi(\varphi_1^+, \varphi_2^+), \quad M_S = 1\\
&\Phi(\varphi_1^+, \varphi_2^-), \quad M_S = 0\\
&\Phi(\varphi_1^-, \varphi_2^+), \quad M_S = 0\\
&\Phi(\varphi_1^-, \varphi_2^-), \quad M_S = -1\\
&\Phi(\varphi_2^+, \varphi_2^-), \quad M_S = 0
\end{aligned} \tag{6.5.8}$$

这 6 个波函数中，其中一个自旋量子数的投影为 $M_S = 1$，一个为 $M_S = -1$，4 个为 $M_S = 0$. 由此可知，组态 $(e_g)^2$ 存在一个自旋量子数 $S = 1$ 的自旋三重态 ($M_S = 1, 0, -1$) 和 3 个 $S = 0$ 的自旋单重态 ($M_S = 0$). 显然，$S = 1, M_S = 1$ 的态是 $(\varphi_1^+, \varphi_2^+)$，为简单起见记作 $\chi_{1,2}(S = 1, M_S = 1)$ 或 $\chi_{1,2}(1,1)$. 其下脚标 1，2 代表波函数 φ_1 与 φ_2，括号内第一个数字代表 S 的值，第二个数字代表 M_S 的值. $S = 1$ 的另外两个态 ($M_S = 0$、-1) 则可通过运用自旋下降算符 $\hat{S}_-$ 得出:

根据量子力学的角动量公式

$$\hat{S}_-|S, M_S\rangle = \sqrt{(S + M_S) + (S - M_S + 1)}\,|S, M_S - 1\rangle$$

可以得出

$$\begin{aligned}
\hat{S}_-\chi_{1,2}(1,1) &= \sqrt{(1+1)(1-1+1)}\chi_{1,2}(1,0)\\
&= \sqrt{2}\,\chi_{1,2}(1,0).
\end{aligned} \tag{6.5.9}$$

另一方面

$$\hat{S}_-\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)$$

$$=-[(\hat{S}_1)_-+(\hat{S}_2)_-]\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_1(1)\alpha_1 & \varphi_2(1)\alpha_1\\ \varphi_1(2)\alpha_2 & \varphi_2(2)\alpha_2\end{vmatrix}$$

$$=-\frac{1}{\sqrt{2}}[(\hat{S}_1)_-+(\hat{S}_2)_-][\varphi_1(1)\alpha_1\varphi_2(2)\alpha_2$$
$$-\varphi_2(1)\alpha_1\varphi_1(2)\alpha_2]$$

$$=-\frac{1}{\sqrt{2}}[(\hat{S}_1)_-\varphi_1(1)\alpha_1\varphi_2(2)\alpha_2$$
$$+\varphi_1(1)\alpha_1(\hat{S}_2)_-\varphi_2(2)\alpha_2-(\hat{S}_1)_-$$
$$\cdot\varphi_2(1)\alpha_1\varphi_1(2)\alpha_2-\varphi_2(1)\alpha_1(\hat{S}_2)_-\varphi_1(2)\alpha_2]$$

$$=-\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+1\right)}\right.$$
$$\cdot\varphi_1(1)\beta_1\varphi_2(2)\alpha_2+\varphi_1(1)\alpha_1$$
$$\cdot\sqrt{\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+1\right)}\varphi_2(2)\beta_2$$
$$-\sqrt{\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+1\right)}\varphi_2(1)\beta_1\varphi_1(2)\alpha_2$$
$$\left.-\varphi_2(1)\alpha_1\sqrt{\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+1\right)}\varphi_1(2)\beta_2\right]$$

$$=-\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_1(1)\beta_1 & \varphi_2(1)\alpha_1\\ \varphi_1(2)\beta_2 & \varphi_2(2)\alpha_2\end{vmatrix}+\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_1(1)\alpha_1 & \varphi_2(1)\beta_1\\ \varphi_1(2)\alpha_2 & \varphi_2(2)\beta_2\end{vmatrix}$$
$$-\Phi(\varphi_1^-,\varphi_2^+)+\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^-)\qquad(6.5.10)$$

比较式(6.5.9)与式(6.5.10),得

$$\chi_{1,2}(1,0)=-\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_1^-,\varphi_2^+)+\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^-)]$$

另外,由式(6.5.8)可以看出

$$\chi_{1,2}(1,-1)=\Phi(\varphi_1^-,\varphi_2^-)$$

于是得到 $S=1$, $M_S=1,0,-1$ 的3个波函数分别为

$$\chi_{1,2}(1,1)=\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)$$

$$\chi_{1,2}(1,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_1^-,\varphi_2^+)+\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^-)] \quad (6.5.11)$$

$$\chi_{1,2}(1,-1)=\Phi(\varphi_1^-,\varphi_2^-)$$

由式(6.5.8)的6个波函数构成的与式(6.5.11)3个波函数正交的另外3个波函数可以如下得到:

在4个 $M_S=0$ 的波函数中，$\Phi(\varphi_1^+,\varphi_1^-)$ 和 $\Phi(\varphi_2^+,\varphi_2^-)$ 分别与式(6.5.11)中的3个函数正交，因此可以独立地作为 $S=0$ 的波函数。于是，另外一个 $S=0$ 的波函数应由 $\Phi(\varphi_1^-,\varphi_2^+)$ 和 $\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^-)$ 线性组合构成。设

$$\chi_{1,2}(0,0)=a\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^-)+b\Phi(\varphi_1^-,\varphi_2^+)$$

由于

$$\langle\chi_{1,2}(0,0)|\chi_{1,2}(1,0)\rangle=0$$

考虑到归一化条件后不难得出

$$a=-b=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以

$$\chi_{1,2}(0,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^-)-\Phi(\varphi_1^-,\varphi_2^+)]$$

于是得到与式(6.5.11)3个函数正交的另外3个波函数为

$$\chi_{1,1}(0,0)=\Phi(\varphi_1^+,\varphi_1^-)$$

$$\chi_{1,2}(0,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^-)-\Phi(\varphi_1^-,\varphi_2^+)] \quad (6.5.12)$$

$$\chi_{2,2}(0,0)=\Phi(\varphi_2^+,\varphi_2^-).$$

值得注意的是，φ_1 和 φ_2 是 O_h 群的二维既约表示的基函数，但式(6.5.11)和式(6.5.12)中的6个函数却不是 O_h 群的既约表示的基函数。为了计算方便，需要把这6个函数变成 O_h 群的基函数。我们注意到，式(6.5.11)、式(6.5.12)中的 χ 函数是单电子波函数 $\varphi_1(\boldsymbol{r}_1)$，$\varphi_2(\boldsymbol{r}_2)$，$\varphi_1(\boldsymbol{r}_2)$ 及 $\varphi_2(\boldsymbol{r}_1)$ 的直积函数 $\varphi_1(\boldsymbol{r}_1)\varphi_1(\boldsymbol{r}_2)$，$\varphi_1(\boldsymbol{r}_2)\varphi_2(\boldsymbol{r}_1)$，$\varphi_2(\boldsymbol{r}_1)\varphi_2(\boldsymbol{r}_2)$，$\varphi_1(\boldsymbol{r}_1)\varphi_2(\boldsymbol{r}_2)$ 的线性组合(在此未

写出自旋指标),因此它们实际上是四维直积表示 $E_g\otimes E_g$ 的6个矢量,对 O_h 群来讲一定是可约的. 由附表5可知

$$E_g\otimes E_g = A_{1g}\oplus A_{2g}\oplus E_g \tag{6.5.13}$$

下面的问题是如何由 χ 函数来组合成3个不可约表示 A_{1g}, A_{2g}, E_g 的基函数? 这就需要进一步研究 χ 函数的轨道部分在 O_h 群对称操作下的变换性质. 为此,我们在表6.5中列出了 φ 函数的轨道部分在 O_h 群对称操作下的变换. 并且我们还注意到,行列式的展开式有如下的性质

$$\begin{aligned}
&\Phi(a\varphi_a+b\varphi_b,\ c\varphi_c+d\varphi_d)\\
&=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} a\varphi_a+b\varphi_b & c\varphi_c+d\varphi_d \\ a\varphi_a+b\varphi_b & c\varphi_c+d\varphi_d \end{vmatrix}\\
&=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[ac\begin{vmatrix}\varphi_a & \varphi_c\\ \varphi_a & \varphi_c\end{vmatrix}+ad\begin{vmatrix}\varphi_a & \varphi_d\\ \varphi_a & \varphi_d\end{vmatrix}\right.\\
&\quad\left.+bc\begin{vmatrix}\varphi_b & \varphi_c\\ \varphi_b & \varphi_c\end{vmatrix}+bd\begin{vmatrix}\varphi_b & \varphi_d\\ \varphi_b & \varphi_d\end{vmatrix}\right]\\
&=[ac\Phi(\varphi_a,\varphi_c)+ad\Phi(\varphi_a,\varphi_d)+bc\Phi(\varphi_b,\varphi_c)\\
&\quad+bd\Phi(\varphi_b,\varphi_d)]
\end{aligned}\tag{6.5.14}$$

由表6.5及式(6.5.14)可得

$$P_E\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)=\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)$$

$$\begin{aligned}
&P_{C_3}\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)\\
&=\Phi\left(-\frac{1}{2}\varphi_1^+ +\frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_2^+,\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_1^+ -\frac{1}{2}\varphi_2^+\right)\\
&=-\frac{\sqrt{3}}{4}\Phi(\varphi_1^+,\varphi_1^+)+\frac{1}{4}\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)\\
&\quad-\frac{3}{4}\Phi(\varphi_2^+,\varphi_1^+)-\frac{\sqrt{3}}{4}\Phi(\varphi_2^+,\varphi_2^+)\\
&=-\frac{1}{4}\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)+\frac{3}{4}\Phi(\varphi_1^+,\Phi_2^+)\\
&=\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)
\end{aligned}$$

表 6.5　5个φ函数在 O_h 群对称操作下的变换性质

（在此表中，对每一类只考虑一个操作，且由于这里φ函数是偶函数，所以 O_h 群的 iE, iC_3, iC_2, iC_4, iC_2' 操作的变换情况分别与 E, C_3, C_2, C_4, C_2' 相同）

作用后的φ / 群元 / φ	E	$C_3\begin{pmatrix}x\to y\\y\to z\\z\to x\end{pmatrix}$	$C_2\begin{pmatrix}x\to -x\\y\to -y\\z\to z\end{pmatrix}$	$C_4\begin{pmatrix}x\to y\\y\to -x\\z\to z\end{pmatrix}$	$C_2'\begin{pmatrix}x\to y\\y\to x\\z\to -z\end{pmatrix}$	
φ_1	φ_1	$-\frac{1}{2}\varphi_1+\frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_2$	φ_1	φ_1	φ_1	E_g
φ_2	φ_2	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_1-\frac{1}{2}\varphi_2$	φ_2	$-\varphi_2$	$-\varphi_2$	
φ_3	φ_3	φ_5	φ_3	$-\varphi_3$	φ_3	T_{2g}
φ_4	φ_4	φ_3	$-\varphi_4$	φ_5	$-\varphi_5$	
φ_5	φ_5	φ_4	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_4$	

$$P_{C_3}\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)=\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)$$
$$P_{C_4}\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)=\Phi(\varphi_1^+,-\varphi_2^+)=-\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)$$
$$P_{C_2'}\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)=\Phi(\varphi_1^+,-\varphi_2^+)=-\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)$$

以上给出了 $\chi_{1,2}(1,1)$ 在 O_h 群对称操作下的变换关系。同理，还可以求得其他 χ 函数的变换关系，其结果如表 6.6 所示。

我们在附表 10 中列出了某些常用点群特征标表的一部分，将表 6.6 与附表 10 中 O_h 群的特征标表相对照可知，$\chi_{1,2}(1,1)$, $\chi_{1,2}(1,0)$, $\chi_{1,2}(1,-1)$ 3个函数依 O_h 群的不可约表示 A_{2g} 变换。所以，$\chi_{1,2}(1,1)$, $\chi_{1,2}(1,0)$, $\chi_{1,2}(1,-1)$ 是三维表示 A_{2g} 的3个线性独立的基函数，记作

$$\begin{aligned}\Theta(^3A_{2g}|(e_g)^2|M_S=1)&=\chi_{1,2}(1,1)\\ \Theta(^3A_{2g}|(e_g)^2|M_S=0)&=\chi_{1,2}(1,0)\\ \Theta(^3A_{2g}|(e_g)^2|M_S=-1)&=\chi_{1,2}(1,-1)\end{aligned}\qquad(6.5.15)$$

另外两个不可约表示 $^1A_{1g}$ 与 ^1E_g 的基函数只能由自旋单重态波函数 $\chi_{1,1}(0,0)$, $\chi_{1,2}(0,0)$, $\chi_{2,2}(0,0)$ 线性组合构成。由附表 10 中 O_h 群的特征标表可见，表示 A_{1g} 的基函数对于 O_h 群的所有

表 6.6　组态 $(e_g)^2$ 的 χ 函数在 O_h 群中的变换性质

群元 / 作用后的 χ / χ	E	$C_3\begin{pmatrix}x\to y\\ y\to z\\ z\to x\end{pmatrix}$	$C_2\begin{pmatrix}x\to -x\\ y\to -y\\ z\to z\end{pmatrix}$	$C_4\begin{pmatrix}x\to y\\ y\to -x\\ z\to z\end{pmatrix}$	$C_2'\begin{pmatrix}x\to y\\ y\to x\\ z\to -z\end{pmatrix}$
$\chi_{1,2}(1,M_S)$ $M_S=-1,0,1$	$\chi_{1,2}(1,M_S)$	$\chi_{1,2}(1,M_S)$	$\chi_{1,2}(1,M_S)$	$-\chi_{1,2}(1,M_S)$	$-\chi_{1,2}(1,M_S)$
$\chi_{1,1}(0,0)$	$\chi_{1,1}(0,0)$	$\left(\sqrt{\frac{1}{16}}\chi_{1,1}(0,0)\right.$ $-\sqrt{\frac{6}{16}}\chi_{1,2}(0,0)$ $\left.\sqrt{\frac{9}{16}}\chi_{2,2}(0,0)\right)$	$\chi_{1,1}(0,0)$	$\chi_{1,1}(0,0)$	$\chi_{1,1}(0,0)$
$\chi_{1,2}(0,0)$	$\chi_{1,2}(0,0)$	$\left(\sqrt{\frac{6}{16}}\chi_{1,1}(0,0)\right.$ $-\sqrt{\frac{4}{16}}\chi_{1,2}(0,0)$ $\left.-\sqrt{\frac{6}{16}}\chi_{2,2}(0,0)\right)$	$\chi_{1,2}(0,0)$	$-\chi_{1,2}(0,0)$	$-\chi_{1,2}(0,0)$
$\chi_{2,2}(0,0)$	$\chi_{2,2}(0,0)$	$\left(\sqrt{\frac{9}{16}}\chi_{1,1}(0,0)\right.$ $\sqrt{\frac{6}{16}}\chi_{1,2}(0,0)$ $\left.\sqrt{\frac{1}{16}}\chi_{2,2}(0,0)\right)$	$\chi_{2,2}(0,0)$	$\chi_{2,2}(0,0)$	$\chi_{2,2}(0,0)$

操作都是不变的，因而是全同表示。我们可利用这一性质求出 A_{1g} 表示的基函数。为此，设表示 A_{1g} 的基函数为

$$\Theta(^1A_{1g}|(e_g)^2|M_S=0)$$
$$=a\chi_{1,1}(0,0)+b\chi_{1,2}(0,0)+c\chi_{2,2}(0,0)$$

其中 a,b,c 为待定系数。借助表 6.6 中的 C_4 操作得

$$P_{C_4}[a\chi_{1,1}(0,0)+b\chi_{1,2}(0,0)+c\chi_{2,2}(0,0)]$$
$$=a\chi_{1,1}(0,0)-b\chi_{1,2}(0,0)+c\chi_{2,2}(0,0)$$

由于要求 $\Theta(^1A_{1g}|(e_g)^2|M_S=0)$ 在 O_h 群操作下不变，于是有

$$b=0$$

再利用 C_3 操作：

$$\begin{aligned}P_{C_3}&[a\chi_{1,1}(0,0)+c\chi_{2,2}(0,0)]\\&=a\left[\sqrt{\frac{1}{16}}\chi_{1,1}(0,0)-\sqrt{\frac{6}{16}}\chi_{1,2}(0,0)\right.\\&\quad\left.+\sqrt{\frac{9}{16}}\chi_{2,2}(0,0)\right]+c\left[\sqrt{\frac{9}{16}}\chi_{1,1}(0,0)\right.\\&\quad\left.+\sqrt{\frac{6}{16}}\chi_{1,2}(0,0)+\sqrt{\frac{1}{16}}\chi_{2,2}(0,0)\right]\\&=\left(\sqrt{\frac{1}{16}}a+\sqrt{\frac{9}{16}}c\right)\chi_{1,1}(0,0)+\left(-\sqrt{\frac{6}{16}}a\right.\\&\quad\left.+\sqrt{\frac{6}{16}}c\right)\chi_{1,2}(0,0)\\&\quad+\left(\sqrt{\frac{9}{16}}a+\sqrt{\frac{1}{16}}c\right)\chi_{2,2}(0,0)\end{aligned}$$

如果要求这个函数对 C_3 操作不变，则应有

$$a=c$$

最后，根据函数本身的归一化要求得出

$$\Theta(^1A_{1g}|(e_g)^2|M_S=0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{1,1}(0,0)+\chi_{2,2}(0,0)]$$

(6.5.16)

由于表示 ^1E_g 是二维的，其基函数无法再利用表 6.6 及附表 10 中 O_h 群的特征标表得出，只能通过它们与式 (6.5.16) 的正交关系求得. 设

$$\Theta_1(^1E_g|(e_g)^2|M_S=0)$$
$$=a_1\chi_{1,1}(0,0)+b_1\chi_{1,2}(0,0)+c_1\chi_{2,2}(0,0)$$
$$\Theta_2(^1E_g|(e_g)^2|M_S=0)$$
$$=a_2\chi_{1,1}(0,0)+b_2\chi_{1,2}(0,0)+c_2\chi_{2,2}(0,0)$$

利用 Θ_1 与式(6.5.16)中 Θ 的正交关系

$$\langle\Theta_1(^1E_g|(e_g)^2|M_S=0)|\Theta(^1A_{1g}|(e_g)^2|M_S=0)\rangle$$
$$=a_1\frac{1}{\sqrt{2}}\langle\chi_{1,1}(0,0)|\chi_{1,1}(0,0)\rangle$$
$$+c_1\frac{1}{\sqrt{2}}\langle\chi_{2,2}(0,0)|\chi_{2,2}(0,0)\rangle$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}(a_1+c_1)=0$$

得到

$$a_1=-c_1$$

同理可得

$$a_2=-c_2$$

再利用 Θ_1 及 Θ_2 的归一化性质，得到

$$b_1^2=1-2a_1^2$$
$$b_2^2=1-2a_2^2$$

同时，由于 Θ_1 与 Θ_2 正交，得

$$b_1b_2=-2a_1a_2$$

解上述关系，最后得出

$$\Theta_1(^1E_g|(e_g)^2|M_S=0)=\chi_{1,2}(0,0)$$
$$\Theta_2(^1E_g|(e_g)^2|M_S=0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{1,1}(0,0)-\chi_{2,2}(0,0)] \quad (6.5.17)$$

至此，我们已经得到 O_h 群 3 个不可约表示 A_{1g}, A_{2g}, E_g 的全部基函数. 下面的问题是利用这些基函数进一步计算出微扰哈密顿

量 $\mathscr{H}_{el}$ 所对应的能量.

对于不可约表示 A_{2g}，3个基函数 $\Theta(^3A_{2g}|(e_g)^2|M_S=1)$，$\Theta(^3A_{2g}|(e_g)^2|M_S=0)$，$\Theta(^3A_{2g}|(e_g)^2|M_S=-1)$ 对应相同的微扰能量，其大小为

$$\begin{aligned}\Delta E_{el}(^3A_{2g}|(e_g)^2) &= \left\langle \chi_{1,2}(1,1)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_{1,2}(1,1)\right\rangle \\ &= \left\langle \Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\Phi(\varphi_1^+,\varphi_2^+)\right\rangle \\ &= \iint \varphi_1^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_2^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_1(\boldsymbol{r}_1)\varphi_2(\boldsymbol{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad -\iint \varphi_1^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_2^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{1}{r_{12}} \\ &\quad \cdot \varphi_2(\boldsymbol{r}_1)\varphi_1(\boldsymbol{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 \qquad (6.5.18)\end{aligned}$$

其中

$$\varphi_1 = \phi_{n,2,0},\quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{n,2,2} + \phi_{n,2,-2})$$

进一步的计算得到

$$\begin{aligned}&\Delta E_{el}(^3A_{2g}|(e_g)^2) \\ &= \frac{1}{2}\{V(0;2;0;2) + V(0;2;0;-2) \\ &\quad + V(0;-2;0;2) + V(0;-2;0;-2) \\ &\quad - V(0;2;2;0) - V(0;2;-2;0) \\ &\quad - V(0;-2;2;0) - V(0;-2;-2;0)\} \\ &= A - 8B \qquad (6.5.19)\end{aligned}$$

上式 $V(0;2;0;2)$ 中的数字代表 d 电子的单电子波函数的磁量子数. 同理，还可以求出其他两个能级的微扰能量分别为

$$\begin{aligned}\Delta E_{el}(^1A_{1g}|(e_g)^2) &= \frac{1}{2}\left\langle \chi_{1,1}(0,0) + \chi_{2,2}(0,0)\right. \\ &\quad \cdot \left.\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_{1,1}(0,0) + \chi_{2,2}(0,0)\right\rangle \\ &= A + 8B + 4C \qquad (6.5.20)\end{aligned}$$

$$\Delta E_{el}({}^1E_g|(e_g)^2) = \left\langle \chi_{1,2}(0,0)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_{1,2}(0,0)\right\rangle$$
$$= A + 2C \qquad (6.5.21)$$

其中 A, B, C 为拉卡参数.

(2) 组态 $(t_{2g})^2$

这一组态是 15 重简并的,其波函数是:

$$\Phi(\varphi_3^+, \varphi_4^+),\quad \Phi(\varphi_3^+, \varphi_5^+),\quad \Phi(\varphi_4^+, \varphi_5^+)$$
(以上 3 个波函数, $M_S = 1$)

$$\Phi(\varphi_3^+, \varphi_3^-),\quad \Phi(\varphi_4^+, \varphi_4^-),\quad \Phi(\varphi_5^+, \varphi_5^-)$$
$$\Phi(\varphi_3^+, \varphi_4^-),\quad \Phi(\varphi_3^+, \varphi_5^-),\quad \Phi(\varphi_4^+, \varphi_5^-)$$
$$\Phi(\varphi_3^-, \varphi_4^+),\quad \Phi(\varphi_3^-, \varphi_5^+),\quad \Phi(\varphi_4^-, \varphi_5^+)$$
(以上 9 个波函数, $M_S = 0$)

$$\Phi(\varphi_3^-, \varphi_4^-),\quad \Phi(\varphi_3^-, \varphi_5^-),\quad \Phi(\varphi_4^-, \varphi_5^-)$$
(以上 3 个波函数, $M_S = -1$)

因为有 3 个 $M_S = 1$ 的态. 3 个 $M_S = -1$ 的态、9 个 $M_S = 0$ 的态, 所以应有 3 个自旋 $S = 1$ 的态及 6 个自旋 $S = 0$ 的态. 显然,3 个 $M_S = 1$ 的波函数应属于自旋 $S = 1$ 的态,而利用自旋下降算符可求出 $S = 1$ 的其他波函数,做法与式 (6.5.9)、式 (6.5.10) 相类似,结果为

$$\begin{cases} \chi_{3,4}(1,1) = \Phi(\varphi_3^+, \varphi_4^+) \\ \chi_{3,4}(1,0) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_3^+, \varphi_4^-) + \Phi(\varphi_3^-, \varphi_4^+)] \\ \chi_{3,4}(1,-1) = \Phi(\varphi_3^-, \varphi_4^-) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \chi_{3,5}(1,1) = \Phi(\varphi_3^+, \varphi_5^+) \\ \chi_{3,5}(1,0) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_3^+, \varphi_5^-) + \Phi(\varphi_3^-, \varphi_5^+)] \\ \chi_{3,5}(1,-1) = \Phi(\varphi_3^-, \varphi_5^-) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \chi_{4,5}(1,1) = \Phi(\varphi_4^+, \varphi_5^+) \\ \chi_{4,5}(1,0) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_4^+, \varphi_5^-) + \Phi(\varphi_4^-, \varphi_5^+)] \\ \chi_{4,5}(1,-1) = \Phi(\varphi_4^-, \varphi_5^-) \end{cases}$$

利用与上述自旋三重态的正交关系可求出 6 个自旋单重态为

$$\chi_{3,3}(0,0)=\Phi(\varphi_3^+,\varphi_3^-)$$

$$\chi_{4,4}(0,0)=\Phi(\varphi_4^+,\varphi_4^-)$$

$$\chi_{5,5}(0,0)=\Phi(\varphi_5^+,\varphi_5^-)$$

$$\chi_{3,4}(0,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_3^+,\varphi_4^-)-\Phi(\varphi_3^-,\varphi_4^+)]$$

$$\chi_{3,5}(0,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_3^+,\varphi_5^-)-\Phi(\varphi_3^-,\varphi_5^+)]$$

$$\chi_{4,5}(0,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_4^+,\varphi_5^-)-\Phi(\varphi_4^-,\varphi_5^+)]$$

由于 15 个 χ 函数是由直积表示 $T_{2g}\otimes T_{2g}$ 的基函数线性组合构成的，因此以它们为基得到的 O_h 群表示一定是可约的．由附表 5 可知，其约化关系为

$$T_{2g}\otimes T_{2g}=A_{1g}\oplus E_g\oplus T_{1g}\oplus T_{2g} \tag{6.5.22}$$

下面的问题是如何将 χ 函数化为 4 个不可约表示 A_{1g}，E_g，T_{1g}，T_{2g} 的基函数．显然，这需要知道 χ 函数在 O_h 群操作下的变换关系．借助于表 6.5 可以求得各 χ 函数的变换关系如表 6.7 所示．

由表 6.7 可以看出，$\chi_{3,4}(1,M_S)$，$\chi_{3,5}(1,M_S)$，$\chi_{4,5}(1,M_S)$ 经 O_h 群元作用后，仍属于这 3 个函数所构成的函数空间．因此，此空间是 O_h 群的 15 维空间的一个不变子空间，这个不变子空间的相应矩阵表示为

$$D(E)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix},\quad D(C_3)=\begin{bmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{bmatrix}$$

$$D(C_2)=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix},\quad D(C_4)=\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$D(C_2')=\begin{bmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

表 6.7　组态 $(t_{2g})^2$ 在 O_h 群对称操作下的变换关系

	E	$C_3\begin{pmatrix}x\to y\\y\to z\\z\to x\end{pmatrix}$	$C_2\begin{pmatrix}x\to -x\\y\to -y\\z\to z\end{pmatrix}$	$C_4\begin{pmatrix}x\to y\\y\to -x\\z\to z\end{pmatrix}$	$C_2'\begin{pmatrix}x\to y\\y\to x\\z\to -z\end{pmatrix}$	
$\chi_{3,4}(1,M_S)$	$\chi_{3,4}(1,M_S)$	$-\chi_{3,5}(1,M_S)$	$-\chi_{3,4}(1,M_S)$	$-\chi_{3,5}(1,M_S)$	$-\chi_{3,5}(1,M_S)$	
$\chi_{3,5}(1,M_S)$	$\chi_{3,5}(1,M_S)$	$-\chi_{4,5}(1,M_S)$	$-\chi_{3,5}(1,M_S)$	$\chi_{3,4}(1,M_S)$	$-\chi_{3,4}(1,M_S)$	$^3T_{1g}$
$\chi_{4,5}(1,M_S)$	$\chi_{4,5}(1,M_S)$	$\chi_{3,4}(1,M_S)$	$\chi_{4,5}(1,M_S)$	$\chi_{4,5}(1,M_S)$	$-\chi_{4,5}(1,M_S)$	
$(M_S=-1,0,1)$						
特征标	3	0	-1	1	-1	
$\chi_{3,4}(0,0)$	$\chi_{3,4}(0,0)$	$\chi_{3,5}(0,0)$	$-\chi_{3,4}(0,0)$	$-\chi_{3,5}(0,0)$	$-\chi_{3,5}(0,0)$	
$\chi_{3,5}(0,0)$	$\chi_{3,5}(0,0)$	$\chi_{4,5}(0,0)$	$-\chi_{3,5}(0,0)$	$\chi_{3,4}(0,0)$	$-\chi_{3,4}(0,0)$	$^1T_{2g}$
$\chi_{4,5}(0,0)$	$\chi_{4,5}(0,0)$	$\chi_{3,4}(0,0)$	$\chi_{4,5}(0,0)$	$-\chi_{4,5}(0,0)$	$\chi_{4,5}(0,0)$	
特征标	3	0	-1	-1	1	
$\chi_{3,3}(0,0)$	$\chi_{3,3}(0,0)$	$\chi_{5,5}(0,0)$	$\chi_{3,3}(0,0)$	$\chi_{3,3}(0,0)$	$\chi_{3,3}(0,0)$	
$\chi_{4,4}(0,0)$	$\chi_{4,4}(0,0)$	$\chi_{3,5}(0,0)$	$\chi_{4,4}(0,0)$	$\chi_{5,5}(0,0)$	$\chi_{5,5}(0,0)$	$^1A_{1g}\oplus{}^1E_g$
$\chi_{5,5}(0,0)$	$\chi_{5,5}(0,0)$	$\chi_{4,4}(0,0)$	$\chi_{5,5}(0,0)$	$\chi_{4,4}(0,0)$	$\chi_{4,4}(0,0)$	
特征标	3	0	3	1	1	

类似地，$\chi_{3,4}(0,0)$，$\chi_{3,5}(0,0)$，$\chi_{4,5}(0,0)$ 构成了 O_h 群的另一个不变子空间，相应的矩阵表示为

$$D(E)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix},\ D(C_3)=\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}$$

$$D(C_2)=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix},\ D(C_4)=\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$$D(C_2')=\begin{bmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

同样，$\chi_{3,3}(0,0)$，$\chi_{4,4}(0,0)$，$\chi_{5,5}(0,0)$ 也构成 O_h 群的一个不变子空间，相应的矩阵表示为

$$D(E)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix},\ D(C_3)=\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}$$

$$D(C_2)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix},\ D(C_4)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}$$

$$D(C_2')=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}$$

上述各组表示的特征标已在表 6.7 中列出，将它与 O_h 群的特征标(见附表 10)相对照，不难看出：

(i) $\chi_{3,4}(1,M_S)$，$\chi_{3,5}(1,M_S)$，$\chi_{4,5}(1,M_S)$ 构成表示 $^3T_{1g}$ 的基函数。其中，对应 $M_S=1,0,-1$ 各构成一组，共 3 组。

(ii) $\chi_{3,4}(0,0)$，$\chi_{3,5}(0,0)$，$\chi_{4,5}(0,0)$ 构成表示 $^1T_{2g}$ 的基函数。

(iii) 由群论知道，不变子空间必然对应一个不可约的或者可约的表示。在(i)，(ii)两种情况，它们分别对应于不可约表示 $^3T_{1g}$

及 $^1T_{2g}$。而对于 $\chi_{3,3}(0,0)$，$\chi_{4,4}(0,0)$，$\chi_{5,5}(0,0)$ 3个函数构成的不变子空间来说，则对应于可约表示。利用特征标可以看出，它可以约化为 $^1A_{1g}$ 和 ^1E_g 两个表示的直和。

下面分别求出表示 $^1A_{1g}$ 和 ^1E_g 的基函数。设

$$\Theta(^1A_{1g}|(t_{2g})^2|M_S=0)=a\chi_{3,3}(0,0)+b\chi_{4,4}(0,0)+c\chi_{5,5}(0,0)$$

由于 $^1A_{1g}$ 是全同表示，其基函数对于 O_h 群的一切操作都保持不变，故应有

$$\begin{aligned}P_{C_3}[a\chi_{3,3}(0,0)+b\chi_{4,4}(0,0)+c\chi_{5,5}(0,0)]\\=b\chi_{3,3}(0,0)+c\chi_{4,4}(0,0)+a\chi_{5,5}(0,0)\\=a\chi_{3,3}(0,0)+b\chi_{4,4}(0,0)+c\chi_{5,5}(0,0)\end{aligned}$$

因为 $\chi_{3,3}(0,0)$，$\chi_{4,4}(0,0)$，$\chi_{5,5}(0,0)$ 线性独立，所以只有当 $a=b=c$ 时，上式方能成立。再利用归一化条件，可得

$$\begin{aligned}&\Theta(^1A_{1g}|(t_{2g})^2|M_S=0)\\&=\frac{1}{\sqrt{3}}[\chi_{3,3}(0,0)+\chi_{4,4}(0,0)+\chi_{5,5}(0,0)]\end{aligned}$$

表示 ^1E_g 的基函数可由其正交关系求出。设

$$\begin{aligned}&\Theta_1(^1E_g|(t_{2g})^2|M_S=0)\\&=a_1\chi_{3,3}(0,0)+b_1\chi_{4,4}(0,0)+c_1\chi_{5,5}(0,0)\\&\Theta_2(^1E_g|(t_{2g})^2|M_S=0)\\&=a_2\chi_{3,3}(0,0)+b_2\chi_{4,4}(0,0)+c_2\chi_{5,5}(0,0)\end{aligned}$$

利用 $\Theta_1(^1E_g|(t_{2g})^2|M_S=0)$ 与 $\Theta(^1A_{1g}|(t_{2g})^2|M_S=0)$ 的正交关系，得

$$a_1+b_1+c_1=0$$

为简单起见，令

$$a_1=0$$

考虑到归一化条件后，得到

$$\Theta_1(^1E_g|(t_{2g})^2|M_S=0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{4,4}(0,0)-\chi_{5,5}(0,0)]$$

同样，利用 $\Theta_2(^1E_g|(t_{2g})^2|M_S=0)$ 与 $\Theta(^1A_{1g}|(t_{2g})^2|M_S=0)$ 的正交关系，得

$$a_2 + b_2 + c_2 = 0$$

再利用 $\Theta_2(^1E_g|(t_{2g})^2|M_S=0)$ 与 $\Theta_1(^1E_g|(t_{2g})^2|M_S=0)$ 的正交关系，得

$$b_2 = c_2$$

最后，考虑到归一化条件，得到

$$\Theta_2(^1E_g|(t_{2g})^2|M_S=0)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{6}}[2\chi_{3,3}(0,0) - \chi_{4,4}(0,0) - \chi_{5,5}(0,0)]$$

至此，我们已将 15 个 χ 函数化为 O_h 群的 4 个不可约表示 A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g} 的基函数. 下面的问题是以这些函数为基计算 $\mathscr{H}_{el}$ 所产生的微扰能量，计算结果是

$$\Delta E_{el}(^3T_{1g}|(t_{2g})^2) = \left\langle \chi_{3,4}(1,1)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_{3,4}(1,1)\right\rangle$$
$$= A - 5B \tag{6.5.23}$$

$$\Delta E_{el}(^1T_{2g}|(t_{2g})^2) = \left\langle \chi_{3,4}(0,0)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_{3,4}(0,0)\right\rangle$$
$$= A + B + 2C \tag{6.5.24}$$

$$\Delta E_{el}(^1E_g|(t_{2g})^2)$$
$$= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{4,4}(0,0) - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{5,5}(0,0)\right.$$
$$\left.\cdot\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{4,4}(0,0) - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{5,5}(0,0)\right\rangle$$
$$= A + B + 2C \tag{6.5.25}$$

$$\Delta E_{el}(^1A_{1g}|(t_{2g})^2)$$
$$= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{3,3}(0,0) + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{4,4}(0,0)\right.$$
$$+ \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{5,5}(0,0)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{3,3}(0,0)$$
$$\left.+ \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{4,4}(0,0) + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{5,5}(0,0)\right\rangle$$
$$= A + 10B + 5C \tag{6.5.26}$$

我们注意到，$^1T_{2g}$ 与 ^1E_g 在能量上是简并的，这是一种偶然简并.

(3) 组态 $(e_g)^1(t_{2g})^1$

这个组态是 24 重简并的，其波函数为

$$\left.\begin{array}{lll}\Phi(\varphi_1^+,\varphi_3^+), & \Phi(\varphi_1^+,\varphi_4^+), & \Phi(\varphi_1^+,\varphi_5^+)\\ \Phi(\varphi_2^+,\varphi_3^+), & \Phi(\varphi_2^+,\varphi_4^+), & \Phi(\varphi_2^+,\varphi_5^+)\end{array}\right\} M_S=1$$

$$\left.\begin{array}{lll}\Phi(\varphi_1^+,\varphi_3^-), & \Phi(\varphi_1^+,\varphi_4^-), & \Phi(\varphi_1^+,\varphi_5^-)\\ \Phi(\varphi_1^-,\varphi_3^+), & \Phi(\varphi_1^-,\varphi_4^+), & \Phi(\varphi_1^-,\varphi_5^+)\\ \Phi(\varphi_2^+,\varphi_3^-), & \Phi(\varphi_2^+,\varphi_4^-), & \Phi(\varphi_2^+,\varphi_5^-)\\ \Phi(\varphi_2^-,\varphi_3^+), & \Phi(\varphi_2^-,\varphi_4^+), & \Phi(\varphi_2^-,\varphi_5^+)\end{array}\right\} M_S=0$$

$$\left.\begin{array}{lll}\Phi(\varphi_1^-,\varphi_3^-), & \Phi(\varphi_1^-,\varphi_4^-), & \Phi(\varphi_1^-,\varphi_5^-)\\ \Phi(\varphi_2^-,\varphi_3^-), & \Phi(\varphi_2^-,\varphi_4^-), & \Phi(\varphi_2^-,\varphi_5^-)\end{array}\right\} M_S=-1$$

显然，其中包括 6 个自旋三重态、6 个自旋单重态. 如按照自旋量子数 S 和 M_S 对它们进行分类，则可写为

$$\text{自旋三重态}\begin{cases}\chi_{i,j}(1,1)=\Phi(\varphi_i^+,\varphi_j^+)\\ \chi_{i,j}(1,0)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_i^+,\varphi_j^-)+\Phi(\varphi_i^-,\varphi_j^+)]\\ \chi_{ij}(1,-1)=\Phi(\varphi_i^-,\varphi_j^-).\end{cases}$$

其中 $i=1,2$; $j=3,4,5$. 共 18 个波函数.

$$\text{自旋单重态}\ \chi_{i,j}(0,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\varphi_i^+,\varphi_j^-)-\Phi(\varphi_i^-,\varphi_j^+)]$$

其中 $i=1,2$; $j=3,4,5$. 共 6 个波函数.

现在把这 24 个波函数化为 O_h 群不可约表示的基函数. 为此，利用附表 5 得

$$E_g\otimes T_{2g}=T_{1g}\oplus T_{2g} \qquad (6.5.27)$$

可见，O_h 群的直积表示 $E_g\otimes T_{2g}$ 可以约化为两个不可约表示 T_{1g} 和 T_{2g}. 仿照前面的方法，先求出按自旋量子数 S 和 M_S 分类的波函数 χ_{ij}，然后利用 χ_{ij} 在 O_h 群对称操作下的变换关系，找出其不变子空间. 再对照 T_{1g} 和 T_{2g} 的特征标，对于可约表示的不变子空间进行约化，便可得到各不可约表示的基函数，其结

果是:

表示 $^3T_{2g}$ 的基函数为

$$\Theta_1(^3T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S)=\chi_{1,3}(1,M_S)$$

$$\Theta_2(^3T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S)$$

$$=-\sqrt{\frac{1}{4}}\chi_{1,5}(1,M_S)+\sqrt{\frac{3}{4}}\chi_{2,5}(1,M_S)$$

$$\Theta_3(^3T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S)$$

$$=-\sqrt{\frac{1}{4}}\chi_{1,4}(1,M_S)-\sqrt{\frac{3}{4}}\chi_{2,4}(1,M_S)$$

(其中 $M_S=1,0,-1$)

表示 $^1T_{2g}$ 的基函数为

$$\Theta_1(^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|0)=\chi_{1,3}(0,0)$$

$$\Theta_2(^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|0)$$

$$=-\sqrt{\frac{1}{4}}\chi_{1,5}(0,0)+\sqrt{\frac{3}{4}}\chi_{2,5}(0,0)$$

$$\Theta_3(^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|0)$$

$$=-\sqrt{\frac{1}{4}}\chi_{1,4}(0,0)-\sqrt{\frac{3}{4}}\chi_{2,4}(0,0)$$

表示 $^3T_{1g}$ 的基函数为

$$\Theta_1(^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S)=\chi_{2,3}(1,M_S)$$

$$\Theta_2(^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S)$$

$$=-\sqrt{\frac{3}{4}}\chi_{1,5}(1,M_S)-\sqrt{\frac{1}{4}}\chi_{2,5}(1,M_S)$$

$$\Theta_3(^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S)$$

$$=-\sqrt{\frac{3}{4}}\chi_{1,4}(1,M_S)+\sqrt{\frac{1}{4}}\chi_{2,4}(1,M_S)$$

(其中 $M_S=-1,0,1$).

表示 $^1T_{1g}$ 的基函数为

$$\Theta_1(^1T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|0)=\chi_{2,3}(0,0)$$

$$\Theta_2({}^1T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|0)$$
$$= -\sqrt{\frac{3}{4}}\chi_{1,5}(0,0) - \sqrt{\frac{1}{4}}\chi_{2,5}(0,0)$$
$$\Theta_3({}^1T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|0)$$
$$= -\sqrt{\frac{3}{4}}\chi_{1,4}(0,0) + \sqrt{\frac{1}{4}}\chi_{2,4}(0,0).$$

以上述函数为基，不难算出 $\mathscr{H}_{el}$ 所对应的微扰能量，其结果是

$$\Delta E_{el}({}^3T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1) = A - 8B \tag{6.5.28}$$
$$\Delta E_{el}({}^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1) = A + 4B \tag{6.5.29}$$
$$\Delta E_{el}({}^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1) = A + 2C \tag{6.5.30}$$
$$\Delta E_{el}({}^1T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1) = A + 4B + 2C \tag{6.5.31}$$

d^2 系统在正八面体晶体场中按强场近似计算的能级分裂示于图 6.12. 由图可以更清楚地看出各能级的分裂情况.

最后我们指出，在本节的强场近似计算中略去了“组态间的相互作用”. 为了说明这个问题，下面以 d^2 系统在正八面体晶体场中的情形为例进行讨论. 比如对于组态 $(e_g)^2$ 和 $(t_{2g})^2$，由于 $\mathscr{H}_{lig}$ 在 O_h 群对称操作下不变，所以，如以 $|(t_{2g})^2\rangle$ 表示 O_h 群不可约表示 T_{2g} 的基矢，则应有

$$\mathscr{H}_{lig}|(t_{2g})^2\rangle = A|(t_{2g})^2\rangle$$

于是

$$\langle|(e_g)^2|\mathscr{H}_{lig}|(t_{2g})^2\rangle = 0$$

但对于 $\mathscr{H}_{el}$ 则不然，例如，经计算得出

$$\langle\Theta({}^1A_{1g}|(e_g)^2|0)|\mathscr{H}_{el}|\Theta({}^1A_{1g}|(t_{2g})^2|0)\rangle$$
$$= \sqrt{\frac{1}{6}}(12B + 6C) \tag{6.5.32}$$

所以，如从所有各组态的基函数出发（即从 $(e_g)^2$，$(e_g)^1(t_{2g})^1$，$(t_{2g})^2$ 3 个组态的 Θ 函数出发）则如下的久期行列式

$$\|\langle\Theta_r|\mathscr{H}_{el} + \mathscr{H}_{lig}|\Theta_s\rangle - \delta_{rs}\Delta E\|$$

并不块块对角化. 这就是说，计算微扰能量时不应按上面的方法将各组态分开来计算. 但当晶体场引起的能量分裂（$\sim Dq$）远大

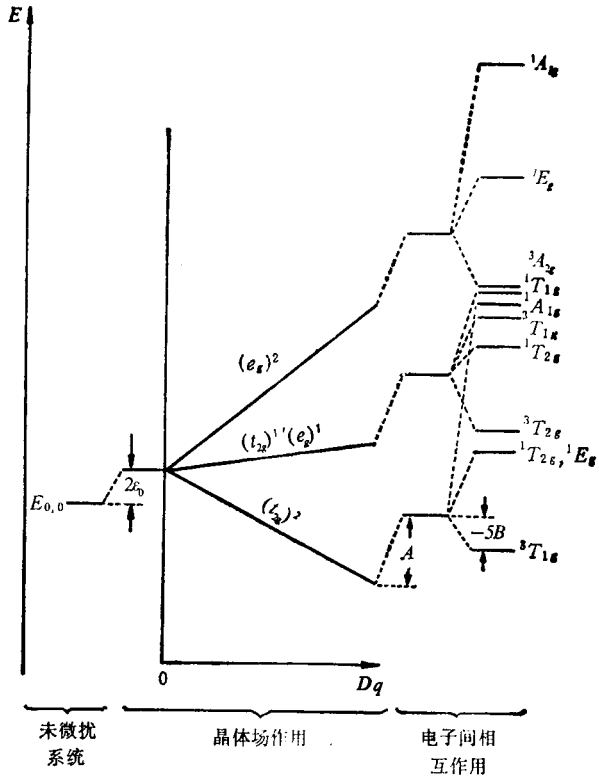


图 6.12 d^2 系统在强场近似下按八面体晶体场计算的能级分裂(忽略组态间相互作用,取 $C/B = 4$)

于 $\mathscr{H}_{el}$ 引起的能级分裂（$\sim A + B + C$）时，则可忽略诸如式(6.5.32)所表示的组态间相互作用. 需要注意的是,这里所指的组态间相互作用是指单电子状态的 D 项在晶体场作用下由于破坏了 L-S 耦合而出现的各种组态间的相互作用. 在 § 6.3 中我们也使用了“组态相互作用”这一术语，但那里是指原子结构中基态与激发态间的相互作用,例如对 3d 电子来说是指 3d 态同 4s，4p 等激发态间的相互作用. 两种“组态间相互作用”含意不同，不应混淆.

§6.6 d^2 系统的严格计算[24]

当晶体场作用同电子间的库仑作用相差不大时，无法再利用弱场近似或强场近似方法．这时需要把组态间相互作用或项间相互作用考虑进来，这种方法称为严格计算方法．

使用严格计算方法，可以从弱场近似出发，再考虑全部项间相互作用；也可以从强场近似出发，再考虑全部组态间的相互作用，结果是一样的．下面分别讨论．

一、从弱场近似出发

我们先介绍从弱场近似出发计算 d^2 系统在正八面体晶体场中微扰能量的严格方法．根据 §6.4 的介绍，在弱场近似下，d^2 系统由于 $\mathscr{H}_{el}$ 的作用被分裂为如下 5 项：^1S，^1D，^1G，^3P，^3F．而当晶体场为正八面体晶体场时，各项又依下列关系约化

$$
\begin{array}{lcccccc}
d^2: & ^1S \to & \boxed{^1A_{1g}} & & & & \\
 & ^1D \to & & \boxed{^1E_g} & & \oplus & \boxed{^1T_{2g}} \\
 & ^1G \to & \boxed{^1A_{1g}} & \oplus \boxed{^1E_g} & \oplus\, ^1T_{1g} & \oplus & \boxed{^1T_{2g}} \\
 & ^3P \to & & & & \boxed{^3T_{1g}} & \\
 & ^3F \to & ^3A_{2g} & \oplus & & \boxed{^3T_{1g}} & \oplus\, ^3T_{2g}
\end{array}
\qquad (6.6.1)
$$

由附表 6 可知，转动群产生的 O_h 群的上述各不可约表示的基函数为

$$
\begin{aligned}
^1S \to {}^1A_{1g}&: \ \Theta(^1A_{1g}|^1S). \\
^1D \to {}^1E_g&: \ \Theta_1(^1E_g|^1D),\ \Theta_2(^1E_g|^1D) \\
{}^1T_{2g}&: \ \Theta_3(^1T_{2g}|^1D),\ \Theta_4(^1T_{2g}|^1D) \\
&\quad\ \Theta_5(^1T_{2g}|^1D) \\
^1G \to {}^1A_{1g}&: \ \Theta(^1A_{1g}|^1G) \\
{}^1E_g&: \ \Theta_1(^1E_g|^1G),\ \Theta_2(^1E_g|^1G)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&{}^1T_{1g}:\ \Theta_1({}^1T_{1g}|{}^1G),\ \Theta_2({}^1T_{1g}|{}^1G)\\
&\qquad\Theta_3({}^1T_{1g}|{}^1G)\\
&{}^1T_{2g}:\ \Theta_1({}^1T_{2g}|{}^1G),\ \Theta_2({}^1T_{2g}|{}^1G)\\
&\qquad\Theta_3({}^1T_{2g}|{}^1G)\\
{}^3P\rightarrow\ &{}^3T_{1g}:\ \Theta_1({}^3T_{1g}|{}^3P),\ \Theta_2({}^3T_{1g}|{}^3P)\\
&\qquad\Theta_3({}^3T_{1g}|{}^3P)\\
{}^3F\rightarrow\ &{}^3A_{2g}:\ \Theta({}^3A_{2g}|{}^3F)\\
&{}^3T_{1g}:\ \Theta_1({}^3T_{1g}|{}^3F),\ \Theta_2({}^3T_{1g}|{}^3F)\\
&\qquad\Theta_3({}^3T_{1g}|{}^3F)\\
&{}^3T_{2g}:\ \Theta_1({}^3T_{2g}|{}^3F),\ \Theta_2({}^3T_{2g}|{}^3F)\\
&\qquad\Theta_3({}^3T_{2g}|{}^3F)
\end{aligned}
$$

下面的问题是要以这些函数为基求解如下的久期方程

$$\|\langle\Theta_r|\mathscr{H}_{el}+\mathscr{H}_{li_g}|\Theta_s\rangle-\delta_{r,s}\Delta E\|=0 \qquad (6.6.2)$$

由于微扰哈密顿量（$\mathscr{H}_{el}+\mathscr{H}_{li_g}$）不包含自旋算符，所以由自旋单重态与自旋三重态构成的矩阵元必然为零．于是，如久期方程(6.6.2)按下列方式排列，则应块块对角化．

$$
\begin{array}{c|ccccc|}
 & {}^1S & {}^1D & {}^1G & {}^3P & {}^3F \\
{}^1S & \times & \times & \times & & \\
{}^1D & \times & \times & \times & 0 & \\
{}^1G & \times & \times & \times & & \\
{}^3P & & 0 & & \times & \times \\
{}^3F & & & & \times & \times
\end{array}
-\delta_{r,s}\Delta E=0 \qquad (6.6.3)
$$

可将上式分成两个行列式方程分别进行求解．我们先讨论由 ${}^1S$, ${}^1D$, ${}^1G$ 3项构成的行列式方程．因为（$\mathscr{H}_{el}+\mathscr{H}_{li_g}$）具有 O_h 群的对称性，同时我们注意到 ${}^1S$, ${}^1D$, ${}^1G$ 在 O_h 群中的某些不可约表示是等价的．而由群论知道，同一表示的基函数是正交归一的，等价表示的基函数也是正交归一的，不等价表示的基函数是完全正交的．因此，如将各不可约表示的基函数适当排列，这个久期行列式可具有下面的形式．

$$
\begin{array}{c|cccccccccccccc}
 & \Theta_1 & \Theta_2 & \Theta_3 & \Theta_4 & \Theta_5 & \Theta_6 & \Theta_8 & \Theta_7 & \Theta_9 & \Theta_{10} & \Theta_{13} & \Theta_{11} & \Theta_{14} & \Theta_{12} & \Theta_{15} \\
\hline
\Theta_1(^1T_{1g}|^1G) & \times & & & & & & & & & & & & & & \\
\Theta_2(^1T_{1g}|^1G) & & \times & & & & & & & & & & & & & \\
\Theta_3(^1T_{1g}|^1G) & & & \times & & & & & & & & & & & & \\
\Theta_4(^1A_{1g}|^1S) & & & & \times & \times & & & & & & & & & & \\
\Theta_5(^1A_{1g}|^1G) & & & & \times & \times & & & & & & & & & & \\
\Theta_6(^1E_g|^1D) & & & & & & \times & \times & & & & & & & & \\
\Theta_8(^1E_g|^1G) & & & & & & \times & \times & & & & & & & & \\
\Theta_7(^1E_g|^1D) & & & & & & & & \times & \times & & & & & & \\
\Theta_9(^1E_g|^1G) & & & & & & & & \times & \times & & & & & & \\
\Theta_{10}(^1T_{2g}|^1D) & & & & & & & & & & \times & \times & & & & \\
\Theta_{13}(^1T_{2g}|^1G) & & & & & & & & & & \times & \times & & & & \\
\Theta_{11}(^1T_{2g}|^1D) & & & & & & & & & & & & \times & \times & & \\
\Theta_{14}(^1T_{2g}|^1G) & & & & & & & & & & & & \times & \times & & \\
\Theta_{12}(^1T_{2g}|^1D) & & & & & & & & & & & & & & \times & \times \\
\Theta_{15}(^1T_{1g}|^1G) & & & & & & & & & & & & & & \times & \times
\end{array}
\tag{6.6.4}
$$

上式中未打×处其值为零. 需要注意的是，Θ_4 与 Θ_5 是等价表示的同一列基函数，因而两者不正交. 同样地，Θ_6 与 Θ_8，Θ_7 与 Θ_9，Θ_{10} 与 Θ_{13}，Θ_{11} 与 Θ_{14}，Θ_{12} 与 Θ_{15} 也都分别是等价表示的同一列基函数，因此也两两不正交. 由上面的行列式可以看出，$^1T_{1g}$ 能级仍与忽略项间相互作用时相同，其他能级则发生了变化. 下面我们首先讨论 $^1A_{1g}(^1S)$ 与 $^1A_{1g}(^1G)$ 两个能级的变化.

当忽略项间相互作用时，我们已在弱场近似中计算过他们的能级，其值分别为

$$
\begin{aligned}
\Delta E(^1A_{1g}|^1S) &= \Delta E_{el}(^1S) + \Delta E_{li_g}(^1A_{1g}|^1S) \\
&= A + 14B + C + 2\varepsilon_0 \qquad (6.6.5)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta E(^1A_{1g}|^1G) &= \Delta E_{el}(^1G) + \Delta E_{li_g}(^1A_{1g}|^1G) \\
&= A + 4B + 2C + 2\varepsilon_0 + 4Dq \qquad (6.6.6)
\end{aligned}
$$

考虑到项间相互作用后，这两个能级便混在一起，不能再说是 $\Delta E(^1A_{1g}|^1S)$ 能级或者 $\Delta E(^1A_{1g}|^1G)$ 能级，而只能说由它们混合组成了两个新能级. 显然，这两个新能级应由下面的行列式方程求出

$$\begin{vmatrix} H_{1,1}-\Delta E(^1A_{1g}|^1S,^1G) & H_{1,2} \\ H_{2,1} & H_{2,2}-\Delta E(^1A_{1g}|^1S,^1G) \end{vmatrix}=0 \tag{6.6.7}$$

其中

$$\begin{aligned} H_{1,1} &= \langle \Theta(^1A_{1g}|^1S)|\mathscr{H}_{cl}+\mathscr{H}_{lig}|\Theta(^1A_{1g}|^1S)\rangle \\ &= \Delta E(^1A_{1g}|^1S) \\ H_{2,2} &= \langle \Theta(^1A_{1g}|^1G)|\mathscr{H}_{cl}+\mathscr{H}_{lig}|\Theta(^1A_{1g}|^1G)\rangle \\ &= \Delta E(^1A_{1g}|^1G) \\ H_{1,2} &= H_{2,1}=\langle \Theta(^1A_{1g}|^1S)|\mathscr{H}_{cl}+\mathscr{H}_{lig}|\Theta(^1A_{1g}|^1G)\rangle \end{aligned}$$

由附表 6 及表 6.4 可知，

$$\begin{aligned} \Theta(^1A_{1g}|^1S) = \frac{1}{\sqrt{5}}&[\Phi(2^+,-2^-)-\Phi(2^-,-2^+) \\ &-\Phi(1^+,-1^-)+\Phi(1^-,-1^+) \\ &+\Phi(0^+,0^-)] \end{aligned} \tag{6.6.8}$$

$$\begin{aligned} \Theta(^1A_{1g}|^1G) = \frac{1}{\sqrt{12}}\Bigg\{\sqrt{7}\Bigg[&\frac{1}{\sqrt{70}}\Phi(2^+,-2^-) \\ &-\frac{1}{\sqrt{70}}\Phi(2^-,-2^+)+\sqrt{\frac{16}{70}}\Phi(1^+,-1^-) \\ &-\sqrt{\frac{16}{70}}\Phi(1^-,-1^+)+\sqrt{\frac{36}{70}}\Phi(0^+,0^-)\Bigg] \\ &+\sqrt{\frac{5}{2}}\cdot[\Phi(2^+,2^-)+\Phi(-2^+,-2^-)]\Bigg\} \end{aligned} \tag{6.6.9}$$

将式(6.6.8)、式(6.6.9)代入上式，得

$$\begin{aligned} H_{1,2}=H_{2,1} &= \frac{1}{5\sqrt{6}}[2(\varepsilon_0+Dq)-8(\varepsilon_0-4Dq) \\ &\quad +6(\varepsilon_0+6Dq)+10\times 5Dq] \\ &= 4\sqrt{6}\,Dq \end{aligned} \tag{6.6.10}$$

由此可求出两个新能级为

$$\Delta E_{1,2}({}^1A_{1g}|{}^1S,{}^1G) = \frac{H_{1,1}+H_{2,2}}{2} \pm \frac{1}{2} \cdot \sqrt{(H_{1,1}-H_{2,2})^2+4H_{1,2}H_{2,1}}$$

$$= A + 9B + \frac{9}{2}C + 2\varepsilon_0 + 2Dq \pm \frac{1}{2}[(10B+5C-4Dq)^2 + 384(Dq)^2]^{\frac{1}{2}} \qquad (6.6.11)$$

由上式可见：(1) 当 $H_{1,2}=H_{2,1}=0$ 时，$\Delta E_1({}^1A_{1g}|{}^1S,{}^1G)=H_{1,1}$，$\Delta E_2({}^1A_{1g}|{}^1S,{}^1G)=H_{2,2}$. 即微扰能量等于弱场近似所给出的数值. (2) $\Delta E_1({}^1A_{1g}|{}^1S,{}^1G)$ 与 $\Delta E_2({}^1A_{1g}|{}^1S,{}^1G)$ 两个能级之差随 $H_{1,2}$ 的增大而增大. 两者的关系示于图 6.13. 由图可见，$\Delta E_{1,2}({}^1A_{1g}|{}^1S,{}^1G)$ 与 $H_{1,2}$ 的关系为双曲线. 当 $H_{1,2}$ 增大时，原来高的能级变得越来越高，原来低的能级则变得越来越低，好像非对角元素的影响是使两个能级产生一种“排斥”作用.

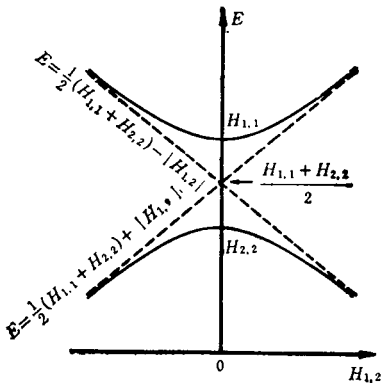


图 6.13 项间相互作用造成的两个能级“排斥”示意图 $({}^1A_{1g}|{}^1S,{}^1G)$ 的两个能级 $(\Delta E_{1,2})$ 之差随 $H_{1,2}$ 变大而变大

下面我们讨论 ${}^1E_g({}^1D)$ 与 ${}^1E_g({}^1G)$ 项间的相互作用. 由式(6.6.4)可见，以 $\Theta_6({}^1E_g|{}^1D)$，$\Theta_8({}^1E_g|{}^1G)$，$\Theta_7({}^1E_g|{}^1D)$ 和 $\Theta_9({}^1E_g|{}^1G)$ 为基函数的行列式分解为两个 2×2 的行列式，这两个行列式具有相同大小的矩阵元，因此可只算其中的一个. 根据 § 6.4 中的计算可知

$$\Theta_7({}^1E_g|{}^1D) = \sqrt{1/2}[\Psi(2,2,0,0)+\Psi(2,-2,0,0)] = \sqrt{\frac{1}{14}}[\sqrt{2}\,\Phi(2^+;0^-)-\sqrt{2}\,\Phi(2^-;0^+)$$

$$-\sqrt{3}\Phi(1^+;1^-)+\sqrt{2}\Phi(0^+;-2^-)$$
$$-\sqrt{2}\Phi(0^-;-2^+)-\sqrt{3}\Phi(-1^+;-1^-)]$$

$$\Theta_8(^1E_g|^1G)$$
$$=\sqrt{1/2}[\Psi(4,2,0,0)+\Psi(4,-2,0,0)]$$
$$-\sqrt{1/28}[\sqrt{3}\Phi(2^+;0^-)-\sqrt{3}\Phi(2^-;0^+)$$
$$+\sqrt{8}\Phi(1^+;1^-)+\sqrt{3}\Phi(0^+;-2^-)$$
$$-\sqrt{3}\Phi(0^-;-2^+)+\sqrt{8}\Phi(-1^+;-1^-)]$$

微扰能量可由下面的久期方程求出

$$\begin{vmatrix} H_{1,1}-\Delta E(^1E_g|^1D,^1G) & H_{1,2} \\ H_{2,1} & H_{2,2}-\Delta E(^1E_g|^1D,^1G) \end{vmatrix}=0 \tag{6.6.12}$$

其中 $H_{1,1}$, $H_{2,2}$ 已在 § 6.4 做过计算，结果是

$$H_{1,1}=\Delta E_{cl}(^1E_g|^1D)+\Delta E_{li_g}(^1E_g|^1D)$$
$$=A-3B+2C+2\varepsilon_0+\frac{24}{7}Dq \tag{6.6.13}$$

$$H_{2,2}=\Delta E_{cl}(^1E_g|^1G)+\Delta E_{li_g}(^1E_g|^1G)$$
$$=A+4B+2C+2\varepsilon_0+\frac{4}{7}Dq \tag{6.6.14}$$

对于非对角元素，将相应的波函数代入得到

$$H_{1,2}=H_{2,1}=\frac{40\sqrt{3}}{7}Dq \tag{6.6.15}$$

由此得出微扰能量

$$\Delta E_{1,2}(^1E_g|^1D,\ ^1G)$$
$$=A+\frac{1}{2}B+2C+2\varepsilon_0+2Dq$$
$$\pm\frac{1}{2}\left[\left(-7B+\frac{20}{7}Dq\right)^2+\frac{19200}{49}Dq^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6.6.16}$$

同样可以计算 $^1T_{2g}(^1D)$ 和 $^1T_{2g}(^1G)$ 两项的能量变化。由式(6.6.4)可以看出，采用前面所取的基函数，6 × 6 的久期行列式便

分解为 3 个 2×2 的久期行列式. 三者在能量上是简并的，我们只算其中的一个. 选择下面的一对波函数作为基函数

$$\begin{aligned}\Theta_{10}(^1T_{2g}|^1D) &= \sqrt{1/2}[\Psi(2,2,0,0)-\Psi(2,-2,0,0)]\\ &= \sqrt{1/14}[\sqrt{2}\,\Phi(2^+;0^-)-\sqrt{2}\,\Phi(2^-;0^+)\\ &\quad -\sqrt{3}\,\Phi(1^+;1^-)-\sqrt{2}\,\Phi(0^+;-2^-)\\ &\quad +\sqrt{2}\,\Phi(0^-;-2^+)\\ &\quad +\sqrt{3}\,\Phi(-1^+;-1^-)]\\ \Theta_{13}(^1T_{2g}|^1G) &= \sqrt{1/2}[\Psi(4,2,0,0)-\Psi(4,-2,0,0)]\\ &= \sqrt{1/28}[\sqrt{3}\,\Phi(2^+;0^-)-\sqrt{3}\,\Phi(2^-;0^+)\\ &\quad +\sqrt{8}\,\Phi(1^+;1^-)-\sqrt{3}\,\Phi(0^+;-2^-)\\ &\quad +\sqrt{3}\,\Phi(0^-;-2^+)\\ &\quad -\sqrt{8}\,\Phi(-1^+;-1^-)]\end{aligned}$$

微扰能量由下面的久期方程决定

$$\begin{vmatrix} H_{1,1}-\Delta E(^1T_{2g}|^1D,^1G) & H_{1,2}\\ H_{2,1} & H_{2,2}-\Delta E(^1T_{2g}|^1D,^1G)\end{vmatrix}=0 \tag{6.6.17}$$

不难算出

$$\begin{aligned}H_{1,1} &= \Delta E_{el}(^1D)+\Delta E_{lig}(^1T_{2g}|^1D)\\ &= A-3B+2C+2\varepsilon_0-\frac{16}{7}Dq \qquad (6.6.18)\\ H_{2,2} &= \Delta E_{el}(^1G)+\Delta E_{lig}(^1T_{2g}|^1G)\\ &= A+4B+2C+2\varepsilon_0-\frac{26}{7}Dq \qquad (6.6.19)\end{aligned}$$

$$H_{1,2}=H_{2,1}=\frac{20\sqrt{3}}{7}Dq \qquad (6.6.20)$$

由此可解出微扰能量

$$\begin{aligned}&\Delta E_{1,2}(^1T_{2g}|^1D,^1G)\\ &= A+\frac{1}{2}B+2C+2\varepsilon_0-3Dq\end{aligned}$$

$$\pm\frac{1}{2}\left[\left(-7B+\frac{10}{7}Dq\right)^2+\frac{4800}{49}(Dq)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6.6.21}$$

最后我们计算 $^3T_{1g}(^3P)$ 和 $^3T_{1g}(^3F)$ 两项的能量变化. 包括自旋在内，它由 18 个基函数所构成的久期行列式决定. 考虑到基函数之间关系后，这一久期行列式可分解为 9 个 2×2 的子行列式. 它们之间在能量上是简并的. 我们取下面一对基函数作微扰计算

$$\begin{aligned}\Theta_1(^3T_{1g}|^3P) &= \Psi(1,0,1,1)\\ &= -\sqrt{4/5}\Phi(2^+;-2^+)+\sqrt{1/5}\Phi(1^+;-1^+)\\ \Theta_2(^3T_{1g}|^3F) &= \Psi(3,0,1,1)\\ &= \sqrt{1/5}\Phi(2^+;-2^+)+\sqrt{4/5}\Phi(1^+;-1^+)\end{aligned}$$

可得矩阵元

$$\begin{aligned}H_{1,1} &= \Delta E_{el}(^3P)+\Delta E_{lig}(^3T_{1g}|^3P)\\ &= A+7B+2\varepsilon_0 \qquad (6.6.22)\\ H_{2,2} &= \Delta_{el}(^3F)+\Delta E_{lig}(^3T_{1g}|^3F)\\ &= A-8B+2\varepsilon_0-6Dq \qquad (6.6.23)\\ H_{1,2} &= H_{2,1}=-4Dq \qquad (6.6.24)\end{aligned}$$

解久期方程

$$\begin{vmatrix} H_{1,1}-\Delta E(^3T_{1g}|^3P,^3F) & H_{1,2}\\ H_{2,1} & H_{2,2}-\Delta E(^3T_{1g}|^3P,^3F)\end{vmatrix}=0 \tag{6.6.25}$$

得到

$$\begin{aligned}&\Delta E_{1,2}(^3T_{1g}|^3P,^3F)\\ &= A-\frac{1}{2}B+2\varepsilon_0-3Dq\pm\frac{1}{2}\\ &\quad\cdot[(15B+6Dq)^2+64(Dq)^2]^{\frac{1}{2}} \qquad (6.6.26)\end{aligned}$$

把以上所计算的微扰能量排列成表，即可得出 d^2 系统在正八面体晶体场中的各个能级，其情形如图 6.14 左面所示.

二、从强场近似出发

从强场近似出发，考虑组态间的相互作用，同样可以实现对 d^2 系统的严格计算. 下面我们仍以 d^2 系统在正八面体晶体场中的情形为例进行讨论.

由前一节的计算知道，根据强场近似，d^2 系统在正八面体晶体场中分为 3 个组态:

$$(e_g)^2,\ (t_{2g})^2,\ (e_g)^1(t_{2g})^1$$

各组态对 O_h 群又依下列关系约化:

$$\begin{aligned} d^2:\quad (e_g)^2 &\to \boxed{{}^1A_{1g}} \oplus {}^3A_{2g} \oplus \boxed{{}^1E_g} \\ (e_g)^1(t_{2g})^1 &\to \qquad\qquad\quad {}^1T_{1g} \oplus \boxed{{}^3T_{1g}} \oplus \boxed{{}^1T_{2g}} \oplus {}^3T_{2g} \\ (t_{2g})^2 &\to \boxed{{}^1A_{1g}} \qquad \oplus \boxed{{}^1E_g} \qquad\quad \oplus \boxed{{}^3T_{1g}} \oplus \boxed{{}^1T_{2g}} \end{aligned} \tag{6.6.27}$$

上一节我们已经计算了上述各个态的微扰能量. 不难看出，在考虑组态间的相互作用后，${}^3A_{2g}$，${}^1T_{1g}$，${}^3T_{2g}$ 3 个态的微扰能量应仍与上一节的计算结果相同. 但对于其他各个态来说，由于存在着等价表示，其能量必然发生相应的变化，下面逐一进行计算.

对于组态 ${}^1A_{1g}((e_g)^2)$ 和 ${}^1A_{1g}((t_{2g})^2)$，由于两者的表示是等价的，必然存在组态间的相互作用. 基函数已由上一节给出:

$$\begin{aligned} &\Theta_1({}^1A_{1g}|(e_g)^2|M_S=0) \\ &\quad=\sqrt{1/2}[\chi_{1,1}(0,0)+\chi_{2,2}(0,0)] \\ &\quad=\sqrt{1/2}[\Phi(\varphi_1^+;\varphi_1^-)+\Phi(\varphi_2^+;\varphi_2^-)] \\ &\Theta_2({}^1A_{1g}|(t_{2g})^2|M_S=0) \\ &\quad=\sqrt{1/3}[\chi_{3,3}(0,0)+\chi_{4,4}(0,0)+\chi_{5,5}(0,0)] \\ &\quad=\sqrt{1/3}[\Phi(\varphi_3^+;\varphi_3^-)+\Phi(\varphi_4^+;\varphi_4^-)+\Phi(\varphi_5^+;\varphi_5^-)] \end{aligned}$$

微扰能量可由求解下面的久期方程得到

$$\begin{vmatrix} H_{1,1}-\Delta E({}^1A_{1g}|(e_g)^2,(t_{2g})^2) & H_{1,2} \\ H_{2,1} & H_{2,2}-\Delta E({}^1A_{1g}|(e_g)^2,(t_{2g})^2) \end{vmatrix} = 0 \tag{6.6.28}$$

式中的矩阵元可由基函数 Θ_1，Θ_2 算出：

$$H_{1,1} = \Delta E_{lig}((e_g)^2) + \Delta E_{el}({}^1A_{1g}|(e_g)^2)$$
$$= 2\varepsilon_0 + 12Dq + A + 8B + 4C \qquad (6.6.29)$$

$$H_{2,2} = \Delta E_{lig}((t_{2g})^2) + \Delta E_{el}({}^1A_{1g}|(t_{2g})^2)$$
$$= 2\varepsilon_0 - 8Dq + A + 10B + 5C \qquad (6.6.30)$$

$$H_{1,2} = H_{2,1} = \sqrt{1/6}(12B + 6C) \qquad (6.6.31)$$

将各矩阵元代入方程(6.6.28)解得微扰能量

$$\Delta E_{1,2}({}^1A_{1g}|(e_g)^2,(t_{2g})^2)$$
$$= A + 9B + \frac{9}{2}C + 2\varepsilon_0 + 2Dq$$
$$\pm\frac{1}{2}\left[(-2B - C + 20Dq)^2 + \frac{2}{3}(12B + 6C)^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (6.6.32)$$

对于组态 ${}^1E_g((e_g)^2)$ 和 ${}^1E_g((t_{2g})^2)$ 同样需要考虑组态间的相互作用．其微扰能量由一个四阶行列式方程给出．这一行列式方程可分解为两个二阶子行列式方程．基函数也已由上一节的计算给出，其中一个子行列式的基函数是

$$\Theta_1({}^1E_g|(e_g)^2|M_S = 0)$$
$$= \chi_{1,2}(0,0) = \sqrt{1/2}[\Phi(\varphi_1^+;\varphi_2^-) - \Phi(\varphi_1^-;\varphi_2^+)].$$
$$\Theta_2({}^1E_g|(t_{2g})^2|M_S = 0)$$
$$= \sqrt{1/2}[\chi_{4,4}(0,0) - \chi_{5,5}(0,0)]$$
$$= \sqrt{1/2}[\Phi(\varphi_4^+;\varphi_4^-) - \Phi(\varphi_5^+;\varphi_5^-)]$$

另一子行列式的基函数是

$$\Theta_3({}^1E_g|(e_g)^2|M_S = 0)$$
$$= \sqrt{1/2}[\chi_{1,1}(0,0) - \chi_{2,2}(0,0)]$$
$$= \sqrt{1/2}[\Phi(\varphi_1^+;\varphi_1^-) - \Phi(\varphi_2^+;\varphi_2^-)]$$
$$\Theta_4({}^1E_g|(t_{2g})^2|M_S = 0)$$
$$= \sqrt{1/6}[2\chi_{3,3}(0,0) - \chi_{4,4}(0,0) - \chi_{5,5}(0,0)]$$

$$= \sqrt{1/6}[2\Phi(\varphi_3^+;\varphi_3^-) - \Phi(\varphi_4^+;\varphi_4^-) - \Phi(\varphi_5^+;\varphi_5^-)]$$

借助于 Θ_1, Θ_2, Θ_3, Θ_4 在 O_h 群对称操作下的变换性质可以证明, Θ_1 和 Θ_2 是等价表示的同一列基函数; Θ_3 和 Θ_4 也是等价表示的同一列基函数. 因此, 微扰能量可通过取其中的一对基函数为基解如下的二阶行列式方程得到

$$\begin{vmatrix} H_{1,1} - \Delta E({}^1E_g|(e_g)^2,(t_{2g})^2) & H_{1,2} \\ H_{2,1} & H_{2,2} - \Delta\varepsilon({}^1E_g|(e_g)^2,(t_{2g})^2) \end{vmatrix} = 0 \tag{6.6.33}$$

在此,我们取 Θ_1, Θ_2 为基,不难求得上式中的各矩阵元为

$$\begin{aligned} H_{1,1} &= \Delta E_{lig}((e_g)^2) + \Delta E_{el}({}^1E_g|(e_g)^2) \\ &= 2\varepsilon_0 + 12Dq + A + 2C \end{aligned} \tag{6.6.34}$$

$$\begin{aligned} H_{2,2} &= \Delta E_{lig}((t_{2g})^2) + \Delta E_{el}({}^1E_g|(t_{2g})^2) \\ &= 2\varepsilon_0 - 8Dq + A + B + 2C \end{aligned} \tag{6.6.35}$$

$$H_{1,2} = H_{2,1} = 2\sqrt{3}\,B \tag{6.6.36}$$

代入方程(6.6.33)解得

$$\begin{aligned} &\Delta E_{1,2}({}^1E_g|(e_g)^2,(t_{2g})^2) \\ &\quad = A + \frac{1}{2}B + 2C + 2\varepsilon_0 + 2Dq \\ &\qquad \pm \frac{1}{2}[(-B + 20Dq)^2 + 48B^2]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \tag{6.6.37}$$

对于组态 ${}^1T_{2g}((e_g)^1(t_{2g})^1)$, ${}^1T_{2g}((t_{2g})^2)$ 可进行同样的计算. 其微扰能量由一个六阶行列式方程决定. 这个六阶行列式方程可分解为 3 个 2×2 的子行列式方程,它们的基函数分别是

$$\begin{aligned} &\Theta_1({}^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S = 0) \\ &\quad = \chi_{1,3}(0,0) \\ &\quad = \sqrt{1/2}[\Phi(\varphi_1^+;\varphi_3^-) - \Phi(\varphi_1^-;\varphi_3^+)] \\ &\Theta_1({}^1T_{2g}|(t_{2g})^2|M_S = 0) \\ &\quad = \chi_{4,5}(0,0) \\ &\quad = \sqrt{1/2}[\Phi(\varphi_4^+;\varphi_5^-) - \Phi(\varphi_4^-;\varphi_5^+)] \end{aligned}$$

$$\Theta_2(^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S=0)$$
$$=-\sqrt{1/4}\chi_{1,5}(0,0)+\sqrt{3/4}\chi_{2,5}(0,0)$$
$$=\sqrt{1/8}[-\Phi(\varphi_1^+;\varphi_5^-)+\Phi(\varphi_1^-;\varphi_5^+)$$
$$+\sqrt{3}\Phi(\varphi_2^+;\varphi_5^-)-\sqrt{3}\Phi(\varphi_2^-;\varphi_5^+)]$$
$$\Theta_2(^1T_{2g}|(t_{2g})^2|M_S=0)$$
$$=\chi_{3,4}(0,0)$$
$$=\sqrt{1/2}[\Phi(\varphi_3^+;\varphi_4^-)-\Phi(\varphi_3^-;\varphi_4^+)]$$
$$\Theta_3(^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S=0)$$
$$=-\sqrt{1/4}\chi_{1,4}(0,0)-\sqrt{3/4}\chi_{2,4}(0,0)$$
$$=-\sqrt{1/8}[\Phi(\varphi_1^+;\varphi_4^-)-\Phi(\varphi_1^-;\varphi_4^+)$$
$$+\sqrt{3}\Phi(\varphi_2^+;\varphi_4^-)-\sqrt{3}\Phi(\varphi_2^-;\varphi_4^+)]$$
$$\Theta_3(^1T_{2g}|(t_{2g})^2|M_S=0)$$
$$=\chi_{3,5}(0,0)$$
$$=\sqrt{1/2}[\Phi(\varphi_3^+;\varphi_5^-)-\Phi(\varphi_3^-;\varphi_5^+)]$$

由其中一对基函数，比如说 $\Theta_1(^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S=0)$，$\Theta_1(^1T_{2g}|(t_{2g})^2|M_S=0)$，不难算出二阶行列式方程的矩阵元：

$$H_{1,1}=\Delta E_{lig}((e_g)^1(t_{2g})^1)+\Delta E_{el}(^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1)$$
$$=2\varepsilon_0+2Dq+A+2C. \tag{6.6.38}$$
$$H_{2,2}=\Delta E_{lig}((t_{2g})^2)+\Delta E_{el}(^1T_{2g}|(t_{2g})^2)$$
$$=2\varepsilon_0-8Dq+A+B+2C \tag{6.6.39}$$
$$H_{1,2}=H_{2,1}=2\sqrt{3}B \tag{6.6.40}$$

由此求得微扰能量

$$\Delta E_{1,2}(^1T_{2g}|(e_g)^1(t_{2g})^1,(t_{2g})^2)$$
$$=A+\frac{1}{2}B+2C+2\varepsilon_0-3Dq$$
$$\pm\frac{1}{2}[(B-10Dq)^2+48B^2]^{\frac{1}{2}} \tag{6.6.41}$$

最后我们讨论组态 $^3T_{1g}((e_g)^1(t_{2g})^1)$ 和 $^3T_{1g}((t_{2g})^2)$ 的能量变化。考虑组态间的相互作用后，决定这两个态混合后能量的是一

个 18 阶的久期行列式方程. 考虑到不同 M_S 值的矩阵元为零,因此这个 18 阶的行列式方程可分为 3 个六阶行列式方程. 如果我们选用的基函数是按照表现矩阵同一行的形式变换，每一个六阶行列式方程又可进一步分为 3 个二阶行列式方程. 对于 $M_S=1$，3 个二阶行列式方程的基函数分别为

$$\Theta_1({}^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S=1)$$
$$=\chi_{2,3}(1,1)=\Phi(\varphi_2^+;\varphi_3^+)$$
$$\Theta_1({}^3T_{1g}|(t_{2g})^2|M_S=1)=\chi_{4,5}(1,1)=\Phi(\varphi_4^+;\varphi_5^+)$$
$$\Theta_2({}^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S=1)$$
$$=-\sqrt{3/4}\chi_{1,5}(1,1)-\sqrt{1/4}\chi_{2,5}(1,1)$$
$$=-\sqrt{3/4}\,\Phi(\varphi_1^+;\varphi_5^+)-\sqrt{1/4}\,\Phi(\varphi_2^+;\varphi_5^+)$$
$$\Theta_2({}^3T_{1g}|(t_{2g})^2|M_S=1)=\chi_{3,4}(1,1)=\Phi(\varphi_3^+;\varphi_4^+)$$
$$\Theta_3({}^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1|M_S=1)$$
$$=-\sqrt{3/4}\chi_{1,4}(1,1)+\sqrt{1/4}\chi_{2,4}(1,1)$$
$$=-\sqrt{3/4}\,\Phi(\varphi_1^+;\varphi_4^+)+\sqrt{1/4}\,\Phi(\varphi_2^+;\varphi_4^+)$$
$$\Theta_3({}^3T_{1g}|(t_{2g})^2|M_S=1)=\chi_{3,5}(1,1)=\Phi(\varphi_3^+;\varphi_5^+)$$

$M_S=0$ 和 $M_S=-1$ 的基函数在此不再写出. 由上述 3 对基函数中的任意一对可以算出二阶行列式方程的矩阵元为

$$H_{1,1}=\Delta E_{li_g}((e_g)^1(t_{2g})^1)+\Delta E_{el}({}^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1)$$
$$=2\varepsilon_0+2Dq+A+4B. \qquad (6.6.42)$$
$$H_{2,2}=\Delta E_{li_g}((t_{2g})^2)+\Delta E_{el}({}^3T_{1g}|(t_{2g})^2)$$
$$=2\varepsilon_0-8Dq+A-5B \qquad (6.6.43)$$
$$H_{1,2}=H_{2,1}=6B \qquad (6.6.44)$$

解得微扰能量

$$\Delta E_{1,2}({}^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1,(t_{2g})^2)$$
$$=A-\frac{1}{2}B+2\varepsilon_0-3Dq$$
$$\pm\frac{1}{2}[(-9B-10Dq)^2+144B^2]^{\frac{1}{2}} \qquad (6.6.45)$$

以上计算结果示于图 6.14. 图中的右边是按强场近似所得的

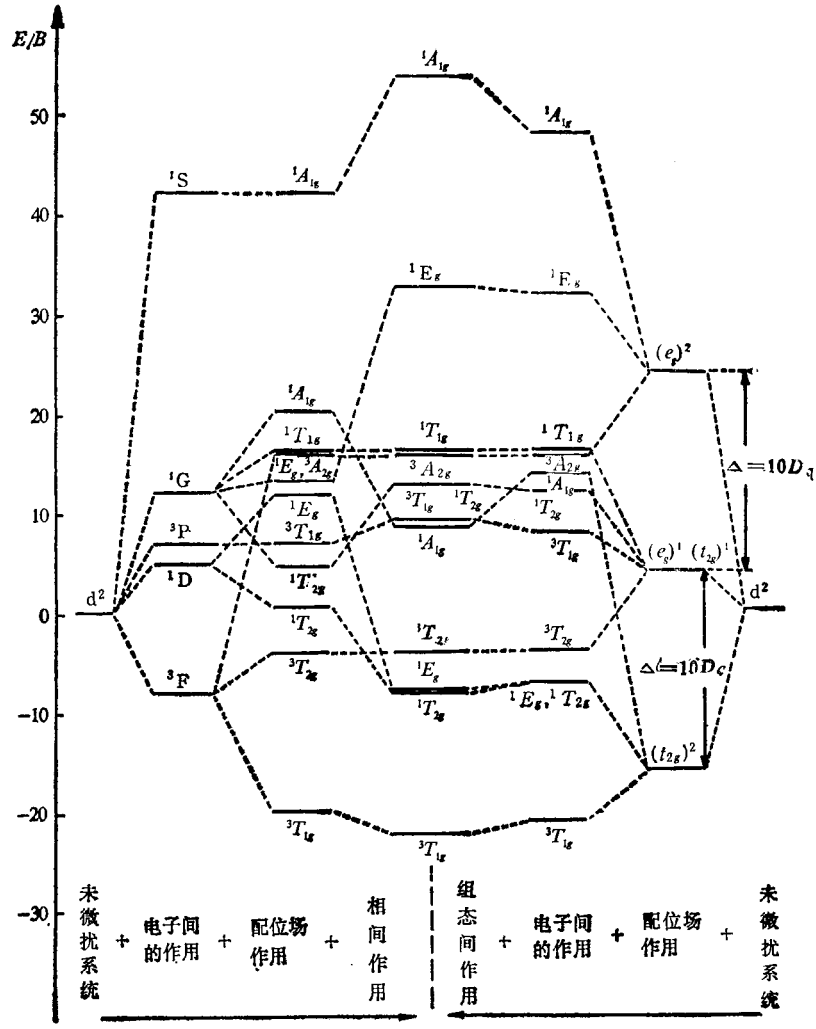


图 6.14 d^2 系统在正八面体晶体场中能级分裂的严格计算结果
(取 $C/B=4$, $\Delta=10Dq=20B$, 未及入位移 A 和 $2s_0$)

结果,左边是按弱场近似所得的结果. 由图可见,从弱场近似出发考虑项间相互作用或从强场近似出发考虑组态间的相互作用,最后结果相同. 关于这一点,我们以 $^3T_{1g}$ 项为例说明. 从弱场近似

出发并考虑项间相互作用，该项的微扰能量为

$$\Delta E_{1,2}({}^3T_{1g}|{}^3P,{}^3F)$$
$$= A - \frac{1}{2}B + 2\varepsilon_0 - 3Dq$$
$$\pm\frac{1}{2}[(15B + 6Dq)^2 + 64Dq^2]^{\frac{1}{2}} \qquad (6.6.46)$$

若从强场近似出发并且进一步考虑组态间的相互作用，该项的微扰能量则应为

$$\Delta E_{1,2}({}^3T_{1g}|(e_g)^1(t_{2g})^1,(t_{2g})^2)$$
$$= A - \frac{1}{2}B + 2\varepsilon_0 - 3Dq$$
$$\pm\frac{1}{2}[(-9B - 10Dq)^2 + 144B^2]^{\frac{1}{2}} \qquad (6.6.47)$$

容易看出两者实际相同. 这就告诉我们，对于严格计算来说，其最后结果与开始所用的近似方法无关.

§6.7 d^5 系统的严格计算[25,26]

d^5 系统有 5 个 d 电子（例如 Cr^+，Mn^{2+}，Fe^{3+}，Co^{4+} 即属于 $(3d)^5$ 系统），d 壳层的电子数恰好处于半满，这是 d^N 系统一种较特殊的情况，因而给计算带来许多方便. 我们先讨论 d^5 系统的电子结构，然后以 $BaO\cdot 6Fe_2O_3$ 中 4e 晶座的 Fe^{3+} 为例讨论它在晶体场中的能级分裂. 其方法是从弱场近似入手，再进一步考虑项间相互作用.

一、d^5 系统的电子结构

d^5 系统的哈密顿量应为

$$\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{5}\left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z^*}{r_i}\right) + \sum_{\substack{i\\(i<j)}}^{5}\sum_{j}^{5}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{5}V(r_i) \qquad (6.7.1)$$

为方便起见，暂不考虑晶体场作用．这时系统的哈密顿量记为

$$\mathscr{H}' = \sum_{i=1}^{5}\left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z^*}{r_i}\right) + \sum_{\substack{i \\ (i<j)}}^{5}\sum_{j}^{5}\frac{1}{r_{ij}} \qquad (6.7.2)$$

这是一个多体量子力学问题，可用微扰法求解．取未微扰系统为5个d电子在离子实电场中独立运动的系统．显然，未微扰系统的本征函数应为d单电子的斯莱特函数．但是，这样的函数还不是系统的 L^2, S^2 的本征函数．对于原子序数较小的原子来说，电子间的相互作用形成 L-S 耦合，使 L^2, m_L, S^2, m_S 变为好量子数．因此，为了便于计算d电子间的相互作用能，我们应取 $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$ 的共同本征函数为基函数．也就是说，应采用 L-S 表象．

对于d电子来说，$l_i = 2$, m_{l_i} 的可取值为 $\pm 2, \pm 1, 0$; $S_i = \frac{1}{2}$, m_{s_i} 的可取值为 $\pm\frac{1}{2}$．根据角动量耦合法则，总轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 及总自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 的大小应分别由下式决定：

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{L}| &= |\boldsymbol{l}_1 + \boldsymbol{l}_2 + \boldsymbol{l}_3 + \boldsymbol{l}_4 + \boldsymbol{l}_5| \\ &= |m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} + m_{l_4} + m_{l_5}| \end{aligned} \qquad (6.7.3)$$

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{S}| &= |\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{S}_3 + \boldsymbol{S}_4 + \boldsymbol{S}_5| \\ &= |m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} + m_{s_4} + m_{s_5}| \end{aligned} \qquad (6.7.4)$$

根据式(6.7.3)、(6.7.4)并考虑到泡利不相容原理及能级(项)间跃迁规则 ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0$) 可知存在如下各项：

(1) m_{l_i}: 2, 1, 0, −1, −2

m_{s_i}: ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

得 $L = 0$, $S = \frac{5}{2}$．称为 ^6S 项．

(2) m_{l_i}: 2, 1, 0, −1, −2

m_{s_i}: ↑ ↑ ↑ ↑↓

得 $L = 1$, $S = \frac{3}{2}$，称为 ^4P 项．除此以外，^4P 项还有如下三种排列方式：

2^+, 1^+, 1^-, -1^+, -2^+; 2^+, 1^+, 0^+, 0^-, -2^+;

2^+, 2^-, 0^+, -1^+, -2^+.

(3) m_{l_i}: 2, 1, 0, −1, −2

m_{s_i}: ↑ ↑ ↑↓ ↑

得 $L=2, S=\frac{3}{2}$. 称为 ^4D 项. ^4D 项还有另外两组排列方式:

2^+, 1^+, 1^-, 0^+, -2^+; 2^+, 2^-, 1^+, -1^+, -2^+.

(4) m_{l_i}: 2, 1, 0, −1, −2

m_{s_i}: ↑ ↑↓ ↑ ↑

得 $L=3, S=\frac{3}{2}$. 称为 ^4F 项. 它还有另外一组排列方式:

2^+, 2^-, 1^+, 0^+, -2^+.

(5) m_{l_i}: 2, 1, 0, −1, −2

m_{s_i}: ↑↓ ↑ ↑ ↑

得 $L=4, S=\frac{3}{2}$. 称为 ^4G 项.

可以按类似的方法继续进行排列,最后得如下各项:

^6S

^4P, ^4D, ^4F, ^4G

^2I, ^2H, a^2G, b^2G, a^2F, b^2F, a^2D, b^2D, c^2D, ^2P, ^2S.

其中 ^6S 项为基态,其他项为激发态. 在激发态中,自旋二重态的能量又比自旋四重态的能量更高一些.

下面给出各项对应的波函数. 由于 d^5 系统共有 $\frac{10!}{5!(10-5)!}=252$ 个波函数,因此要全部写出来是很繁琐的. 为简单计,我们只写出基态 (^6S) 及低激发态 (^4G, ^4F, ^4D, ^4P) 的波函数.

(1) ^6S 项为轨道单重态、自旋六重态. 对于 $M_S=\frac{5}{2}$ 来说,仅有一种组合方式,波函数可写为

$$^6S\left(M_L=0, M_S=\frac{5}{2}\right)=\Phi(2^+, 1^+, 0^+, -1^+, -2^+) \tag{6.7.5}$$

(2) ^4G 项为轨道九重态、自旋四重态. 对于 $M_S=\frac{3}{2}$ 来说，也仅有一种组合方式，波函数可写为

$$^4G\left(M_L=4,\ M_S=\frac{3}{2}\right)=\Phi(2^+,\ 2^-,\ 1^+,\ 0^+,\ -1^+) \quad (6.7.6)$$

我们注意到，由于晶体场势不包含自旋算符，所以在任何晶体场中自旋总是处于简并状态. 为了方便起见，以下只写出 $M_S=S$ 的波函数，并略去 M_S 记号.

^4G 项中 $M_L=3,\ 2,\ 1,\ 0,\ -1,\ -2,\ -3,\ -4$ 的 8 个波函数可通过连续使用轨道角动量的降级算符求得. 例如，将 $\hat{L}_-$ 作用于式(6.7.6)的两边，并利用公式

$$\hat{L}^-|L,\ M_L,\ S,\ M_S\rangle=\hbar\sqrt{(L+M_L)(L-M_L+1)}\,|L,\ M_L-1,\ S,\ M_S\rangle \quad (6.7.7)$$

和

$$\begin{aligned}\hat{L}^-\Phi(m_1,\ m_2,\ m_3,\ m_4,\ m_5)&=(\hat{l}_1^-+\hat{l}_2^-+\hat{l}_3^-+\hat{l}_4^-+\hat{l}_5^-)\Phi(m_1,\ m_2,\ m_3,\ m_4,\ m_5)\\&=\sum_{i=1}^{5}\hat{l}_i^-\Phi(m_1,\ m_2,\ m_3,\ m_4,\ m_5)\end{aligned} \quad (6.7.8)$$

可有

$$\hat{L}^-\left|4,\ 4,\ \frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right\rangle=\sqrt{8}\,\hbar\left|4,\ 3,\ \frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right\rangle$$

$$\begin{aligned}\hat{L}^-\Phi(2^+,\ 2^-,\ 1^+,\ 0^+,\ -1^+)&=\sqrt{4}\,\hbar\Phi(1^+,\ 2^-,\ 1^+,\ 0^+,\ -1^+)\\&\quad+\sqrt{4}\,\hbar\Phi(2^+,\ 1^-,\ 1^+,\ 0^+,\ -1^+)\\&\quad+\sqrt{6}\,\hbar\Phi(2^+,\ 2^-,\ 0^+,\ 0^+,\ -1^+)\\&\quad+\sqrt{6}\,\hbar\Phi(2^+,\ 2^-,\ 1^+,\ -1^+,\ -1^+)\\&\quad+\sqrt{4}\,\hbar\Phi(2^+,\ 2^-,\ 1^+,\ 0^+,\ -2^+)\end{aligned}$$

考虑到泡利原理后，不难得到

$$^4G(M_L=3)=\left|4,3,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(2^+,1^-,1^+,0^+,-1^+)$$

$$+\Phi(2^+,2^-,1^+,0^+,-2^+)] \quad (6.7.9)$$

继续使用 $\hat{L}^-$ 便可求出 $^4G(M_L=2)$，$^4G(M_L=1)\cdots{}^4G(M_L=-4)$ 的波函数，在此不再写出.

(3) ^4F 项为轨道七重态、自旋四重态. $^4F\left(M_L=3,\ M_S=\frac{3}{2}\right)$ 存在两种组合方式：$\Phi(2^+,1^+,1^-,0^+,-1^+)$ 和 $\Phi(2^+,2^-,1^+,0^+,-2^+)$. 因此可设为

$$\left|3,3,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle=C_1\Phi_1(2^+,1^+,1^-,0^+,-1^+)$$

$$+C_2\Phi_2(2^+,2^-,1^+,0^+,-2^+)$$

为确定系数 C_1,C_2，可利用 $\left|3,3,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$ 同 $\left|4,3,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$ 的正交关系及 $\left|3,3,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$ 本身的归一性质. 由

$$\left\langle C_1\Phi_1+C_2\Phi_2\left|\frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_1+\frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_2\right.\right\rangle=0$$

及

$$\langle C_1\Phi_1+C_2\Phi_2|C_1\Phi_1+C_2\Phi_2\rangle=1$$

可得

$$C_1=-C_2=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

于是

$$^4F(M_L=3)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(2^+,1^+,1^-,0^+,-1^+)$$

$$-\Phi(2^+,2^-,1^+,0^+,-1^+)] \quad (6.7.10)$$

同样地，连续使用 $\hat{L}^-$ 作用于式(6.7.10)的两边，还可得出 $^4F(M_L=2)$，$^4F(M_L=1)$，$\cdots$，$^4F(M_L=-3)$ 的波函数.

(4) ^4D 项的波函数可以类似求出. 根据 $^4D\left(M_L=2,\ M_S=\frac{3}{2}\right)$ 的排列方式,可设

$$\left|2,2,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = C_3\Phi(2^+,1^+,0^+,0^-,-1^+) + C_4\Phi(2^+,1^+,1^-,0^+,-2^+) + C_5\Phi(2^+,2^-,1^+,-1^+-2^+)$$

利用 $\left|2,2,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$ 与 $\left|4,2,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$, $\left|3,2,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$ 的正交关系及 $\left|2,2,\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle$ 本身的归一性质,不难得到

$$C_3=C_5=\sqrt{\frac{2}{7}},\quad C_4=-\sqrt{\frac{3}{7}}$$

于是

$$^4D(M_L=2)=\sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(2^+,1^+,0^+,0^-,-1^+) - \sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(2^+,1^+,1^-,0^+,-2^+) + \sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(2^+,2^-,1^+,-1^+,-2^+) \tag{6.7.11}$$

对 $^4D(M_L=2)$ 波函数连续使用降级算符 $\hat{L}^-$, 便可得到 $^4D(M_L=1)$, $^4D(M_L=0),\cdots,$ $^4D(M_L=-2)$ 的波函数.

^4P 项的波函数也可同样求出,兹不重复. 现将自旋四重态各项波函数的计算结果总结于表 6.8 中. 由这些波函数可以计算出 d 电子间的相互作用能.

以表 6.8 中的波函数为基函数容易求出方程(6.7.2)中的微扰能量,这是因为 $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$ 与微扰哈密顿量 $\hat{\mathscr{H}}_{el}$ 对易,因而在 L-S 表象中 $\hat{\mathscr{H}}_{el}$ 的矩阵元有如下性质:

表 6.8　d^3 系统自旋四重态各项的波函数

$$^4G(M_L=4)=\Phi(2^+,2^-,1^+,0^+,-1^+)$$

$$^4G(M_L=3)=\frac{1}{\sqrt{2}}\Phi(2^+,1^+,1^-,0^+,-1^+)+\frac{1}{\sqrt{2}}\Phi(2^+,2^-,1^+,0^+,-2^+)$$

$$^4G(M_L=2)=\sqrt{\frac{3}{14}}\Phi(2^+,0^-,1^+,0^+,-1^+)+\sqrt{\frac{4}{7}}\Phi(2^+,1^-,1^+,0^+,-2^+)+\sqrt{\frac{3}{14}}\Phi(2^+,2^-,1^+,-1^+,-2^+)$$

$$^4G(M_L=1)=\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(2^+,-1^-,1^+,0^+,-1^+)+\sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(2^+,0^-,1^+,0^+,-2^+)+\sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(2^+,1^-,1^+,-1^+,-2^+)+\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(2^+,2^-,0^+,-1^+,-2^+)$$

$$^4G(M_L=0)=\sqrt{\frac{1}{70}}\Phi(2^+,-2^-,1^+,0^+,-1^+)+\sqrt{\frac{16}{70}}\Phi(2^+,-1^-,1^+,0^+,-2^+)+\sqrt{\frac{36}{70}}\Phi(2^+,0^-,1^+,-1^+,-2^+)+\sqrt{\frac{16}{70}}\Phi(2^+,1^-,0^+,-1^+,-2^+)+\sqrt{\frac{1}{70}}\Phi(2^-,1^+,0^+,-1^+,-2^+)$$

$$^4F(M_L=3)=\frac{1}{\sqrt{2}}\Phi(2^+,1^-,1^+,0^+,-1^+)-\frac{1}{\sqrt{2}}\Phi(2^+,2^-,1^+,0^+,-2^+)$$

$$^4F(M_L=2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\Phi(2^+,0^-,1^+,0^+,-1^+)$$

$$-\frac{1}{\sqrt{2}}\Phi(2^+, 2^-, 1^+, -1^+, -2^+)$$

$$^4F(M_L=1)=\sqrt{\frac{3}{10}}\Phi(2^+, -1^-, 1^+, 0^+, -1^+)$$

$$+\sqrt{\frac{2}{10}}\Phi(2^+, 1^+, 0^-, 0^+, -2^+)$$

$$-\sqrt{\frac{2}{10}}\Phi(2^+, 1^-, 1^+, -1^+, -2^+)$$

$$-\sqrt{\frac{3}{10}}\Phi(2^+, 2^-, 0^+, -1^+, -2^+)$$

$$^4F(M_L=0)=\sqrt{\frac{1}{10}}\Phi(2^+, -2^-, 1^+, 0^+, -1^+)$$

$$+\sqrt{\frac{4}{10}}\Phi(2^+, 1^+, 0^+, -1^-, -2^+)$$

$$-\sqrt{\frac{4}{10}}\Phi(2^+, 1^-, 0^+, -1^+, -2^+)$$

$$-\sqrt{\frac{1}{10}}\Phi(2^-, 1^+, 0^+, -1^+, -2^+)$$

$$^4D(M_L=2)=\sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(2^+, 1^+, 0^-, 0^+, -1^+)$$

$$-\sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(2^+, 1^-, 0^+, 1^+, -2^+)$$

$$+\sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(2^+, 2^-, 1^+, -1^+, -2^+).$$

$$^4D(M_L=1)=\sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(2^+, 1^+, 0^+, -1^-, -1^+)$$

$$-\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(2^+, 0^-, 1^+, 0^+, -2^+)$$

$$-\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(2^+, 1^-, 1^+, -1^+, -2^+)$$

$$+\sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(2^+, 2^-, 0^+, -1^+, -2^+)$$

$$^4D(M_L=0)=\sqrt{\frac{4}{14}}\Phi(2^+, 1^+, 0^+, -1^+, -2^-)$$

$$+\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(2^+,1^+,0^+,-1^-,-2^+)$$

$$-\sqrt{\frac{4}{14}}\Phi(2^+,1^+,0^-,-1^+,-2^+)$$

$$+\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(2^+,1^-,0^+,-1^+,-2^+)$$

$$+\sqrt{\frac{4}{14}}\Phi(2^-,1^+,0^+,-1^+,-2^+).$$

$$^4P(M_L=1)=\sqrt{\frac{1}{5}}\Phi(2^+,1^+,0^+,-1^-,-1^+)$$

$$-\sqrt{\frac{3}{10}}\Phi(2^+,1^+,0^+,0^-,-2^+)$$

$$+\sqrt{\frac{3}{10}}\Phi(2^+,1^-,1^+,-1^+,-2^+)$$

$$+\sqrt{\frac{1}{5}}\Phi(2^-,2^+,0^+,-1^+,-2^+)$$

$$^4P(M_L=0)=\sqrt{\frac{2}{5}}\Phi(2^+,1^+,0^+,-1^+,-2^-)$$

$$-\sqrt{\frac{1}{10}}\Phi(2^+,1^+,0^+,-1^-,-2^+)$$

$$+\sqrt{\frac{1}{10}}\Phi(2^+,1^-,0^+,-1^+,-2^+)$$

$$-\sqrt{\frac{2}{5}}\Phi(2^-,1^+,0^+,-1^+,-2^+)$$

注：此表未列入 M_L 为负值的函数.

$$(1)\ \langle LM_LSM_S|\hat{\mathscr{H}}_{el}|L'M'_LS'M'_S\rangle$$
$$=\langle LM_LSM_S|\hat{\mathscr{H}}_{el}|L'M'_LS'M'_S\rangle\delta_{LL'}\delta_{M_LM'_L}\delta_{SS'}\delta_{M_SM'_S} \tag{6.7.12}$$

$$(2)\ \langle LM'_LSM'_S|\hat{\mathscr{H}}_{el}|LM'_LSM'_S\rangle$$
$$=\langle LM_LSM_S|\hat{\mathscr{H}}_{el}|LM_LSM_S\rangle \tag{6.7.13}$$

性质(1)表明，如果电子结构波函数中不含有相同的光谱项，则

$\mathscr{H}_{el}$ 的非对角矩阵元全部为零；性质(2)表明，$\mathscr{H}_{el}$ 的对角矩阵元只与量子数 L，S 有关，因此同一项的各个状态是简并的．这就使关于电子关联能量的计算变得相当简单．如将 ^6S 项的能级取为零，而将 $\mathscr{H}_{el}$ 的矩阵元采用光谱项的数据，则经计算得到

$$\langle {}^4G(M_L)|\hat{\mathscr{H}}_{el}|{}^4G(M'_L)\rangle = 32{,}000\text{cm}^{-1} = \delta_1, \quad \text{当 } M_L = M'_L \text{ 时}$$
$$\langle {}^4P(M_L)|\hat{\mathscr{H}}_{el}|{}^4P(M'_L)\rangle = 35{,}100\text{cm}^{-1} = \delta_4, \quad \text{当 } M_L = M'_L \text{ 时}$$
$$\langle {}^4D(M_L)|\hat{\mathscr{H}}_{el}|{}^4D(M'_L)\rangle = 38{,}500\text{cm}^{-1} = \delta_3, \quad \text{当 } M_L = M'_L \text{ 时}$$
$$\langle {}^4F(M_L)|\hat{\mathscr{H}}_{el}|{}^4F(M'_L)\rangle = 52{,}100\text{cm}^{-1} = \delta_2, \quad \text{当 } M_L = M'_L \text{ 时} \tag{6.7.14}$$

二、d^5 系统在 4e 座晶体场中的能级分裂

下面以 $BaO\cdot 6Fe_2O_3$ 中的 4e 座为例计算 d^5 系统在晶体场中的能级分裂．

(1) 4e 座的晶体场

4e 座是由 2b 座变形而来的．2b 座为正六面体，如图 6.4 所示，其对称操作属于 D_{3h} 群．当正六面体的中心沿着 z 轴稍微偏离时，便称为 4e 座（Fe^{3+} 在 $BaO\cdot 6Fe_2O_3$ 中 4e 座的偏离为 0.156 Å），4e 座的图形如图 6.15 所示，其对称操作属于 C_{3V} 群，共有六个操作群元：

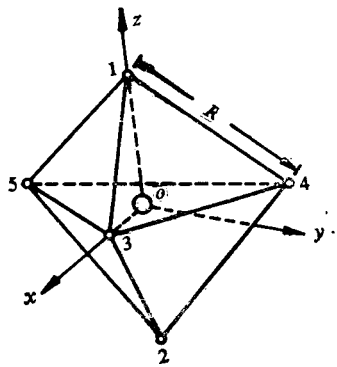


图 6.15　4e 座示意图

E：全同操作

$2C_3$：绕 Z 轴转 $\pm\frac{2\pi}{3}$

$3\sigma_V$：对通过 z 轴及 3，4，5 三个原子的 3 个竖直面的反射．

仿照 § 6.2 中所用的方法，不难得出 4e 座的晶体场势

$$V(r) = A_{2,0}r^2Y_{2,0} + A_{4,0}r^4Y_{4,0} + A_{4,3}r^4(Y_{4,3} - Y_{4,-3}) \tag{6.7.15}$$

(2) d^5 系统在晶体场中的能级分裂

通过求解式(6.7.1)后两项所表示的微扰能量可进一步算出 d^5 系统在晶体场中的能级分裂. 这里需要注意三个问题:

第一,d^5 系统的 d 电子处于半满状态,如果不考虑项间相互作用,则各项在任何晶体场中都不分裂.这一点可以通过球谐函数的正交性质看出,也可以作如下说明: 对 d^5 系统可以从 5 个电子出发计算能级,也可以从 5 个空穴出发计算能级,其结果应该相同. 但两种计算差一个负号,因此从对称性原理考虑,将能级图翻转 180° 应与原来重合. 显然,只有能级不分裂,才有这种可能. 所以,计算 d^5 系统在晶场中的能级分裂,必须考虑项间相互作用.

其次,由于 ^6S 是轨道单重态,而微扰哈密顿量 $(\mathscr{H}_{el}+\mathscr{H}_{lig})$ 又只包含轨道算符,因此 ^6S 态在任何晶体场中都不分裂.

最后,由于微扰哈密顿量 $(\mathscr{H}_{el}+\mathscr{H}_{lig})$ 不包含自旋算符,因此自旋六重态 ^6S 与自旋四重态 ^4G, ^4F, ^4D, ^4P 无项间相互作用. 同样,自旋四重态 ^4G, ^4F, ^4D, ^4P 与自旋二重态 ^2I, ^2H 等也无项间相互作用. 因此,在无需计算较高激发态 ^2I, ^2H 等能级分裂的情况下,计算 d^5 系统在 4 e 座晶体场中的能级分裂实际上只需计算 ^4G, ^4F, ^4D, ^4P 四项的能级分裂.

即使如此,在 ^4G, ^4F, ^4D, ^4P 4 项中计算微扰哈密顿量 $(\mathscr{H}_{el}+\mathscr{H}_{lig})$ 仍然是一个复杂问题. 在这里,我们可以利用晶体场的形式对计算作一些简化. 由于 $\mathscr{H}_{el}$ 是球形对称的,而 4e 座晶场又只包含 $Y_{2,0}$, $Y_{4,0}$, $Y_{4,3}$, $Y_{4,-3}$ 四项,因此可以利用球谐函数的正交关系,把久期方程约化为 3 个子久期方程,每一个子久期方程仅包含 M_L 值相差为 0 或 ±3 的波函数. 这样,不同子久期方程之间便不存在相互耦合. 依此,第一个子久期方程包含 $^4G(M_L=4)$, $^4G(M_L=1)$, $^4F(M_L=1)$, $^4D(M_L=1)$, $^4P(M_L=1)$, $^4G(M_L=-2)$, $^4F(M_L=-2)$, $^4D(M_L=-2)$ 8 个波函数;第二个子久期方程包含 $^4G(M_L=3)$, $^4F(M_L=3)$, $^4G(M_L=0)$, $^4F(M_L=0)$, $^4D(M_L=0)$, $^4P(M_L=0)$, $^4G(M_L=-3)$, $^4F(M_L=-3)$ 8 个波函数; 第三个子久期方程包含 $^4G(M_L=$

第一个久期行列式

	$G(4)$	$G(1)$	$F(1)$	$D(1)$	$P(1)$	$G(-2)$	$F(-2)$	$D(-2)$
$G(4)$	δ_1	0	$-\frac{\sqrt{3\times7\times2}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{7\pi}}A_{4,3}$	0	0	0
$G(1)$		δ_1	$\frac{1}{14\sqrt{7\pi}}(5\sqrt{3}A_{2,0}+3\sqrt{15}A_{4,0})$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14\pi}}A_{4,0}$	0	$\frac{\sqrt{2\times3\times5}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0
$F(1)$			δ_2	$\left(\frac{4\sqrt{2}}{7\sqrt{7\pi}}A_{2,0}-\frac{5\sqrt{5}}{7\sqrt{14\pi}}A_{4,0}\right)$	0	$\frac{\sqrt{2\times3}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0	$-\frac{5}{7\sqrt{2\pi}}A_{4,3}$
$D(1)$				δ_3	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7\pi}}A_{2,0}$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0
$P(1)$					δ_4	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0	0
$G(-2)$						δ_1	$\left(-\frac{2\sqrt{15}}{7\sqrt{\pi}}A_{2,0}-\frac{5\sqrt{3}}{14\sqrt{7\pi}}A_{4,0}\right)$	0
$F(-2)$							δ_2	$\left(-\frac{4\sqrt{5}}{7\sqrt{7\pi}}A_{2,0}-\frac{5}{7\sqrt{7\pi}}A_{4,0}\right)$
$D(-2)$								δ_3

第二个久期行列式

	$G(3)$	$F(3)$	$G(0)$	$F(0)$	$D(0)$	$P(0)$	$G(-3)$	$F(-3)$
$G(3)$	δ_1	$\left(\frac{3\sqrt{5}}{14\sqrt{\pi}}A_{2,0}-\frac{5}{14\sqrt{\pi}}A_{4,0}\right)$	0	$-\frac{\sqrt{7}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0	$\frac{3}{2\sqrt{7\pi}}A_{4,3}$	0	0
$F(3)$		δ_2	$\frac{5}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0	$\frac{3\sqrt{5}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0	0	0
$G(0)$			δ_1	0	0	0	0	$\frac{5}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$
$F(0)$				δ_2	0	0	$-\frac{1}{2\sqrt{7\pi}}A_{4,3}$	0
$D(0)$					δ_3	0	0	$\frac{3\sqrt{5}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$
$P(0)$						δ_4	$\frac{3}{2\sqrt{7\pi}}A_{4,3}$	0
$G(-3)$							δ_1	$\left(-\frac{3\sqrt{5}}{14\sqrt{\pi}}A_{2,0}+\frac{5}{14\sqrt{\pi}}A_{4,0}\right)$
$F(-3)$								δ_2

第三个久期行列式

	$G(2)$	$F(2)$	$D(2)$	$G(-1)$	$F(-1)$	$D(-1)$	$P(-1)$	$G(-4)$
$G(2)$	$\delta_1\ \frac{1}{14}\sqrt{\frac{3}{7\pi}}(4\sqrt{5}\cdot A_{2,0}+5A_{4,0})$		0	0	$\frac{\sqrt{2\times3}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0
$F(2)$		δ_2	$\frac{1}{7}\sqrt{\frac{1}{7\pi}}(4\sqrt{5}\cdot A_{2,0}+5A_{4,0})$	$\frac{\sqrt{2\times3\times5}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{14\sqrt{\pi}}A_{4,3}$	0	0
$D(2)$			δ_3	0	$-\frac{5}{7\sqrt{2\pi}}A_{4,3}$	0	0	0
$G(-1)$				δ_1	$-\frac{5}{14}\sqrt{\frac{3}{35\pi}}(\sqrt{5}\cdot A_{2,0}+3A_{4,0})$	0	$\sqrt{\frac{5}{14\pi}}A_{4,0}$	0
$F(-1)$					δ_2	$-\frac{1}{7}\sqrt{\frac{1}{70\pi}}(8\sqrt{5}\cdot A_{2,0}-25A_{4,0})$	0	$-\sqrt{\frac{3}{14\pi}}A_{4,3}$
$D(-1)$						δ_3	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{7\pi}}A_{2,0}$	0
$P(-1)$							δ_4	$-\frac{1}{\sqrt{7\pi}}A_{4,3}$
$G(-4)$								δ_5

2), $^4F(M_L=2)$, $^4D(M_L=2)$, $^4G(M_L=-1)$, $^4F(M_L=-1)$, $^4D(M_L=-1)$, $^4P(M_L=-1)$, $^4G(M_L=-4)$ 8个波函数. 下面分别计算 $\mathscr{H}_{el}$ 和 $\mathscr{H}_{lig}$ 在上述3个子行列式中的矩阵元. 计算 $\mathscr{H}_{el}$ 时应注意到式(6.7.14)所得的结果,计算 $\mathscr{H}_{lig}$ 时最好利用维格纳-埃伽 (Wigner-Ecakt) 定理以简化计算 (参看附录二). 最后得到下面的3个久期行列式,在这些行列式中,为方便起见,我们以 $A_{2,0}$ 代表 $-e\langle r^2\rangle A_{2,0}$, 以 $A_{4,0}$ 代表 $-e\langle r^4\rangle A_{4,0}$, 以 $A_{4,3}$ 代表 $-e\langle r^4\rangle A_{4,3}$; 并将 $^4G(M_L=4)$ 记为 $G(4)$, 将 $^4G(M_L=1)$ 记为 $G(1)$ 等等.

上式中的晶体场系数 $A_{2,0}$, $A_{4,0}$ 和 $A_{4,3}$ 可由配位子的坐标求出, Fe^{3+} 的d电子的 $\langle r^2\rangle$, $\langle r^4\rangle$ 可用近似法计算得到. 于是,利用计算机对上述3个久期行列式方程求解便可得出 Fe^{3+} 在4e座晶体场中的能级分裂情况. 根据斯莱特函数计算, Fe^{3+} 的d电子的 $\langle r^2\rangle=0.9032\times10^{-16}cm^2$, $\langle r^4\rangle=1.311\times10^{-32}cm^4$. 由此算出的能级与实验符合得很好.

§6.8 f^1 系统在晶体场中的能级分裂[27,28]

现在我们讨论f电子系统在晶体场作用下的能级分裂. f壳层未充满电子的元素是稀土元素(4f壳层未满)和锕族元素(5f壳层未满). 这两族元素的f电子有着相似的情况,因此可以放在一起讨论.

正如§1.1所指出的,稀土元素、锕族元素的f电子同铁族、钯族元素的d电子相比,有着以下明显的特点:

(1) 稀土离子的4f电子外面有着5s电子,5p电子作屏蔽;锕族离子的5f电子外面有着6s电子, 6p电子作屏蔽. 因此, 4f电子或5f电子受配位子系统的库仑作用较小,属于弱晶体场情况.

(2) 稀土元素及锕族元素的原子序数较大,因此自旋-轨道耦合作用较强. 在进行微扰计算时,应首先考虑自旋-轨道的耦合作用,其次才考虑晶体场的作用.

以上特点不仅决定了在用微扰法计算能谱时各项的次序，而且表明 f 壳层以外的电子对晶体场有着强烈的影响. 对于稀土化合物来讲，这种影响首先表现为 5s，5p 电子对晶体场的屏蔽作用，这种作用通常用屏蔽因子 $(1-\sigma_l)$ 表示，即有

$$(A_{l,m}\langle r^l\rangle)_{eff}=(1-\sigma_l)(A_{l,m}\langle r^l\rangle)_{点电荷} \tag{6.8.1}$$

其次，还存在着外层电子与配位子电子的重叠和共价效应. 对于稀土金属来说，传导电子的附加效应影响甚大，给通常的晶体场计算也带来了困难.

考虑到晶体场作用后 $4f^N$ 系统的哈密顿量为

$$\mathscr{H}=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{Z^*}{r_i}\right]+\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N}\frac{1}{r_{ij}}+\mathscr{H}_{L-S}-\sum_{i=1}^{N}V(\boldsymbol{r}_i) \tag{6.8.2}$$

其中第一项是 N 个电子在离子实电场中彼此独立运动时的能量；第二项是 f 电子同 f 电子间的库仑作用能，其数量级为 $10^4\mathrm{cm}^{-1}$；第三项是 L-S 间的耦合作用能，大小约为 $10^3\mathrm{cm}^{-1}$；第四项是晶体场作用能，一般在 $10^2\mathrm{cm}^{-1}$ 以下.

对于 $N>2$ 的系统，上式的求解比较困难. 对于 $N=2$ 的情况，可以仿照 § 6.4 用弱场近似求解. 在这里，我们以 Ce^{3+} 为例，介绍 f^1 系统的求解方法.

一、Ce^{3+} 在 CaF_2 型离子晶体中的能级分裂

Ce^{3+} 只有一个 4f 电子，其基态项为 ^2F. 由于自旋-轨道耦合作用使该项分裂为 $^2F_{\frac{5}{2}}$，$^2F_{\frac{7}{2}}$ 两个能级. 根据洪德定则，$^2F_{\frac{5}{2}}$ 对应的能量较低，是基态；$^2F_{\frac{7}{2}}$ 对应的能量较高，是激发态. 如果以 $|LM_LSM_S\rangle$ 为基函数，以 $\mathscr{H}_{L-S}=\lambda\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 为微扰哈密顿量，直接用微扰法可以证明：^2F 项分裂为六重简并的 $^2F_{\frac{5}{2}}$ 态和八重简并的 $^2F_{\frac{7}{2}}$ 态. $^2F_{\frac{5}{2}}$ 态的微扰能量为 -2λ，$^2F_{\frac{7}{2}}$ 态的微扰能量为 $\frac{3}{2}\lambda$，两者之差为 $\frac{7}{2}\lambda$，约等于 $2200\mathrm{cm}^{-1}$. 由于这个值比晶体场分

裂大得多，所以在计算晶体场作用时，可以分别对 $^2F_{\frac{5}{2}}$ 与 $^2F_{\frac{7}{2}}$ 两个态进行计算，而略去这两个态之间的相互影响.

我们首先计算基态 $^2F_{\frac{5}{2}}$ 由于晶体场作用发生的能量变化.为方便起见，将 $^2F_{\frac{5}{2}}$ 态的6个波函数归类为 J_z 的本征函数. 为此，利用如下的角动量耦合公式:

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\langle j_1, m_1, j_2, m_2|j_1, j_2, j, m\rangle \tag{6.8.3}$$

其中 $\langle j_1, m_1, j_2, m_2|j_1, j_2, j, m\rangle$ 为克莱布希-高登 (Clebsch-Grodon) 系数. 如令 $j_2 = S = \frac{1}{2}$，则显然有 $m_2 = \pm\frac{1}{2}$，这时式(6.8.3)应为

$$\left|j_1, \frac{1}{2}, j_1 + \frac{1}{2}, m\right\rangle = \left[\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}\right]^{\frac{1}{2}} \left|j_1, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \left[\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}\right]^{\frac{1}{2}} \left|j_1, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \tag{6.8.4}$$

$$\left|j_1, \frac{1}{2}, j_1 - \frac{1}{2}, m\right\rangle = -\left[\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}\right]^{\frac{1}{2}} \left|j_1, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \left[\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}\right]^{\frac{1}{2}} \left|j_1, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \tag{6.8.5}$$

在上式中，令 $j_1 = L = 3$，得耦合表象中 ${}^4F_{\frac{5}{2}}$ 态的6个本征函数为

$$
\begin{aligned}
\left|\frac{5}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle &= -\sqrt{\frac{3}{7}}\left|0, \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{4}{7}}\left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|\frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle &= -\sqrt{\frac{4}{7}}\left|-1, \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{3}{7}}\left|0, -\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|\frac{5}{2}, +\frac{3}{2}\right\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{7}}\left|1, \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{5}{7}}\left|2, -\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle &= -\sqrt{\frac{5}{7}}\left|-2, \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{2}{7}}\left|-1, -\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|\frac{5}{2}, +\frac{5}{2}\right\rangle &= -\sqrt{\frac{1}{7}}\left|2, \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{6}{7}}\left|3, -\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|\frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle &= -\sqrt{\frac{6}{7}}\left|-3, \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{1}{7}}\left|-2, -\frac{1}{2}\right\rangle
\end{aligned}
\tag{6.8.6}
$$

上式左端为 $|J, M_J\rangle$ 函数，例如 $\left|\frac{5}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle$ 代表 $J = \frac{5}{2}$，$M_J = +\frac{1}{2}$ 的波函数；右端为 $|M_L, M_S\rangle$ 函数，例如 $\left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle$ 代表 $L = 3$，$S = \frac{1}{2}$，$M_L = 1$，$M_S = -\frac{1}{2}$ 的波函数.

CaF_2 型离子晶体为正立方结构，Ca^{2+} 位于边长为 $\frac{a}{2}$ 的立方体的体心（a 为立方晶胞的边长），8个近邻 F^- 位于立方体的顶点，Ca^{2+} 晶位的对称操作属于 O_h 群. 用 Ce^{3+} 置换 Ca^{2+} 后，造成电荷不平衡，因而在它周围多出一个 F^- 离子. 若以 Ce^{3+} 为坐标原点，则多出的 F^- 离子可能处于 $\left(\frac{a}{2}, 0, 0\right)$ 位置，也可能处于 $\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ 位置. 对于前者，Ce^{3+} 晶位具有 C_{4V} 对称性；对于后者，Ce^{3+} 晶位具有 C_{3V} 对称性. 在此我们仅就前者进行计算.

Ce^{3+} 所受的 O_h 群晶体场可由式(6.2.32)给出

$$V_{O_h}(r) = -\frac{16\sqrt{\pi}\,q}{R}Y_{0,0} + \frac{56\sqrt{\pi}\,q}{27R^5}r^4\left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{4,4} + Y_{4,-4})\right] - \frac{32\sqrt{\pi}\,q}{9\sqrt{13}R^7}r^6\left[Y_{6,0} - \sqrt{\frac{7}{2}}(Y_{6,4} + Y_{6,-4})\right] \tag{6.8.7}$$

其中第一项为常数项，只引起能级的相对位移，不影响能级分裂，可略去. 最后一项为六阶项，在求晶体场能量的过程中，它出现在诸如 $\left\langle J=\frac{5}{2},\ J_z=m_1\middle|Y_6^m\middle|J=\frac{5}{2},\ J_z=m_2\right\rangle$ 一类的积分中，其中左矢是转动群的 $2J+1$ 维不可约表示 $D^{5/2}$ 的基函数，而由直积 $Y_{6,m}\left|J=\frac{5}{2},\ J_z=m\right\rangle$ 构成的转动群的表示只能约化为 $D^{6+\frac{5}{2}}, D^{6+\frac{3}{2}}, \cdots D^{6-\frac{5}{2}}$ 等不可约表示. 因此这类积分恒为零. 于是，式(6.8.7)可简化为

$$V_{O_h}(r) = A_{4,0}r^4\left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{4,4} + Y_{4,-4})\right] \tag{6.8.8}$$

考虑到 F^- 与 Ce^{3+} 离子的距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$，得

$$A_{4,0} = \frac{56\sqrt{\pi}\,q}{27(\sqrt{3}\,a/4)^5} \tag{6.8.9}$$

其中 $-q$ 为 F^- 离子所带的电荷. 式(6.8.8)在直角坐标系中的表达形式为

$$V_{O_h} = A_{4,0}\frac{3}{16}\sqrt{\frac{1}{\pi}}[(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) + 5(x^4 + y^4 - 6x^2y^2)] \tag{6.8.10}$$

其等价算符(见附录二)为

$$V_{O_h} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) \tag{6.8.11}$$

式中

$$O_4^0 = [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2] \tag{6.8.12}$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \tag{6.8.13}$$

$$B_4^0 = A_{4,0}\frac{3}{16}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\beta_J\langle r^4\rangle = \frac{7}{18}\frac{q}{(\sqrt{3}a/4)^5}\beta_J\langle r^4\rangle \tag{6.8.14}$$

Ce^{3+} 所受的 C_{4V} 群晶体场为

$$V_i(r) = A'_{2,0}r^2Y_{2,0} + A_{4,0}r^4Y_{4,0} + A'_{6,0}r^6Y_{6,0} \tag{6.8.15}$$

其中各项的系数可由式(6.2.10)算出:

$$A'_{2,0} = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\frac{q}{(a/2)^3},\quad A'_{4,0} = -\sqrt{\frac{4\pi}{9}}\frac{q}{(a/2)^5}$$

$$A'_{6,0} = -\sqrt{\frac{4\pi}{13}}\frac{q}{(a/2)^7} \tag{6.8.16}$$

如用直角坐标写出，V_i 为(略去六阶项):

$$V_i = A'_{2,0}\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3z^2 - r^2) + A'_{4,0}\frac{3}{16}\sqrt{\frac{1}{\pi}}(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) \tag{6.8.17}$$

其等价算符为

$$V_i = B_2^{0\prime}O_2^0 + B_4^{0\prime}O_4^0 \tag{6.8.18}$$

其中

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) \tag{6.8.19}$$

$$B_2^{0\prime} = A'_{2,0}\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\alpha_J\langle r^2\rangle = -\frac{1}{2}\frac{q}{(a/2)^3}\alpha_J\langle r^2\rangle \tag{6.8.20}$$

$$B_4^{0\prime} = A'_{4,0}\frac{3}{16}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\beta_J\langle r^4\rangle = -\frac{1}{8}\frac{q}{(a/2)^5}\beta_J\langle r^4\rangle \tag{6.8.21}$$

我们首先计算 O_h 群晶体场引起的 $^2F_{\frac{5}{2}}$ 态的能级分裂. 为此，需将 $^2F_{\frac{5}{2}}$ 态的 6 个波函数化为 O_h 群不可约表示的基函数. 由附表 6 可知，由这 6 个波函数所构成的 O_h 群表示可以约化为两个不可约表示，它们对应的基函数分别为

$$
\begin{aligned}
E''(^2\Gamma_7)a:&\ \sqrt{\frac{1}{6}}\left(\left|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle-\sqrt{5}\left|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle\right)\\
b:&\ \sqrt{\frac{1}{6}}\left(\left|\frac{5}{2},-\frac{5}{2}\right\rangle-\sqrt{5}\left|\frac{5}{2},\frac{3}{2}\right\rangle\right)
\end{aligned}
\tag{6.8.22}
$$

$$
\begin{aligned}
G'(^4\Gamma_8)a:&\ -\sqrt{\frac{1}{6}}\left(\left|\frac{5}{2},\frac{3}{2}\right\rangle+\sqrt{5}\left|\frac{5}{2},-\frac{5}{2}\right\rangle\right)\\
b:&\ \left|\frac{5}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\\
c:&\ -\left|\frac{5}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\\
d:&\ \sqrt{\frac{1}{6}}\left(\sqrt{5}\left|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle+\left|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle\right)
\end{aligned}
\tag{6.8.23}
$$

这就是说，$^2F_{\frac{5}{2}}$ 态在立方晶体场作用下分裂为两个能级，一个是二重简并的 E''，另一个是四重简并的 G'. 它们对应的能量可利用微扰法求出

$$
\begin{aligned}
\Delta E(E'')
&=\frac{1}{6}\left[\left(\left\langle\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right|-\sqrt{5}\left\langle\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right|\right)(-V_{O_h})\right.\\
&\quad\left.\cdot\left(\left|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle-\sqrt{5}\left|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle\right)\right]\\
&=-\frac{1}{6}B_4^0\left[\left\langle\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right|O_4^0\left|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle\right.\\
&\quad+5\left\langle\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right|O_4^4\left|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle\\
&\quad\left.-\sqrt{5}\left\langle\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right|O_4^0\left|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle\right.
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&-5\sqrt{5}\left\langle\frac{5}{2},\frac{5}{2}\middle|O_4^4\middle|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle\\
&-\sqrt{5}\left\langle\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\middle|O_4^0\middle|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle\\
&-5\sqrt{5}\left\langle\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\middle|O_4^4\middle|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle\\
&+5\left\langle\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\middle|O_4^0\middle|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle\\
&+25\left\langle\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\middle|O_4^4\middle|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle\Big]
\end{aligned}
\tag{6.8.24}
$$

将式(6.8.12)、式(6.8.13)代入上式，并注意利用维格纳-埃伽定理简化计算过程(见附录二)，不难得到

$$
\Delta E(E'')=240B_4^0 \tag{6.8.25}
$$

类似地得到

$$
\Delta E(G')=\left\langle\frac{5}{2},\frac{1}{2}\middle|-V_{O_h}\middle|\frac{5}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=-120B_4^0 \tag{6.8.26}
$$

B_4^0 表达式中的 β_J 可自行算出，也可由文献[29]查出，得 $\beta_J=\frac{2}{315}$. 故 $B_4^0>0$，因此 G' 态的能量低于 E'' 态的能量.

现在进一步考虑 C_{4v} 群晶体场的影响. C_{4v} 群是 O_h 群的子群，其晶体场 V_t 可能使 E'' 和 G' 两个能级进一步分裂. 根据克喇末定理，对于单电子态，电场不可能使其简并完全解除，因此 V_t 不能使 E'' 能级进一步分裂，只能使其大小发生位移：

$$
\begin{aligned}
&\Delta E'(E'')\\
&=-\frac{1}{6}\left[\left(\left\langle\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right|-\sqrt{5}\left\langle\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right|\right)(-V_t)\right.\\
&\left.\cdot\left(\left|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle-\sqrt{5}\left|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle\right)\right]\\
&=-140B_4^{0\prime}
\end{aligned}
\tag{6.8.27}
$$

对于 G' 能级，V_t 使其分裂为两个二重简并态 Γ_6^1 与 Γ_7^1，其波函数分别为

$$\Gamma_6^1:\left|\frac{5}{2},\frac{1}{2}\right\rangle,\ -\left|\frac{5}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle \tag{6.8.28}$$

$$\Gamma_7^1:-\sqrt{\frac{1}{6}}\left(\left|\frac{5}{2},\frac{3}{2}\right\rangle+\sqrt{5}\left|\frac{5}{2},-\frac{5}{2}\right\rangle\right),$$

$$\sqrt{\frac{1}{6}}\left(\sqrt{5}\left|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle+\left|\frac{5}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle\right) \tag{6.8.29}$$

微扰能量分别为

$$\Delta E(\Gamma_6^1)=\left\langle\frac{5}{2},\frac{1}{2}\right|(-V_t)\left|\frac{5}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=8B_2^{0\prime}-120B_4^{0\prime} \tag{6.8.30}$$

$$\Delta E(\Gamma_7^1)=\frac{1}{6}\left(\left\langle\frac{5}{2},\frac{3}{2}\right|+\sqrt{5}\left\langle\frac{5}{2},-\frac{5}{2}\right|\right)(-V_t)$$

$$\cdot\left(\left|\frac{5}{2},\frac{3}{2}\right\rangle+\sqrt{5}\left|\frac{5}{2},-\frac{5}{2}\right\rangle\right)$$

$$=-8B_2^{0\prime}-20B_4^{0\prime} \tag{6.8.31}$$

将 $\alpha_J=-\frac{2}{35}$ 代入，得 $^2F_{\frac{5}{2}}$ 项的能级分裂如图 6.16 所示。

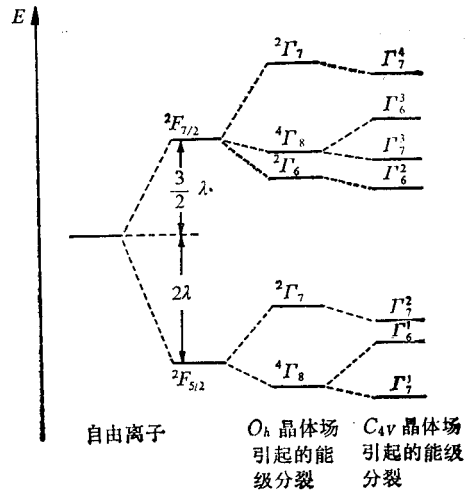


图 6.16　渗入 CaF_2 中的 Ce^{3+} 的能级图

激发态 $^2F_{\frac{7}{2}}$ 在 O_h 群晶体场和 C_{4v} 群晶体场作用下的能级分裂可同样进行计算. 这时应计入晶体场势中的六阶项. V_{O_h} 中的六阶项在直角坐标系中为

$$A_{6,0}\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\cdot\frac{1}{16}(231z^6-315z^4r^2+105z^2r^4-5r^6)$$

$$-\sqrt{\frac{7}{2}}A_{6,0}\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{63}{512}}(11z^2-r^2)(x^4-6x^2y^2+y^4)$$

其等价算符为

$$B_6^0\left(O_6^0-\frac{21}{2}O_6^4\right)$$

其中

$$\begin{aligned}O_6^0=&231J_z^6-315J(J+1)J_z^4+735J_z^4\\&+105J^2(J+1)^2J_z^2-525J(J+1)J_z^2+294J_z^2\\&-5J^3(J+1)^3+40J^2(J+1)^2-60J(J+1)\end{aligned}\tag{6.8.32}$$

$$\begin{aligned}O_6^4=&\frac{1}{4}\{[11J_z^2-J(J+1)-38](J_+^4+J_-^4)\\&+(J_+^4+J_-^4)[11J_z^2-J(J+1)-38]\}\end{aligned}\tag{6.8.33}$$

$$B_6^0=A_{6,0}\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\frac{1}{16}\gamma_J\langle r^6\rangle\tag{6.8.34}$$

V_t 中的六阶项的等价算符为 $B_6^{0\prime}O_6^0$, 其中

$$B_6^{0\prime}=A'_{6,0}\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\frac{1}{16}\gamma_J\langle r^6\rangle\tag{6.8.35}$$

对于 $^2F_{\frac{7}{2}}$ 态, α_J, β_J, γ_J 的数值同样可自行算出或由文献查出, 不过其大小不同于 $^2F_{\frac{5}{2}}$ 态的相应值.

$^2F_{\frac{7}{2}}$ 态在耦合表象中的本征函数为

$$\left|\frac{7}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=-\sqrt{\frac{3}{7}}\left|1,-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{4}{7}}\left|0,\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\left|\frac{7}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=-\sqrt{\frac{4}{7}}\left|0,-\frac{1}{2}\right\rangle-\sqrt{\frac{3}{7}}\left|-1,\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\left|\frac{7}{2},\frac{3}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{2}{7}}\left|2,-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{5}{7}}\left|1,\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\left|\frac{7}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle=-\sqrt{\frac{5}{7}}\left|-1,-\frac{1}{2}\right\rangle-\sqrt{\frac{2}{7}}\left|-2,\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\left|\frac{7}{2},\frac{5}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{1}{7}}\left|3,-\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{6}{7}}\left|2,\frac{1}{2}\right\rangle \tag{6.8.36}$$

$$\left|\frac{7}{2},-\frac{5}{2}\right\rangle=-\sqrt{\frac{6}{7}}\left|-2,-\frac{1}{2}\right\rangle-\sqrt{\frac{1}{7}}\left|-3,\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\left|\frac{7}{2},\frac{7}{2}\right\rangle=\left|3,\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\left|\frac{7}{2},-\frac{7}{2}\right\rangle=-\left|-3,-\frac{1}{2}\right\rangle\ .$$

由上述 8 个波函数构成的 O_h 群表示可约化为 3 个不可约表示，约化后的基函数为

$$^2\Gamma_6:\sqrt{\frac{5}{12}}\left|\frac{7}{2},\pm\frac{7}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{7}{12}}\left|\frac{7}{2},\mp\frac{1}{2}\right\rangle\quad\text{(二重简并)} \tag{6.8.37}$$

$$^4\Gamma_8:\frac{1}{2}\left|\frac{7}{2},\mp\frac{5}{2}\right\rangle+\frac{\sqrt{3}}{2}\left|\frac{7}{2},\pm\frac{3}{2}\right\rangle$$
$$\sqrt{\frac{7}{12}}\left|\frac{7}{2},\pm\frac{7}{2}\right\rangle-\sqrt{\frac{5}{12}}\left|\frac{7}{2},\mp\frac{1}{2}\right\rangle\quad\text{(四重简并)} \tag{6.8.38}$$

$$^2\Gamma_7:\frac{\sqrt{3}}{2}\left|\frac{7}{2},\mp\frac{5}{2}\right\rangle-\frac{1}{2}\left|\frac{7}{2},\pm\frac{3}{2}\right\rangle\quad\text{(二重简并)} \tag{6.8.39}$$

可见，立方晶体场使 $^2F_{\frac{7}{2}}$ 态分裂为 $^2\Gamma_6$，$^4\Gamma_8$，$^2\Gamma_7$ 3 个能级。V_t 不会使 $^2\Gamma_6$，$^2\Gamma_7$ 分裂，但使 $^4\Gamma_8$ 进一步分裂为两个二重简并的能级 Γ_7^3 与 Γ_6^3，分裂后的波函数为

$$\Gamma_7^3:\ \frac{1}{2}\left|\frac{7}{2},\mp\frac{5}{2}\right\rangle+\frac{1}{2}\sqrt{3}\left|\frac{7}{2},\pm\frac{3}{2}\right\rangle \tag{6.8.40}$$

$$\Gamma_6^3:\sqrt{\frac{7}{12}}\left|\frac{7}{2},\pm\frac{7}{2}\right\rangle-\sqrt{\frac{5}{12}}\left|\frac{7}{2},\mp\frac{1}{2}\right\rangle \tag{6.8.41}$$

以上各态所对应的微扰能量为

$$\begin{aligned}
&{}^2\Gamma_6(\Gamma_6^2):\ \Delta E(\Gamma_6^2)\\
&=\left(\sqrt{\frac{5}{12}}\left\langle\frac{7}{2},\frac{7}{2}\right|+\sqrt{\frac{7}{12}}\left\langle\frac{7}{2},-\frac{1}{2}\right|\right)\\
&\quad\cdot(-V_{O_h}-V_t)\left(\sqrt{\frac{5}{12}}\left|\frac{7}{2},\frac{7}{2}\right\rangle\right.\\
&\quad\left.+\sqrt{\frac{7}{12}}\left|\frac{7}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\right)\\
&=-780B_4^0+69300B_6^4-430B_4^{0\prime}-3150B_6^{0\prime}
\end{aligned}\tag{6.8.42}$$

$$\begin{aligned}
&\Gamma_7^3:\ \Delta E(\Gamma_7^3)\\
&=\left(\frac{1}{2}\left\langle\frac{7}{2},-\frac{5}{2}\right|+\frac{\sqrt{3}}{2}\left\langle\frac{7}{2},\frac{3}{2}\right|\right)(-V_{O_h}-V_t)\\
&\quad\cdot\left(\frac{1}{2}\left|\frac{7}{2},-\frac{5}{2}\right\rangle+\frac{\sqrt{3}}{2}\left|\frac{7}{2},\frac{3}{2}\right\rangle\right)\\
&=-120B_4^0-13545B_6^0+6B_2^{0\prime}\\
&\quad+330B_4^{0\prime}-6930B_6^{0\prime}
\end{aligned}\tag{6.8.43}$$

$$\begin{aligned}
&\Gamma_6^3:\ \Delta E(\Gamma_6^3)\\
&=\left(\sqrt{\frac{7}{12}}\left\langle\frac{7}{2},\frac{7}{2}\right|-\sqrt{\frac{5}{12}}\left\langle\frac{7}{2},-\frac{1}{2}\right|\right)\\
&\quad\cdot(-V_{O_h}-V_t)\left(\sqrt{\frac{7}{12}}\left|\frac{7}{2},\frac{7}{2}\right\rangle\right.\\
&\quad\left.-\sqrt{\frac{5}{12}}\left|\frac{7}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\right)\\
&=-195B_4^0-9135B_6^0-6B_2^{0\prime}\\
&\quad-545B_4^{0\prime}+1890B_6^{0\prime}
\end{aligned}\tag{6.8.44}$$

$$
\begin{aligned}
&{}^2\Gamma_7(\Gamma_7^4):\ \Delta E(\Gamma_7^4)\\
&=\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\left\langle\frac{7}{2},-\frac{5}{2}\right|-\frac{1}{2}\left\langle\frac{7}{2},\frac{3}{2}\right|\right)\\
&\quad\cdot(-V_{O_h}-V_t)\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\left|\frac{7}{2},-\frac{5}{2}\right\rangle\right.\\
&\quad\left.-\frac{1}{2}\left|\frac{7}{2},\frac{3}{2}\right\rangle\right)\\
&=43695B_4^0+8505B_6^0+38070B_4^{0\prime}+1890B_6^{0\prime}
\end{aligned}
\tag{6.8.45}
$$

将 Ce^{3+} 及 CaF_2 结构的有关数据代入后，可得到图 6.16 所示的能级分裂.

以上计算结果与实验值基本符合. 如果进一步考虑到 ${}^2F_{\frac{5}{2}}$ 与 ${}^2F_{\frac{7}{2}}$ 两项间的相互作用，还可以改进计算.

二、Ce^{3+} 在乙基硫酸盐晶体中的能级分裂

在乙基硫酸盐中，Ce^{3+} 占有的间隙具有 C_{3h} 群的对称性，其晶体场可仿照 § 6.2 中 D_{4h} 群的计算得出:

$$V(\boldsymbol{r})=A_{2,0}r^2Y_{2,0}+A_{4,0}r^4Y_{4,0} \tag{6.8.46}$$

在直角坐标系中应为

$$V(\boldsymbol{r})=A_{2,0}(3z^2-r^2)+A_{4,0}(35z^4-30z^2r^2+3r^4) \tag{6.8.47}$$

其等价算符为

$$
\begin{aligned}
V&=a_2\langle r^2\rangle[3J_z^2-J(J+1)]+a_4\langle r^4\rangle[35J_z^4\\
&\quad-30J(J+1)J_z^2+25J_z^2-6J(J+1)+3J^2(J+1)^2]\\
&=a_2\langle r^2\rangle O_2^0+a_4\langle r^4\rangle O_4^0
\end{aligned}
\tag{6.8.48}
$$

现在我们计算晶体场 V 所引起的基态 ${}^2F_{\frac{5}{2}}$ 的能量变化. 由于 V 中只包含算符 J 和 J_z、不包含算符 J_x 和 J_y，所以它在以 $|J,J_z\rangle$ 为基函数的久期方程中是对角化的. 并且由于 V 中仅包含 J_z 的偶次方项，所以对 J_z 取正、负两种符号是简并的. 由此可以看出，晶体场的作用是使六重简并的 ${}^2F_{\frac{5}{2}}$ 态分裂为 3 个克喇

末双重态，3 个双重态的次序及裂矩的大小由晶体场决定.

下面介绍克喇末双重态在外磁场作用下简并的解除. 设外磁场为 $\boldsymbol{H}$, 塞曼项哈密顿量为

$$\mathscr{H}_H = -\beta(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}) \cdot \boldsymbol{H} \tag{6.8.49}$$

其中 β 为玻尔磁子. 当外磁场不是很大时，塞曼能比晶体场能要小得多，因此在计算塞曼能量时可以不考虑晶体场各能级之间的影响. 下面我们仅讨论 $J_z = \pm\frac{1}{2}$ 双重态在磁场中的分裂，这需要计算如下的矩阵元:

$$\begin{aligned}
&\left\langle \frac{1}{2} \middle| -\beta(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}) \cdot \boldsymbol{H} \middle| \frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \left(\sqrt{\frac{4}{7}} \left\langle 1, -\frac{1}{2} \right| - \sqrt{\frac{3}{7}} \left\langle 0, \frac{1}{2} \right| \right) \\
&\quad \cdot \left[-\beta L_z H_z - \beta 2 S_z H_z - \beta \frac{1}{2}(L_+ + L_-) H_z \right. \\
&\quad - \beta \frac{1}{2i}(L_+ - L_-) H_y - \beta(S_+ + S_-) H_x \\
&\quad \left. - \beta \frac{1}{i}(S_+ - S_-) H_y \right] \left(\sqrt{\frac{4}{7}} \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{\frac{3}{7}} \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\
&= \left(\sqrt{\frac{4}{7}} \left\langle 1, -\frac{1}{2} \right| - \sqrt{\frac{3}{7}} \left\langle 0, \frac{1}{2} \right| \right) \\
&\quad \cdot \left(-\sqrt{\frac{4}{7}} \beta H_z \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{4}{7}} \beta H_z \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{7}} \beta H_z \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\
&= -\frac{3}{7} \beta H_z .
\end{aligned} \tag{6.8.50}$$

同理可求得

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| -\beta(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{H} \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{9}{7}\beta(H_x - iH_y) \tag{6.8.51}$$

$$\left\langle -\frac{1}{2} \left| -\beta(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{H} \right| \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{9}{7}\beta(H_x + iH_y) \tag{6.8.52}$$

$$\left\langle -\frac{1}{2} \left| -\beta(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{H} \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{3}{7}\beta H_z \tag{6.8.53}$$

于是，塞曼能量应由如下的久期方程解出

$$\begin{vmatrix} -\frac{3}{7}\beta H_z - E & -\frac{9}{7}\beta(H_x - iH_y) \\ -\frac{9}{7}\beta(H_x + iH_y) & \frac{3}{7}\beta H_z - E \end{vmatrix} = 0 \tag{6.8.54}$$

下面我们分两种情况计算：

(1) 外磁场 $\boldsymbol{H}$ 沿 z 轴方向

这时，$\mathscr{H}_H$ 的本征态即为 $\left|\frac{1}{2}\right\rangle$、$\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$，对应的本征能量分别为 $-\frac{3}{7}\beta H_z$ 和 $\frac{3}{7}\beta H_z$. 由此可知

$$g_{11} = \frac{\frac{3}{7}\beta + \frac{3}{7}\beta}{\beta} = \frac{6}{7} = 0.857 \tag{6.8.55}$$

(2) 外磁场 $\boldsymbol{H}$ 垂直于 z 轴，例如沿 x 方向

这时久期方程成为

$$\begin{vmatrix} -E & -\frac{9}{7}\beta H_x \\ -\frac{9}{7}\beta H_x & -E \end{vmatrix} = 0 \tag{6.8.56}$$

所得微扰能量为 $\frac{9}{7}\beta H_x$，$-\frac{9}{7}\beta H_x$，由此可知

$$g_\perp = \frac{9}{7} \times 2 = 2.571 \tag{6.8.57}$$

实验结果给出，$g_{11}=0.955, g_{\perp}=2.185$. 可见两者大体相符.

克喇末双重态 $\left|+\frac{1}{2}\right\rangle$ 与 $\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$ 在外磁场作用下发生塞曼分裂，其行为类似于电子自旋，因此称之为赝自旋. 与自由离子状态不同的是，当外磁场加于晶体不同方向时，塞曼能级分裂的大小不同，相当于 g 因子不同，这就是晶体场引起的塞曼效应的各向异性.

对于 $J_z=\pm\frac{3}{2}$, $J_z=\pm\frac{5}{2}$ 两个克喇末双重态可以进行同样的计算，其结果是

$$J_z=\pm\frac{3}{2}: \quad g_{11}=\frac{18}{7}=2.571, \quad g_{\perp}=0$$

$$J_z=\pm\frac{5}{2}: \quad g_{11}=\frac{30}{7}=4.286, \quad g_{\perp}=0$$

以上计算结果示于图 6.17. 如果在计算 $^2F_{\frac{5}{2}}$ 态的能级分裂时包括进 $^2F_{\frac{7}{2}}$ 态的影响(这时晶体场应保留到六阶项)，则可改进所得的结果.

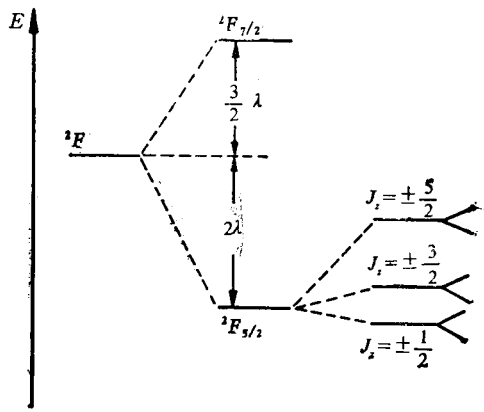


图 6.17 在乙基硫酸盐晶体中 Ce^{3+} 基态的能级分裂

本章着重介绍了晶体场理论，其基本假设是中心离子的电子

波函数与配位子的电子波函数互不重叠，这等于假定中心离子与配位子的价电子是定域的。这种模型仅适于由电性差异很大的原子所形成的离子化合物。如果中心离子与配位子间的化学键带有共价键成分，甚至两者组成共价键化合物，那么它们的电子云就互相重叠，前面介绍的晶体场理论便不再适用，这时需要把它加以推广，于是产生了分子轨道理论。分子轨道理论的基本概念是：分子中的价电子并不局域于中心离子或配位子，而是为整个分子所共有，它围绕整个分子运动。分子轨道理论的提出对于磁晶各向异性的计算将是一个重要的开拓，有兴趣的读者可自行参考有关的著作，例如可参看文献[8,30,31]。

参 考 文 献

[1] H. A. Bethe, Ann. Physik, 1929, **3**, 133; English translation, Consultants Bureau, New York, 1958.

[2] W. G. Penney and R. Schlapp, Phys. Rev., 1932, **41**, 194.

[3] R. Schlapp and W. G. Penney, Phys. Rev. 1932, **42**, 666.

[4] C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill New York, 1962, 57.

[5] A. S. Chakravarty, Introduction to the Magnetic Properties of Solids, A Wiley Interscience Publication, New York, 1980, 108.

[6] 近角聪信等(磁性体手册(中译本,黄锡成、金龙焕译(冶金工业出版社,1984),47.

[7] 见文献[5], Chap. 6,118.

[8] H. L. Schläfer and G. Gliemann, Basic Principles of Ligand Field Theory (Translated from German by D. F. Ilten), Wiley-Interscience, London, 1969, 261, 321.

[9] J. A. Gaunt, Trans. Roy. Soc., 1929, **A228**, 151.

[10] 见文献[8],333.

[11] 见文献[4], Chap. 4,62.

[12] F. E. Ilse and H. Hartmann, Z. Physik. Chem. (Leipzig), 1951, **197**, 239.

[13] 见文献[8],347.

[14] 见文献[4], Chap. 4,69.

[15] L. E. Orgel, J Chem. Physics, 1955, **23**, 1004.

[16] G. Racah, Phys. Rev., 1942, **62**, 438; 1943, **63**, 367.

[17] J. S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press, 1961.

[18] E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, 2nd ed. Cambridge University Press, 1953.

[19] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, I—II, McGraw-Hill. 1960.
[20] 见文献[8],362.
[21] 见文献[4] Chap. 4,74.
[22] Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, 753, 766.
[23] L. E. Orgel, J. Chem. Phys., 1955, 23, 1819.
[24] 见文献[8],386.
[25] K. Moorjani and N. Mcavoy, Phys Rev. 1963, 132, 504.
[26] C. K. Jørgensen, Advances Chem. Physics, 5, 33, Interscience Publ., 1963.
[27] N. V. Starostin, Crystal Spetroscopy Moscow, 1976, 12.
[28] P. Fulde, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, Vol. 2, Chap. 17.
[29] M. T. Hutchings, Sol. Stat. Phys., 1964, 16, 227.
[30] C. K. Jørgensen, Recent Progress in Ligand Field Theory. Structure and Bonding 1, Springer-Verlag, 1966.
[31] H. B. Gray, Electrons and Chemical Bonding. W. A. Benjamin Inc., New York-Amsterdam, 1965.

第七章　磁晶各向异性的单离子模型计算

磁晶各向异性是铁磁单晶体的一种基本属性，它对于磁性材料的性能有着重要影响．关于磁晶各向异性来源的理论研究几乎与自发磁化的量子理论同时开始．早在1931年布洛赫和金泰尔[1]就指出，磁性离子中电子间的磁偶极矩相互作用导致了磁晶各向异性．尔后，范弗列克[2]又将磁晶各向异性归结为电子的自旋-轨道耦合对交换作用的影响，提出了各向异性交换作用理论．磁偶极矩理论与各向异性交换作用理论均属于局域电子模型的双离子理论．这样的理论只适用磁性绝缘体和稀土金属间化合物．

铁磁金属中的磁电子具有一定的巡游性质．因此，计算这类材料的各向异性需从这一情况出发．布鲁克斯（H. Brooks)[3]首先考虑到轨道-自旋耦合效应对能带中d电子能量的影响，提出了各向异性的能带理论．由于铁磁金属中磁电子状态的复杂性，这一理论尚未得到应有的发展．

近30年来，磁晶各向异性理论的主要进展是建立了局域电子模型的单离子理论．这一理论是沃尔夫（W. P. Wolf)[4]、芳田和立木[5]、斯兰丘斯基(J. C. Slonczewski)[6]以及更早一些的永宫等人[7]建立起来的．它在解释铁氧体及稀土合金的磁晶各向异性方面取得了令人满意的结果．本章主要介绍这一理论．其顺序是，先介绍这一理论的普遍方法——引入自旋哈密顿量，然后逐一计算3d,4d,5d,4f离子在上述铁磁晶体中的磁晶各向异性，最后讨论磁晶各向异性常数同温度的关系．在介绍这一理论之前，我们先对铁磁晶体的磁晶各向异性作一概括性评述．

§7.1 磁晶各向异性

实验表明，沿铁磁单晶体不同晶轴方向磁化时，其磁化曲线不同．这种特性称为磁晶各向异性．磁晶各向异性是铁磁单晶体的一种普遍属性．

从能量的角度研究磁晶各向异性比较方便．由热力学可知，外磁场所做的功等于磁性体自由能的增加：

$$\int_0^M \boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{M} = F(\boldsymbol{M}) - F(0) \tag{7.1.1}$$

由此可见，沿铁磁单晶体不同晶轴方向磁化时，磁性体所增加的自由能不同．这部分与磁化方向有关的自由能称为磁晶各向异性能．阿库洛夫（H. C. Акулов）[8] 考虑到晶体的对称性，首先将磁晶各向异性能表示为磁化矢量方向余弦的形式．这一唯象表达式得到了广泛应用．

按照阿库洛夫的分析，立方晶系磁晶各向异性能可表示为

$$F_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \cdots \tag{7.1.2}$$

其中 $\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3$ 为磁化矢量 $\boldsymbol{M}_S$ 的方向余弦；K_1，K_2 为磁晶各向异性常数．六角晶系的磁晶各向异性能可表示为

$$F_K = K_0 + K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + K_3'\sin^6\theta + K_3\sin^6\theta\cos 6\varphi + \cdots \tag{7.1.3}$$

其中 θ 为磁化矢量 $\boldsymbol{M}_S$ 与 [0001] 轴之间的夹角，φ 为磁化矢量 $\boldsymbol{M}_S$ 在(0001)面内的方位角．

由于上述两个表达式各项的角函数并不正交，因此对同样的测量结果，当两式按不同项数截断时，磁晶各向异性常数便不相同．因此在有些文献中采用球谐函数的展开式表示磁晶各向异性能：

$$F_K = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \bar{k}_{lm}Y_{lm} \tag{7.1.4}$$

对于六角晶系，上式简化为

$$F_K = \bar{k}_0 + \bar{k}_2 Y_{20} + \bar{k}_4 Y_{40} + \bar{k}_6 Y_{60} + \cdots \tag{7.1.5}$$

对于立方晶系，则可按立方调和函数展开

$$F_K = \bar{k}_0 + \bar{k}_4 g_4 + \bar{k}_6 g_6 + \bar{k}_8 g_8 + \cdots \tag{7.1.6}$$

上两式中 $\bar{k}_0, \bar{k}_2, \bar{k}_4, \cdots$ 称为磁晶各向异性系数，而立方调和函数 g_l 则是具有立方对称性的 l 阶球谐函数的线性组合：

$$g_l = \sum_{m=-l}^{l} A_{lm} Y_{lm} \tag{7.1.7}$$

组合系数 A_{lm} 的计算方法可以在有关文献中查到。

对于磁晶各向异性的微观起源，人们曾进行了长期研究，早年有布洛赫与金泰尔[1]、阿库洛夫[9]、范弗列克[2]、冯索夫斯基[10]和布鲁克斯[3]等人的工作，近期有曾纳[11]、凯弗（F. Keffer）[12]、沃尔夫[4]、以及芳田与立木[5]等人的工作，范弗列克曾作过很好的总结[13]。概括起来，磁晶各向异性的起源可以归结为如下几种机制：

(1) 磁偶极矩相互作用

电子自旋之间的磁相互作用是磁晶各向异性的来源之一。按照经典的表达方式，电子自旋之间的磁相互作用能为

$$E_m = g^2 \mu_B^2 \sum_{i<j} \left[\frac{\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \tag{7.1.8}$$

其中 g 为电子的磁力比率，μ_B 为玻尔磁子，$\boldsymbol{r}_{ij}$ 为电子 i 到电子 j 的矢径。当 $\boldsymbol{S}_i$ 与 $\boldsymbol{S}_j$ 的取向平行时，式(7.1.8)化为

$$E_m = g^2 \mu_B^2 \sum_{i<j} \frac{\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j (1 - 3\cos^2\theta_{ij})}{r_{ij}^3} \tag{7.1.9}$$

其中 θ_{ij} 为 $\boldsymbol{S}_i$ 与 $\boldsymbol{S}_j$ 间的夹角。

对于一定形状的铁磁晶体而言，式(7.1.8)或式(7.1.9)所表示的能量实际是退磁场和洛伦兹场的作用能。对于均匀磁化的立方晶体，这项能量变为与方向无关的常量；对于单轴晶体，这项能量与方向有关，但对某些铁磁材料而言，这项能量的数量级太小，不足以完全解释实验观察到的磁晶各向异性。例如 MnBi 合金的磁晶各向异性能约为 $10^7 \mathrm{erg}^*/\mathrm{cm}^3$，而磁偶极矩间的相互作用能

---

* $1\mathrm{erg} = 10^{-7}\mathrm{J}$。

($\sim M_S^2$) 只有 10^5erg/cm^3. 因而只能把磁偶极矩相互作用视为产生磁晶各向异性的原因之一.

(2) 各向异性交换作用

离子间的各向异性交换作用产生于电子的自旋-轨道耦合与各向同性的海森伯交换作用的联合效应. 在电子自旋间的相互作用中,除了各向同性的交换作用外,还要受电子自旋矩和轨道矩之间的耦合作用影响. 分布于晶格上的原子或离子,由于受到近邻原子的电场作用,使电子轨道矩失去了在空间的方向对称性,通过电子自旋矩与轨道矩之间的耦合作用,便产生了电子自旋间各向异性的相互作用能. 范弗列克称之为"赝偶极矩相互作用"或"各向异性交换作用". 这个能量表达式与磁偶极矩作用能相类似,可写为

$$E_{\text{各向异性}} = \sum_{i<j} C_{ij}(r_{ij}) \left[\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - 3 \frac{(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \tag{7.1.10}$$

其中

$$C_{ij}(r_{ij}) > \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{ij}^3}$$

可以证明

$$C_{ij}(r_{ij}) \approx A(g-2)^2 \tag{7.1.11}$$

这里 A 可称为有效交换积分.

与磁偶极矩相互作用不同的是,各向异性交换作用是一种近程作用,其能量随 r_{ij} 的增加而迅速地减少;磁偶极矩相互作用是一种长程作用,它的能量随 r_{ij} 的变化较慢.

利用各向异性交换作用可以定性地解释某些单轴铁磁晶体的磁晶各向异性. 例如对于钴,$(g-2) \approx 0.1$, $A \approx 10^{-13}$erg/原子,这样算得 $K_1(\approx C_{ij}) \approx 10^{-15}$erg/原子. 实验测定钴的 $K_1 = 0.5 \times 10^{-16}$erg/原子,比理论值略小. 对于立方晶体,式(7.1.10)仍不随方向变化,因此需要考虑赝四极矩相互作用能,其中与方向有关的部分为

$$D_{ij}(r_{ij})[(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij})^2 \cdot (\boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{r}_{ij})^2] \tag{7.1.12}$$

其中

$$D_{ij}(r_{ij}) \approx \frac{C_{ij}^2}{A} \approx A(g-2)^4 \qquad (7.1.13)$$

代入以上数值，可得 $K_1 \approx D_{ij} \approx 10^{-17}$erg/原子．实验测定铁的 $K_1 = 0.54 \times 10^{-17}$erg/原子．两者在数量级上符合．

(3) 等效的异性自旋哈密顿量

这是由于磁性离子本身的自旋-轨道耦合作用与晶体场的联合效应所产生的磁晶各向异性．在离子化合物(例如铁氧体)中，磁性离子被非磁性离子所隔开，因此磁性离子间的各向异性交换作用较弱，不足以产生很强的磁晶各向异性．但是磁性离子受到很强的晶体场作用，使磁电子的状态发生变化，造成轨道动量矩的部分"冻结"．未被"冻结"的那一部分轨道动量矩受晶体场作用被固定在某些特定方向上，通过自旋-轨道的相互耦合，使自旋磁矩在空间的方向受到约束，从而造成各向异性．

需要指出的是，磁偶极矩之间的相互作用和各向异性交换作用都涉及到两个离子之间的作用，因此称之为"双离子"模型．等效的异性自旋哈密顿量只涉及一个离子本身的行为，因此称之为"单离子"模型．无论"双离子"模型或"单离子"模型都是局域电子模型，用这类模型解释铁族金属的磁晶各向异性显然是不合理的．布鲁克斯[3]考虑到铁族金属 d 电子的巡游性质，首先将自旋-轨道耦合作用用于能带理论以计算铁和镍的各向异性．由于铁族金属的电子状态过于复杂，其交换作用本身尚未得到满意的发展，因此这方面进展缓慢．

自 50 年代以来，单离子模型在计算铁氧体的磁晶各向异性方面取得了很大的成功．理论和实验结果都表明，铁氧体的磁晶各向异性主要来源于"单离子"机制，各向异性的超交换作用及磁偶极矩作用是次要的．近 10 年来，单离子模型在计算稀土合金中稀土离子的各向异性方面也取得了很大进展．目前这一理论已日臻成熟，并得到日益广泛的应用．下面我们着重说明这一模型的基本物理概念．

在单离子模型理论中，磁晶各向异性能来自每一个磁性离子的磁晶各向异性能 $E_i(\theta_i)$，其中 θ_i 为第 i 个次晶格的磁性离子的平均自旋方向与晶位对称轴之间的夹角，脚标 i 表示离子所处的晶位，j 表示离子所处的量子态．显然，离子的各向异性能应为等效的异性自旋哈密顿量与分子场哈密顿量之和的本征值，而一旦求出 $E_i(\theta_i)$，我们便可利用玻尔兹曼统计分布求出系统的各向异性自由能

$$F = -k_B T \sum_i N_i \ln Z_i \tag{7.1.14}$$

其中

$$Z_i = \sum_j e^{-E_j(\theta_i)/k_B T} \tag{7.1.15}$$

式中 N_i 代表单位体积内第 i 个次晶格上磁性离子的数目，$\sum_i$ 代表对第 i 个晶位离子的所有量子态求和．因此，问题的关键在于求得离子的各向异性能 $E_i(\theta_i)$，下面较详细地说明这一问题．

大家知道，自由离子在空间是球对称的，离子的能量与量子化轴在空间的取向无关．但是，处于晶体场中的磁性离子，其能量便随磁电子波函数相对于晶体场的取向而变化．例如处于 xy 型 d 轨道上的电子，当不考虑晶体场时，图 7.1 中 (a)，(b) 两种状态具

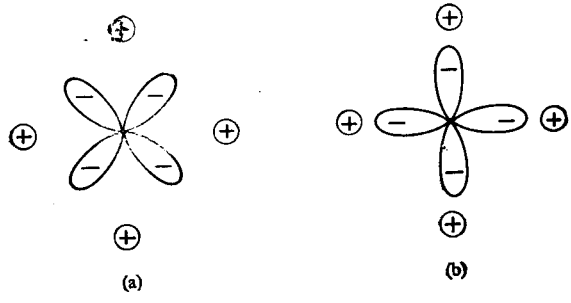


图 7.1　轨道波函数为 d_{xy} 的电子在配位场中的两种分布状态

有相同的能量，它们的区别仅在于量子化轴取向不同．但是，考虑到晶体场作用后，状态（a）的能量显然要高于状态（b）的能量．

不仅如此，正如第六章所讨论的，离子的能级受晶体场作用要发生劈裂，劈裂后的能级可用群论方法求出．图7.2给出了自由离子基态 ^2D 在立方对称晶体场和三角对称晶体场中的能级分裂．由图可见，在立方晶体场中基态 ^2D 分裂为 Γ_3 和 Γ_5 两个能级，其中 Γ_3 为轨道二重简并态，Γ_5 为轨道三重简并态，Γ_3 的能量低于 Γ_5 的能量．在三角晶体场中，基态 ^2D 分裂为 Γ_3'，Γ_3'' 和 Γ_5'，Γ_5'' 4个能级．除 Γ_5'' 是轨道二重态外，其余能级都是轨道单重态．能级分裂的结果，使 $\boldsymbol{L}$ 的空间平均值减小，这叫轨道角动量的部分"冻结"．可以证明，如果分裂后的各能级都是轨道单重态，则轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 的空间平均值为零．这叫轨道角动量的完全"冻结"．显然，与轨道单重态相对应的轨道波函数应为驻波．

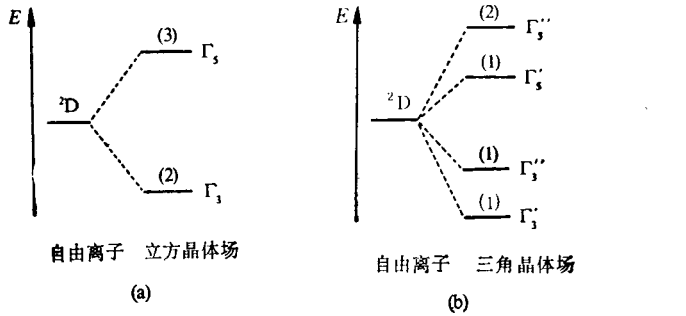


图7.2 ^2D 态在（a）立方晶体场，（b）三角晶体场中的能级分裂

现在，我们讨论自旋-轨道之间的耦合作用．这种耦合作用后面还要详细论述，这里仅仅指出，其耦合能量可写为

$$E = \lambda \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S} = \lambda \bar{L} \bar{S} \cos\theta \qquad (7.1.16)$$

其中 $\bar{L}$ 和 $\bar{S}$ 分别为轨道角动量与自旋角动量的空间平均值，θ 为两者之间的夹角．对于轨道单重态，$\bar{L} = 0$，似乎其轨道角动量与自旋角动量的耦合能量也为零．但是，正如下一节所要证明的，在考虑到高阶微扰后，修正后的轨道角动量平均值 $\bar{L}$ 并不为

零．因此，自旋-轨道耦合能量对任何能态都有影响，而这种影响的大小对于给定的离子来说显然与平均值 $\bar{L}$，$\bar{S}$ 及其夹角 θ 有关．由于电子自旋不直接受晶体场的影响，因此其平均值仅由交换作用和温度来决定，自旋的方向则取决于分子场的方向．但是轨道角动量却因受晶体场作用而“冻结”，它在各个方向上的投影值不同．好像是轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 被晶体场“锁”在某个方向，在不同的方向上具有不同的大小．当选晶轴作参考轴时，则相对于该晶轴其平均值 $\bar{L}$ 便有确定的值，这样，自旋-轨道耦合能量便依赖于夹角 θ．

计算离子的各向异性能是一个相当复杂的工作，下面分三种情况说明．

(1) 晶体场和分子场都很强，但自旋-轨道耦合较弱，其情形如图7.3(a)所示．这时离子的各向异性能 $E_i(\theta_i)$ 主要取决于自旋-轨道耦合大小，3d 离子即属于这一情况．对此，当用微扰法计算 $E_i(\theta_i)$ 时，应首先考虑晶体场的作用，然后再考虑自旋-轨道的耦合作用，得出异性的自旋哈密顿量．最后，以分子场的本征态作为零级波函数，使等效的异性自旋哈密顿量对角化．

(2) 自旋-轨道耦合较强，分子场也较强，但晶体场较弱．这种情形可用图 7.3(b)来表示．这时离子的各向异性能主要依赖于角动量 $\boldsymbol{J}$ 与晶体场的夹角，即主要依赖于晶体场大小．某些 4f 离子即属于此．在这种情况下，计算 $E_i(\theta_i)$ 时应首先考虑自旋-轨道耦合，运用 $|LSJM_J\rangle$ 表象，然后再考虑晶体场与分子场同时对角化，这时仍用分子场的本征态作为零级近似波函数．

(3) 自旋-轨道耦合与晶体场作用均很强，但分子场较弱，其情形示意于图 7.3(c)．这时离子的各向异性能 $E_i(\theta_i)$ 主要依赖于总角动量 $\boldsymbol{J}$ 与分子场之间的夹角，即主要依赖于分子场大小．有些 4f 离子即属于此．在这种情况下，计算 $E_i(\theta_i)$ 时，应首先考虑使自旋-轨道耦合与晶体场作用同时对角化，使用 $|LSJM_J\rangle$ 表象，然后以两者对角化的本征函数作零级波函数来计算分子场的能量．

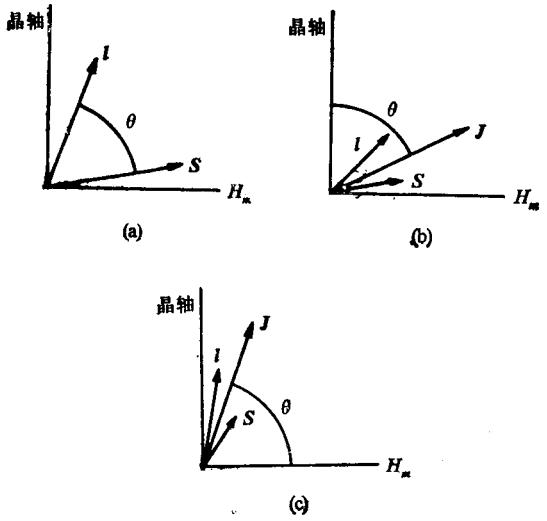


图 7.3　晶体场、分子场、L-S 耦合三种作用不同大小示意图

在下面几节中我们将对上述各种情况分别进行讨论．在此之前，我们先介绍自旋哈密顿量．

§7.2　自旋哈密顿量[14]

为了计算铁磁晶体的单离子磁晶各向异性，需要计算磁性离子在晶体场中的基态及其附近的能级，并且这一计算还应包括自旋-轨道耦合和塞曼效应．一般说来，这种计算是很复杂的，但对于我们所要计算的大多数磁性离子所处的晶体场来说，其最低晶体场态对应于轨道单重态、自旋多重态．在这种情形下，一个方便的途径是采用自旋哈密顿方法．这一方法是普赖斯（M. H. L. Pryce）[15] 首先引入的．后来，阿布拉盖姆（A. Abragam）和普赖斯[16]又作了进一步的推广，目前已得到广泛应用．本节将详细介绍这一方法．在此之前，我们需先介绍自旋-轨道耦合问题．

一、自旋-轨道耦合

按照辏力场中狄拉克方程的非相对论近似，单电子的自旋-轨道耦合能量为

$$\mathscr{H}_{L-S}=\frac{1}{2m_e^2c^2}\left[\int_0^\infty \phi^*(r)\frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial r}\phi(r)r^2dr\right]\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{7.2.1a}$$

或简写为

$$\mathscr{H}_{L-S}=\frac{1}{2m_e^2c^2}\left\langle\frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial r}\right\rangle\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}=\xi\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{7.2.1b}$$

其中 m_e 为电子质量；c 为光速；U 为电子的库仑势能，在辏力场中 U 仅为 r 的函数；$\phi(r)$ 为电子的归一化径向波函数.

对于多电子系统，则要复杂得多. 这时除了考虑每个电子的自旋-轨道耦合外，还要考虑电子之间的磁相互作用.可以证明[17]，对于N个电子所组成的原子来讲，其磁相互作用能具有如下的形式

$$\begin{aligned}\mathscr{H}_m=&\frac{ze^2}{2m_e^2c^2}\sum_i^N\frac{1}{r_i^3}\boldsymbol{L}_i\cdot\boldsymbol{S}_i-\frac{e^2}{2m_e^2c^2}\\&\cdot\sum_{i\neq j}^N\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\times\boldsymbol{p}_i\right)\cdot(\boldsymbol{S}_i+2\boldsymbol{S}_i)\\&+\frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}^N\frac{1}{r_{ij}^3}\\&\cdot\left[S_i\cdot S_i-3\frac{(\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{S}_j\cdot\boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\right]\end{aligned} \tag{7.2.2}$$

其中第一项为全部单电子在原子核的库仑势中运动所具有的自旋-轨道耦合能量之和. 由于原子核的库仑势设为辏力场势，因此可将 $\left\langle\frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial r}\right\rangle$ 改写为 $\left\langle\frac{ze^2}{r^3}\right\rangle$，并为简单起见，以下省略掉平均值符号. 上式中的第二项可分为两部分：第一部分为

$$\left[-\frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}^{N}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\times\boldsymbol{p}_i\right)\cdot\boldsymbol{S}_i\right],$$

是第 i 个电子在第 j 个电子的库仑场中运动所具有的自旋-轨道耦合能量;第二部分为

$$\left[-\frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}^{N}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\times\boldsymbol{p}_i\right)\cdot 2\,\boldsymbol{S}_i\right]$$

是第 j 个电子的自旋磁矩和第 i 个电子的轨道磁矩间的耦合能量. 式(7.2.2)中的第三项为电子自旋间磁偶极子的相互作用能.

假设我们所讨论的磁性离子仅最外层电子未达到满额. 这时,对于内部的各满壳层电子来说,由于

$$\sum_i \boldsymbol{l}_i = 0,\quad \sum_i \boldsymbol{s}_i = 0$$

故式(7.2.2)中的第一项求和、第三项求和为零. 因此,第一项和第三项由对全部电子求和改为仅对未满壳层电子求和. 但第二项则不然,虽然对于各满壳层电子之间的磁相互作用求和为零,但是对于未满壳层电子在满壳层电子库仑场中运动的自旋-轨道耦合作用求和并不为零. 可以证明,这种作用也可以等效为未满壳层电子自身的自旋-轨道耦合作用. 不过由于内层电子屏蔽核电荷,因此它实际使未满壳层电子自身的自旋-轨道耦合减弱. 我们把这一部分合并到第一项中去,于是第二项也只包含对未满壳层电子的求和. 这样,式(7.2.2)变为

$$\begin{aligned}\mathscr{H}_{\text{so}} = {}& \xi_e\sum_i{}' \boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i - \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}{}'\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\times\boldsymbol{p}_i\right)\\ &\cdot(\boldsymbol{s}_i+2\boldsymbol{s}_j) + \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}{}'\frac{1}{r_{ij}^3}\\ &\cdot\left[\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j - \frac{(\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{s}_j\cdot\boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\right]\end{aligned}\qquad (7.2.3)$$

求和号上的一撇表示只对未满壳层中的电子求和,系数ξ_e即包括式(7.2.2)中的第一项,又包括第二项中未满壳层电子在满壳层电

子库仑场中的自旋-轨道耦合作用，但是它不包括未满壳层电子在未满壳层电子库仑场中的自旋-轨道耦合作用。对于一个给定的电子组态矩阵元来说，ξ_c 为一常数。

在式(7.2.3)的计算中，我们发现第二项所包含的未满壳层电子与未满壳层电子之间的磁相互作用中有一部分也表现为有效单电子自旋-轨道耦合作用，如把这一部分写作 $\Delta\xi \sum_i{}' \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i$，则式(7.2.3)变为

$$\begin{aligned}\mathscr{H}_m = &(\xi_c - \Delta\xi)\sum_i{}' \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i - \left\{\frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}{}'\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\times \boldsymbol{p}_i\right)\right.\\ &\left.\cdot(\boldsymbol{s}_i + 2\boldsymbol{s}_j) - \Delta\xi\sum_i{}' \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i\right\}\\ &+ \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{r_{ij}^3}\left(\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j - \frac{3(\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{s}_j\cdot\boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\right)\end{aligned} \tag{7.2.4}$$

如令 $\xi_c - \Delta\xi = \xi'$，则式(7.2.4)为

$$\begin{aligned}\mathscr{H}_m = &\xi'\sum_i{}' \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i - \left\{\frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}{}'\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\times \boldsymbol{p}_i\right)\right.\\ &\left.\cdot(\boldsymbol{s}_i + 2\boldsymbol{s}_j) + (\xi' - \xi_c)\sum_i{}' \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i\right\}\\ &+ \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}{}'\frac{1}{r_{ij}^3}\\ &\cdot\left((\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_i - 3\frac{(\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{s}_j\cdot\boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\right)\end{aligned} \tag{7.2.5}$$

其中 ξ' 包括了未满壳层电子的有效“屏蔽”，系数 ξ'（也就是 $\Delta\xi$）是这样确定的：它使上式大括号中的表达式（即未满壳层电子之间的自旋-轨道相互作用）在同一组态内不包含正比于 $\sum_i \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i$ 的矩阵元。

为了计算 $\mathscr{H}_m$，把它分为两部分：

$$\mathscr{H}_m = \mathscr{H}_{\text{L-S}} + \mathscr{H}_{\text{S-S}} \tag{7.2.6}$$

其中

$$\mathscr{H}_{L-S}=\xi'\sum_i{}'\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i-\left\{\frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}{}'\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\times\boldsymbol{p}_i\right)\cdot(\boldsymbol{s}_i+2\boldsymbol{s}_j)+(\xi'-\xi_c)\sum_i{}'\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i\right\}\tag{7.2.7}$$

为自旋-轨道耦合作用.

$$\mathscr{H}_{S-S}=\frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}{}'\frac{1}{r_{ij}^3}\cdot\left(\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j-3\frac{(\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{s}_j\cdot\boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\right)\tag{7.2.8}$$

为自旋-自旋耦合作用. 对于原子序数较小的原子来说,由于 L-S 耦合及 S-S 耦合都远小于电子所受的库仑作用,因此角动量的耦合服从 L-S 耦合定则. 在这种情况下,可利用 L-S 表象,并且可以证明,如果只限于计算同一项内电子的自旋-轨道耦合作用,其能量可表示为

$$\mathscr{H}_{L-S}=\lambda\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\tag{7.2.9}$$

其中 λ 为 L-S 耦合系数,在同一项内它是一个常数. 因此只要计算该项中的一个矩阵元,便可确定 λ. 如将式(7.2.9)中的 $\boldsymbol{L},\boldsymbol{S}$ 取作以 $\hbar$ 为单位的矢量算符,则有

$$\begin{aligned}\lambda\langle LSJM|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|LSJM\rangle&=\frac{1}{2}\lambda[J(J+1)\\&\quad-L(L+1)-S(S+1)]\\&=\xi'\left\langle LSJM\left|\sum_i{}'\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i\right|LSJM\right\rangle\\&\quad-\left\langle LSJM\left|\left\{\frac{e^2}{2m_e^2c^2}\sum_{i\neq j}{}'\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\times\boldsymbol{p}_i\right)\cdot(\boldsymbol{s}_i+2\boldsymbol{s}_j)\right.\right.\right.\\&\quad\left.\left.\left.+(\xi'-\xi_c)\sum_i{}'\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i\right\}\right|LSJM\right\rangle\end{aligned}\tag{7.2.10}$$

由此可确定 λ 与 ξ' 的关系.

同理,对于自旋-自旋耦合,在同一项内也可等效为

$$\mathscr{H}_{s-s}=\rho\left[(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S})^2+\frac{1}{2}(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S})\right.$$

$$\left.-\frac{1}{3}L(L+1)S(S+1)\right] \qquad (7.2.11)$$

在一般情况下，λ 的数量级为 $10^2\mathrm{cm}^{-1}$，ρ 的数量级为 $10^0\mathrm{cm}^{-1}$。因此在计算中可略去自旋-自旋相互作用。康登（E.U.Condon）和肖特利（G. H. Shortley）[18] 曾讨论过过渡金属未满壳层电子的自旋-轨道耦合常数 λ，布卢姆（M. Blume）等人[19,20,21] 对多电子原子的自旋-轨道相互作用进行了详细计算。读者可参考他们的著作和文章。

需要指出的是，对于多电子系统，在写自旋-轨道相互作用时，通常略去式(7.2.7)中的第二项，一般只写为

$$\mathscr{H}_{L-S}=\xi\sum_i{}'\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i \qquad (7.2.12)$$

或略去一撇写为

$$\mathscr{H}_{L-S}=\xi\sum_i\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i \qquad (7.2.13)$$

二、自旋哈密顿量

换用原子单位制。当外磁场为零时，原子中 N 电子系统在晶体场中的哈密顿量可表示为

$$\mathscr{H}=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{Z^*}{r_i}\right]+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{r_{ij}}$$

$$-\sum_{i=1}^{N}V(\boldsymbol{r}_i)+\sum_{i=1}^{N}\mathscr{H}_{L-S}(i) \qquad (7.2.14)$$

将上式的前三项取作未微扰哈密顿量，记为 $\mathscr{H}_0$；最后一项取作微扰哈密顿量，记为 $\mathscr{H}_1$。并且我们只在如下两种情况下计算上式中的微扰：

（1）自由离子基态的轨道角动量量子数 $L=0$，即处于 S 态；

(2) 当不考虑 $\mathscr{H}_{L-S}$ 时，基态的 $L \neq 0$，但经晶体场分裂后的基态是轨道单重态.例如，尖晶石型铁氧体中位于八面体间隙的 Fe^{2+}，它受到最近邻离子产生的较强（$\sim 10^4 cm^{-1}$）立方晶体场作用及次近邻离子产生的较弱（$\sim 10^3 cm^{-1}$）三角晶体场作用，于是自由 Fe^{2+}的 ^5D 态便先在立方晶体场作用下分裂为 $d\varepsilon$（三重）与 $d\gamma$（二重）两个能级，接着基态 $d\varepsilon$ 又在三角晶体场作用下分裂为单重态和二重态两个能级. 这样，分裂后的基态为轨道单重态，如图 7.4 所示.

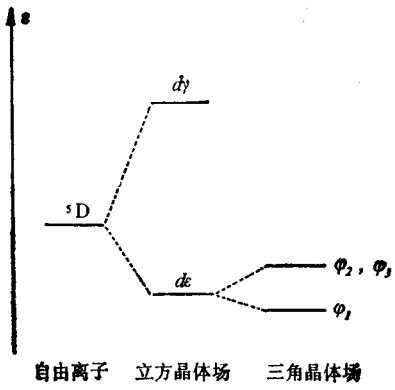


图 7.4 尖晶石型铁氧体中位于八面体间隙的 Fe^{2+} 的能级分裂

可将情况(1)看作情况(2)的特例. 对于情况(2)来说，它有如下两个特点.

(i) 基态 $L \neq 0$，但算符 L_x, L_y, L_z 的平均值等于零. 这叫轨道角动量的"冻结". 关于这一点可证明如下：

设 φ 为 $\mathscr{H}_0$ 的本征函数，则应有

$$\mathscr{H}_0\varphi = E\varphi$$

显然，

$$\mathscr{H}^*\varphi^* = E\varphi^*$$

由于 $\mathscr{H}_0$ 为实函数，故有

$$\mathscr{H}_0\varphi^* = E\varphi^*$$

可见，φ^* 也是 $\mathscr{H}_0$ 的本征函数．由于基态为轨道单重态，所以本征函数只有一个，即有

$$\varphi = \varphi^*$$

φ 为实函数，而算符 $L_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$，故其期待值只能为零(因为期待值只能取实数)

(ii) 在一级近似下，$\mathscr{H}_{L-S}$ 不会引起基态的进一步分裂．关于这一点可以证明如下：

基态是轨道单重态，但一般是自旋多重态． 如将基态波函数以 $|0\rangle|S_z\rangle$ 表示，由于在同一项内

$$\sum_i \mathscr{H}_{L-S}(i) = \lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$$

故有

$$\begin{aligned}\langle S_z'|\langle 0|\lambda\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|0\rangle|S_z\rangle &= \lambda\langle 0|L_x|0\rangle\langle S_z'|S_x|S_z\rangle \\ &+ \lambda\langle 0|L_y|0\rangle\langle S_z'|S_y|S_z\rangle \\ &+ \lambda\langle 0|L_z|0\rangle\langle S_z'|S_z|S_z\rangle = 0\end{aligned}$$

因此，欲计算 $\mathscr{H}_{L-S}$ 引起的基态分裂，必须考虑激发态的影响．也就是说，要考虑自旋-轨道耦合与晶体场作用的联合效应．

为了对情况(1)、情况(2)作微扰计算，我们最好应用布里渊-维格纳 (B-W) 微扰论[22]．下面简单介绍这一方法．

设未微扰哈密顿量 $\mathscr{H}_0$ 满足如下的本征方程

$$\mathscr{H}_0\varphi_n = \varepsilon_n^{(0)}\varphi_n \tag{7.2.15}$$

其中 $\varepsilon_n^{(0)}$ 为本征能量，φ_n 为本征波函数．假定基态是简并的，基态波函数的脚标以拉丁字母 $i,k,l,\cdots$ 表示；激发态波函数的脚标以希腊字母 $\mu,\nu,\rho,\cdots$ 表示．设 $\mathscr{H}_1$ 为微扰哈密顿量，待解的薛定谔方程为[23]

$$(\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1)\psi = \varepsilon\psi \tag{7.2.16}$$

显然，波函数 ψ 可按完全集合 φ_n 展开

$$\psi = \sum_i a_i\varphi_i + \sum_\mu a_\mu\varphi_\mu \tag{7.2.17}$$

于是式(7.2.16)可以写为

$$(\mathscr{H}_0-\varepsilon)\sum_j a_j\varphi_j + (\mathscr{H}_0-\varepsilon)\sum_\mu a_\mu\varphi_\mu = -\mathscr{H}_1\psi \tag{7.2.18}$$

将上式两边左乘以 φ_ν^* 并进行积分，由 φ_ν 与 φ_j 的正交关系可得

$$a_\nu = \frac{\langle\nu|\mathscr{H}_1|\psi\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu^{(0)}} \tag{7.2.19}$$

其中

$$\langle\nu|\mathscr{H}_1|\psi\rangle = \int\varphi_\nu^*\mathscr{H}_1\psi d\boldsymbol{r}$$

将式(7.2.17)代入式(7.2.19)，积分后得到

$$a_\nu = \sum_j\frac{\langle\nu|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu^{(0)}}a_j + \sum_\rho\frac{\langle\nu|\mathscr{H}_1|\rho\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu^{(0)}}a_\rho \tag{7.2.20}$$

由于

$$a_\rho = \frac{\langle\rho|\mathscr{H}_1|\psi\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\rho^{(0)}} \tag{7.2.21}$$

于是可得

$$a_\nu = \sum_j\frac{\langle\nu|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu^{(0)}}a_j + \sum_\rho\frac{\langle\nu|\mathscr{H}_1|\rho\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu^{(0)}}\cdot\frac{\langle\rho|\mathscr{H}_1|\psi\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\rho^{(0)}} \tag{7.2.22}$$

再把式(7.2.17)代入式(7.2.22)，得

$$a_\nu = \sum_j\frac{\langle\nu|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu^{(0)}}a_j + \sum_\rho\frac{\langle\nu|\mathscr{H}_1|\rho\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu^{(0)}}\cdot\left[\sum_j\frac{\langle\rho|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\rho^{(0)}}a_j + \sum_\mu\frac{\langle\rho|\mathscr{H}_1|\mu\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\rho^{(0)}}a_\mu\right]$$

$$= \sum_j\left[\frac{\langle\nu|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu^{(0)}} + \sum_\rho\frac{\langle\nu|\mathscr{H}_1|\rho\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu^{(0)}}\right.$$

$$\cdot \frac{\langle \rho|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\rho^{(0)}}\Big] a_j + \sum_\rho \frac{\langle v|\mathscr{H}_1|\rho\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_v^{(0)}}$$

$$\cdot\Big(\sum_\mu \frac{\langle \rho|\mathscr{H}_1|\mu\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\rho^{(0)}} a_\mu\Big) \tag{7.2.23}$$

把 $a_\mu = \dfrac{\langle \mu|\mathscr{H}_1|\phi\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$ 代入上式，反复迭代，最后得到

$$a_v = \sum_j \Big[\frac{\langle v|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_v^{(0)}} + \sum_\rho \frac{\langle v|\mathscr{H}_1|\rho\rangle\langle \rho|\mathscr{H}_1|j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_v^{(0)})(\varepsilon-\varepsilon_\rho^{(0)})}$$

$$+ \sum_\rho \sum_\mu \frac{\langle v|\mathscr{H}_1|\rho\rangle\langle \rho|\mathscr{H}_1|\mu\rangle\langle \mu|\mathscr{H}_1|j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_v^{(0)})(\varepsilon-\varepsilon_\rho^{(0)})(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)})} + \cdots\Big] a_j \tag{7.2.24}$$

于是式(7.2.17)变为

$$\phi = \sum_j a_j \Big[\varphi_j + \sum_\mu \varphi_\mu \frac{\langle \mu|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}} + \sum_\mu \sum_v \varphi_\mu$$

$$\cdot \frac{\langle \mu|\mathscr{H}_1|v\rangle\langle v|\mathscr{H}_1|j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)})(\varepsilon-\varepsilon_v^{(0)})} + \cdots\Big] \tag{7.2.25}$$

用 φ_l^* 左乘以式(7.2.18)两边并进行积分，得

$$\sum_j (\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon)\delta_{lj} a_j = -\langle l|\mathscr{H}_1|\phi\rangle \tag{7.2.26}$$

把式(7.2.25)代入上式，经整理后得

$$\sum_j [\langle l|\mathscr{H}_{\text{eff}}|j\rangle - \varepsilon\delta_{lj}] a_j = 0 \tag{7.2.27}$$

其中

$$\langle l|\mathscr{H}_{\text{eff}}|j\rangle = \varepsilon_j^{(0)}\delta_{lj} + \langle l|\mathscr{H}_1|j\rangle$$

$$+ \sum_\mu \frac{\langle l|\mathscr{H}_1|\mu\rangle\langle \mu|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$+ \sum_\mu \sum_v \frac{\langle l|\mathscr{H}_1|\mu\rangle\langle \mu|\mathscr{H}_1|v\rangle\langle v|\mathscr{H}_1|j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)})(\varepsilon-\varepsilon_v^{(0)})} + \cdots \tag{7.2.28}$$

在此，我们通过将激发态 $\mu, \nu, \rho, \cdots$ 的影响投影于子集合 $j, k, l, \cdots$ 得到仅包含基态系数 $a_j, a_k, a_l, \cdots$ 的久期方程. 计算是严格的，剩下的问题仅仅在于 $\mathscr{H}_{\text{eff}}$ 的分母中包含未知量 ε. 由于 $\mathscr{H}_1$ 远小于 $\mathscr{H}_0$，所以只要基态 $(j,k,l,\cdots)$ 与激发态 $(\mu,\nu,\rho,\cdots)$ 间的能量间隔足够大，便可以用基态的本征能量 $\varepsilon_j^{(0)}$ 来代替 ε. 于是由式(7.2.27)及式(7.2.28)可求出微扰能量[24]. 如在式(7.2.28)的计算中，保留到第二项为止，式(7.2.27)就是准确到一级近似的久期方程；如果保留到第三项，式(7.2.27)就是准确到二级近似的久期方程，余类推.

现在将 B-W 微扰论用于计算前面我们所提出的问题. 即，未微扰哈密顿量为

$$\mathscr{H}_0 = \sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z^*}{r_i}\right] + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N} V(r_i) \tag{7.2.29}$$

其基态为轨道单重态；微扰哈密顿量为

$$\mathscr{H}_1 = \sum_i \mathscr{H}_{\text{L-S}}(i) = \lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{7.2.30}$$

已经证明，一级近似 $\langle 0|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|0\rangle = 0$.

现在计算二级近似，取式(7.2.28)中的前三项，在令基态能量为零的情况下，有

$$\langle l|\mathscr{H}_{\text{eff}}|j\rangle = \sum_{\mu}\frac{\langle l|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|\mu\rangle\langle\mu|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|j\rangle}{\varepsilon - \varepsilon_\mu^{(0)}} \tag{7.2.31}$$

这里，基态 $j,k,l,\cdots$ 均为轨道单重态，它们的区别仅在于自旋不同，我们分别以 $|0\rangle|S_i\rangle$，$|0\rangle|S_k\rangle$，$|0\rangle|S_l\rangle$，$\cdots$ 表示；而将激发态 $\mu,\nu,\rho,\cdots$ 分别以 $|\mu\rangle|S_m\rangle$，$|\nu\rangle|S_n\rangle$，$|\rho\rangle|S_p\rangle$，$\cdots$ 表示. 这样，式(7.2.31)中的求和可改为对轨道、自旋分别求和，于是二级近似能量应有如下的形式

$$\langle l|\mathscr{H}_{\text{eff}}|j\rangle = \sum_{\mu}\sum_{m}$$

$$\left[\frac{\langle S_l|\langle 0|\lambda L_x S_x|\mu\rangle|S_m\rangle\langle S_m|\langle\mu|\lambda L_x S_x|0\rangle S_j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)})}\right.$$
$$+\frac{\langle S_l|\langle 0|\lambda L_y S_y|\mu\rangle|S_m\rangle\langle S_m|\langle\mu|\lambda L_x S_x|0\rangle|S_j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)})}$$
$$+\frac{\langle S_l|\langle 0|\lambda L_x S_x|\mu\rangle|S_m\rangle\langle S_m|\langle\mu|\lambda L_x S_x|0\rangle|S_j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)})}$$
$$\left.+\frac{\langle S_l|\langle 0|\lambda L_x S_x|\mu\rangle|S_m\rangle\langle S_m|\langle\mu|\lambda L_y S_y|0\rangle|S_j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)})}+\cdots\right] \tag{7.2.32}$$

共 9 项. 下面仅取出其中第一项作计算. 对于完备集,

$$\sum_m |S_m\rangle\langle S_m| = 1,$$

于是有

$$\sum_\mu\sum_m\frac{\langle S_l|\langle 0|\lambda L_x S_x|\mu\rangle|S_m\rangle\langle S_m|\langle\mu|\lambda L_x S_x|0\rangle|S_j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$=\sum_\mu\sum_m\frac{\langle S_l|S_x|S_m\rangle\langle S_m|S_x|S_j\rangle\langle 0|\lambda L_x|\mu\rangle\langle\mu|\lambda L_x|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$=\sum_\mu\frac{\langle S_l|S_x S_x|S_j\rangle\langle 0|\lambda L_x|\mu\rangle\langle\mu|\lambda L_x|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$=\langle S_l|S_x^2|S_j\rangle D_{xx} \tag{7.2.33}$$

其中

$$D_{xx}=\sum_\mu\frac{\langle 0|\lambda L_x|\mu\rangle\langle\mu|\lambda L_x|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}} \tag{7.2.34}$$

对于式 (7.2.32) 中的其他各项可作类似的计算. 最后可将 $\mathscr{H}_{\text{eff}}$ 写成(按习惯把 $\mathscr{H}_{\text{eff}}$ 记为 $\mathscr{H}_{\text{S}}$)

$$\mathscr{H}_{\text{S}}=D_{xx}S_x^2+D_{xy}S_xS_y+D_{xz}S_xS_z+D_{yx}S_yS_x+D_{yy}S_y^2$$
$$+D_{yz}S_yS_z+D_{zx}S_zS_x+D_{xy}S_xS_y+D_{zz}S_z^2$$
$$=\boldsymbol{S}\cdot\mathbf{D}\cdot\boldsymbol{S} \tag{7.2.35}$$

其中

$$\langle l|\mathscr{H}_{\text{S}}|j\rangle=\langle l|\mathscr{H}_{\text{eff}}|j\rangle=D_{xx}\langle S_l|S_x^2|S_j\rangle$$

$$+ D_{xy}\langle S_i|S_xS_y|S_j\rangle + \cdots + D_{zz}\langle S_i|S_z^2|S_j\rangle \quad (7.2.36)$$

上式中的 $\mathscr{H}_s$ 叫做自旋哈密顿量，这是因为在 $\mathscr{H}_s$ 的表达式中只明显地出现自旋算符，而轨道算符被包含在系数 $\mathbf{D}$ 之中．从上面的计算过程可以看出，微扰哈密顿量 $\mathscr{H}_1 = \lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 实际上是通过激发态使基态发生能级分裂．但是写成自旋哈密顿量后，在形式上可以看作微扰哈密顿量（$\mathscr{H}_s$）在一级近似下使基态发生分裂．系数 $\mathbf{D}$ 为一张量，叫零场(未加磁场)劈裂常数，既可利用式(7.2.34)将它算出，也可从实验上对它进行测定．

三、自旋哈密顿量在晶体对称性下的化简

在这一部分，我们首先证明零场劈裂常数 $\mathbf{D}$ 是一个张量，接着讨论这一张量在晶体对称性下的化简，最后给出在四角对称、三角对称、单轴对称、立方对称等晶体中张量 $\mathbf{D}$ 的简化形式．

为方便起见，利用爱因斯坦的求和惯例把式(7.2.35)改写成如下的形式

$$\mathscr{H}_s = D_{ij}S_iS_j \quad (7.2.37)$$

其中 $i,j = x,y,z$；并将同一项中同一脚标出现两次理解为对该脚标的求和．

现在证明 $\mathbf{D}$ 为一张量．由于 $\mathscr{H}_s$ 是能量算符，显然对于坐标系转动应保持不变．但自旋 $\boldsymbol{S}$ 为一矢量，当坐标系转动时，其分量应发生变化．在新坐标系中，$\boldsymbol{S}$ 的 3 个分量 S_i' 可依下式求出

$$S_i' = l_{ip}S_p \quad (7.2.38)$$

其中 S_p 为自旋 $\boldsymbol{S}$ 在旧坐标系中的 3 个分量；l_{i1}, l_{i2}, l_{i3} 分别为新坐标系的 x_i' 轴与旧坐标系的 x_1, x_2, x_3 轴之间的方向余弦．与式(7.2.38)相应的逆变换为

$$S_p = l_{pi}S_i' \quad (7.2.39)$$

在坐标系转动后，自旋哈密顿量 $\mathscr{H}_s$ 成为

$$\mathscr{H}_s = D_{ij}S_iS_j = S_p'l_{pi}D_{ij}l_{iq}S_q' = l_{pi}D_{ij}l_{iq}S_p'S_q' \quad (7.2.40)$$

但是，$\mathscr{H}_s$ 又可写为

$$\mathscr{H}_S = D'_{pq}S'_pS'_q \tag{7.2.41}$$

将式(7.2.40)与式(7.2.41)相比较，可知

$$D'_{pq} = l_{pi}D_{ij}l_{iq} \tag{7.2.42}$$

根据张量定义，上式中的 D_{ij} 应为二阶张量。由式(7.2.34)及时间反演对称还可进一步证明，**D** 为对称张量，即

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{12} & D_{22} & D_{23} \\ D_{13} & D_{23} & D_{33} \end{bmatrix} \tag{7.2.43}$$

考虑到晶体对称性后，可将 **D** 进一步化简，它的一部分矩阵元可望变为零；另外某些矩阵元也可能存在线性关系。因此，独立的矩阵元往往为数不多。下面仅就几种常见的对称形式将 **D** 加以化简。

(1) 四角对称

在这种对称晶体中，z 轴为四次对称轴。如将坐标系绕 z 轴转 90°，容易得出变换矩阵为

$$[l_{ip}] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{7.2.44}$$

把上式代入 $D'_{ij} = l_{ip}D_{pq}l_{qj}$，并考虑到 **D** 在式(7.2.43)中的对称形式，不难得到

$$\mathbf{D}' = \begin{bmatrix} D_{22} & -D_{12} & D_{23} \\ -D_{12} & D_{11} & -D_{13} \\ D_{23} & -D_{13} & D_{33} \end{bmatrix} \tag{7.2.45}$$

因为绕 z 轴转 90°属于对称操作，所以应有 $\mathbf{D}' = \mathbf{D}$，于是

$$\begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{12} & D_{22} & D_{23} \\ D_{13} & D_{23} & D_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{22} & -D_{12} & D_{23} \\ -D_{12} & D_{11} & -D_{13} \\ D_{23} & -D_{13} & D_{33} \end{bmatrix} \tag{7.2.46}$$

由此可知，$D_{11} = D_{22}, D_{12} = 0, D_{13} = 0, D_{23} = 0$，所以张量 **D** 可简化为

$$\mathbf{D}=\begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{bmatrix} \tag{7.2.47}$$

(2) 三角对称

在这类晶体中，z 轴为三次对称轴。把坐标系绕 z 轴旋转 120°，得变换矩阵

$$[l_{ip}]=\begin{bmatrix} -\cos 60^\circ & \cos 30^\circ & 0 \\ -\cos 30^\circ & -\sin 30^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{7.2.48}$$

把上式代入 $D'_{ij}=l_{ip}D_{pq}l_{qj}$，得到

$$\mathbf{D}'=\begin{bmatrix} -\frac{1}{4}D_{11}-\frac{\sqrt{3}}{2}D_{12}+\frac{3}{4}D_{22} & \frac{\sqrt{3}}{4}D_{11}-\frac{1}{2}D_{12}-\frac{\sqrt{3}}{4}D_{22} & -\frac{1}{2}D_{13}+\frac{\sqrt{3}}{2}D_{23} \\ \frac{\sqrt{3}}{4}D_{11}-\frac{1}{2}D_{12}-\frac{\sqrt{3}}{4}D_{22} & \frac{3}{4}D_{11}+\frac{\sqrt{3}}{2}D_{12}+\frac{1}{4}D_{22} & -\frac{\sqrt{3}}{2}D_{13}-\frac{1}{2}D_{23} \\ -\frac{1}{2}D_{13}+\frac{\sqrt{3}}{2}D_{23} & -\frac{\sqrt{3}}{2}D_{13}-\frac{1}{2}D_{23} & D_{33} \end{bmatrix} \tag{7.2.49}$$

由于 $\mathbf{D}=\mathbf{D}'$，因而有

$$D_{11}=-\frac{1}{4}D_{11}-\frac{\sqrt{3}}{2}D_{12}+\frac{3}{4}D_{22}$$

$$D_{12}=\frac{\sqrt{3}}{4}D_{11}-\frac{1}{2}D_{12}-\frac{\sqrt{3}}{4}D_{22}$$

$$D_{13}=-\frac{1}{2}D_{13}+\frac{\sqrt{3}}{2}D_{23}$$

$$D_{22}=\frac{3}{4}D_{11}+\frac{\sqrt{3}}{2}D_{12}+\frac{1}{4}D_{22}$$

$$D_{23}=-\frac{\sqrt{3}}{2}D_{13}-\frac{1}{2}D_{23}$$

解上面的线性关系，得 $D_{11}=D_{22}$，$D_{12}=0$，$D_{13}=0$，$D_{23}=0$，于是张量 $\mathbf{D}$ 简化为

$$\mathbf{D}=\begin{bmatrix}D_{11} & 0 & 0\\ 0 & D_{11} & 0\\ 0 & 0 & D_{33}\end{bmatrix} \tag{7.2.50}$$

(3) 单轴对称

在这类晶体中，绕 z 轴转任意角度均为对称操作，显然它包括绕 z 轴转 120° 与 90°，因此矩阵 $\mathbf{D}$ 必可简化为式(7.2.47)或式(7.2.50)。进一步计算表明，绕 z 轴旋转其他角度并不能使矩阵 $\mathbf{D}$ 得到进一步简化，故有

$$\mathbf{D}=\begin{bmatrix}D_{11} & 0 & 0\\ 0 & D_{11} & 0\\ 0 & 0 & D_{33}\end{bmatrix} \tag{7.2.51}$$

(4) 立方对称

立方对称的情况比较复杂，二级近似、三级近似都不能使其基态发生分裂。因此需要计算四级近似。

先计算二级近似，因为 z 轴为四次对称轴，由上面的讨论可知，矩阵 $\mathbf{D}$ 可简化为

$$\mathbf{D}=\begin{bmatrix}D_{11} & 0 & 0\\ 0 & D_{11} & 0\\ 0 & 0 & D_{33}\end{bmatrix} \tag{7.2.52}$$

因〈111〉轴为三次对称轴，使坐标系绕〈111〉轴逆时针转 120°，这时变换矩阵为

$$[l_{ip}] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{7.2.53}$$

把上式代入 $D'_{ij} = l_{ip}D_{pq}l_{qj}$，得

$$\mathbf{D}' = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{33} & 0 \\ 0 & 0 & D_{11} \end{bmatrix} \tag{7.2.54}$$

由于 $\mathbf{D} = \mathbf{D}'$，因而有 $D_{11} = D_{33}$，所以

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{11} \end{bmatrix} \tag{7.2.55}$$

由式(7.2.35)可得

$$\mathscr{H}_S = \mathbf{D}(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) = \mathbf{D}S(S+1) \tag{7.2.56}$$

可见，自旋哈密顿量 $\mathscr{H}_S$ 为一常量，因而不会使基态发生分裂。

再计算三级近似。由式(7.2.28)得三级近似微扰为

$$\lambda^3 \sum_{\mu'} \sum_{\mu''} \frac{\langle l|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|\mu'\rangle\langle\mu'|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|\mu''\rangle\langle\mu''|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|j\rangle}{(\varepsilon - \varepsilon_{\mu'}^{(0)})(\varepsilon - \varepsilon_{\mu''}^{(0)})}$$

相应的自旋哈密顿量可写为

$$\mathscr{H}_S = D_{ijl}S_iS_jS_l \tag{7.2.57}$$

其中

$$D_{ijl} = \lambda^3 \frac{\langle 0|L_i|\mu'\rangle\langle\mu'|L_j|\mu''\rangle\langle\mu''|L_l|j\rangle}{(\varepsilon - \varepsilon_{\mu'}^{(0)})(\varepsilon - \varepsilon_{\mu''}^{(0)})} \tag{7.2.58}$$

为三维空间的三阶张量，可记为

$$\mathbf{D}=\begin{bmatrix} D_{111} & D_{211} & D_{311} \\ D_{112} & D_{212} & D_{312} \\ D_{113} & D_{213} & D_{313} \\ D_{121} & D_{221} & D_{321} \\ D_{122} & D_{222} & D_{322} \\ D_{123} & D_{223} & D_{323} \\ D_{131} & D_{231} & D_{331} \\ D_{132} & D_{232} & D_{332} \\ D_{133} & D_{233} & D_{333} \end{bmatrix} \tag{7.2.59}$$

它在空间的变换关系为

$$D'_{ijl}=\sum_{pqR} l_{ip}l_{jq}l_{lR}D_{pqR} \tag{7.2.60}$$

将坐标系绕 z 轴转 90°，由上面的变换关系得

$$\mathbf{D}'=\begin{bmatrix} D_{222} & -D_{122} & D_{322} \\ -D_{221} & D_{121} & -D_{321} \\ D_{223} & -D_{123} & D_{323} \\ -D_{212} & D_{112} & -D_{312} \\ D_{211} & -D_{111} & D_{311} \\ -D_{213} & D_{113} & -D_{313} \\ D_{232} & -D_{132} & D_{332} \\ -D_{231} & D_{131} & -D_{331} \\ D_{233} & -D_{133} & D_{333} \end{bmatrix} \tag{7.2.61}$$

同样地，将坐标系绕〈111〉轴旋转 120°，可得

$$\mathbf{D}''=\begin{bmatrix} D_{222} & D_{322} & D_{122} \\ D_{223} & D_{323} & D_{123} \\ D_{221} & D_{321} & D_{121} \\ D_{232} & D_{332} & D_{132} \\ D_{233} & D_{333} & D_{133} \\ D_{231} & D_{331} & D_{131} \\ D_{212} & D_{312} & D_{112} \\ D_{213} & D_{313} & D_{113} \\ D_{211} & D_{311} & D_{111} \end{bmatrix} \tag{7.2.62}$$

需要注意的是，矩阵 $\mathbf{D}$ 的 27 个矩阵元并非全部独立. 由于

$$S_x=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix},S_y=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}0&-i\\i&0\end{bmatrix},\ S_z=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$$

可以证明，$S_iS_j=-S_jS_i$，这里 $i,j=x,y,z$. 因此，由有效哈密顿量 $\mathscr{H}_s=D_{ijl}S_iS_jS_l$ 可以得到

$$D_{ijl}=\frac{S_jS_i}{S_iS_j}D_{jil}=\begin{cases}D_{jil}, & \text{当 } j=i\\ -D_{jil}, & \text{当 } j\neq i\end{cases} \tag{7.2.63}$$

故而在 $\mathbf{D}$ 的 27 个矩阵元中实际上只有 10 个是独立的. 如我们把这10个独立变量选为 $D_{111},D_{112},D_{113},D_{122},D_{123},\ D_{133},\ D_{222},\ D_{223},\ D_{233},D_{333}$，则应有

$$D_{112}=-D_{121}=D_{211},\ D_{113}=-D_{131}=D_{311}$$
$$D_{122}=-D_{212}=D_{221},$$
$$D_{123}=-D_{132}=D_{312}=-D_{321}=-D_{213}=D_{231}$$
$$D_{133}=-D_{313}=D_{331},\ D_{223}=-D_{232}=D_{322}$$
$$D_{233}=-D_{323}=D_{332}$$

再利用 $\mathbf{D}=\mathbf{D}'=\mathbf{D}''$ 得

$$D_{111}=D_{222}=D_{333}=-D_{111}=0$$
$$D_{112}=-D_{122}=D_{223}=D_{113}=D_{122}=0$$
$$D_{123}=-D_{123}=0$$
$$D_{133}=D_{233}=-D_{133}=0$$

可见，矩阵 $\mathbf{D}$ 为一零矩阵. 故三级近似为零.

下面计算四级微扰近似. 由式(7.2.28)知，$\mathscr{H}_1$ 的四级微扰修正项为

$$\lambda^4\sum_{\mu'\mu''\mu'''}\{\langle l|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|\mu'\rangle\langle\mu'|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|\mu''\rangle\langle\mu''|\boldsymbol{L}$$
$$\cdot\boldsymbol{S}|\mu'''\rangle\langle\mu'''|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|j\rangle$$
$$\div[(\varepsilon-\varepsilon_{\mu'}^{(0)})(\varepsilon-\varepsilon_{\mu''}^{(0)})(\varepsilon-\varepsilon_{\mu'''}^{(0)})]\}$$

与之对应的自旋哈密顿量可写成

$$\mathscr{H}_s=D_{ijlm}S_iS_jS_lS_m. \tag{7.2.64}$$

其中

$$D_{ijlm} = \sum_{\mu'\mu''\mu'''} \lambda^4 \{\langle 0|L_i|\mu'\rangle\langle\mu'|L_j|\mu''\rangle \cdot \langle\mu''|L_l|\mu'''\rangle\langle\mu'''|L_m|0\rangle \div [(\varepsilon - \varepsilon^{(0)}_{\mu'})(\varepsilon - \varepsilon^{(0)}_{\mu''})(\varepsilon - \varepsilon^{(0)}_{\mu'''})]\} \tag{7.2.65}$$

为四阶张量，其分量形式为

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix}
D_{1111} & D_{1211} & D_{1311} & D_{2111} & D_{2211} & D_{2311} & D_{3111} & D_{3211} & D_{3311} \\
D_{1112} & D_{1212} & D_{1312} & D_{2112} & D_{2212} & D_{2312} & D_{3112} & D_{3212} & D_{3312} \\
D_{1113} & D_{1213} & D_{1313} & D_{2113} & D_{2213} & D_{2313} & D_{3113} & D_{3213} & D_{3313} \\
D_{1121} & D_{1221} & D_{1321} & D_{2121} & D_{2221} & D_{2321} & D_{3121} & D_{3221} & D_{3321} \\
D_{1122} & D_{1222} & D_{1322} & D_{2122} & D_{2222} & D_{2322} & D_{3122} & D_{3222} & D_{3322} \\
D_{1123} & D_{1223} & D_{1323} & D_{2123} & D_{2223} & D_{2323} & D_{3123} & D_{3223} & D_{3323} \\
D_{1131} & D_{1231} & D_{1331} & D_{2131} & D_{2231} & D_{2331} & D_{3131} & D_{3231} & D_{3331} \\
D_{1132} & D_{1232} & D_{1332} & D_{2132} & D_{2232} & D_{2332} & D_{3132} & D_{3232} & D_{3332} \\
D_{1133} & D_{1233} & D_{1333} & D_{2133} & D_{2233} & D_{2333} & D_{3133} & D_{3233} & D_{3333}
\end{bmatrix} \tag{7.2.66}$$

它在三维空间的变换关系为

$$D'_{ijlm} = \sum_{pqRS} l_{ip} l_{jq} l_{lR} l_{mS} D_{pqRS} \tag{7.2.67}$$

其中 $i,j,l,m = 1,2,3$(即 x',y',z')；$p,q,R,S = 1,2,3$(即 x,y,z)．将上式展开可得

$$\begin{aligned}
D'_{ijlm} &= \sum_{pqRS} l_{ip} l_{jq} l_{lR} l_{mS} D_{pqRS} \\
&= \sum_{pqR} l_{ip} l_{jq} l_{lR} (l_{m1} D_{pqR1} + l_{m2} D_{pqR2} + l_{m3} D_{pqR3}) \\
&= l_{i1}\{l_{j1}[l_{l1}(l_{m1}D_{1111} + l_{m2}D_{1112} + l_{m3}D_{1113} \\
&\quad + l_{l2}(l_{m1}D_{1121} + l_{m2}D_{1122} + l_{m3}D_{1123}) \\
&\quad + l_{l3}(l_{m1}D_{1131} + l_{m2}D_{1132} + l_{m3}D_{1133})] \\
&\quad + l_{j2}[l_{l1}(l_{m1}D_{1211} + l_{m2}D_{1212} + l_{m3}D_{1213}) \\
&\quad + l_{l2}(l_{m1}D_{1221} + l_{m2}D_{1222} + l_{m3}D_{1223}) \\
&\quad + l_{l3}(l_{m1}D_{1231} + l_{m2}D_{1232} + l_{m3}D_{1233})]
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+ l_{j3}[l_{l1}(l_{m1}D_{1311} + l_{m2}D_{1312} + l_{m3}D_{1313} + l_{l2}(l_{m1}D_{1321}\\
&+ l_{m2}D_{1322} + l_{m3}D_{1323}) + l_{l3}(l_{m1}D_{1331} + l_{m2}D_{1332}\\
&+ l_{m3}D_{1333})]\} + l_{i2}\{l_{j1}[l_{l1}(l_{m1}D_{2111} + l_{m2}D_{2112}\\
&+ l_{m3}D_{2113}) + l_{l2}(l_{m1}D_{2121} + l_{m2}D_{2122} + l_{m3}D_{2123})\\
&+ l_{l3}(l_{m1}D_{2131} + l_{m2}D_{2132} + l_{m3}D_{2133})] + l_{j2}[l_{l1}(l_{m1}D_{2211}\\
&+ l_{m2}D_{2212} + l_{m3}D_{2213}) + l_{l2}(l_{m1}D_{2221} + l_{m2}D_{2222}\\
&+ l_{m3}D_{2223}) + l_{l3}(l_{m1}D_{2231} + l_{m2}D_{2232} + l_{m3}D_{2233})]\\
&+ l_{j3}[l_{l1}(l_{m1}D_{2311} + l_{m2}D_{2312} + l_{m3}D_{2313})\\
&+ l_{l2}(l_{m1}D_{2321} + l_{m2}D_{2322} + l_{m3}D_{2323}) + l_{l3}(l_{m1}D_{2331}\\
&+ l_{m2}D_{2332} + l_{m3}D_{2333})]\} + l_{i3}\{l_{j1}[l_{l1}(l_{m1}D_{3111}\\
&+ l_{m2}D_{3112} + l_{m3}D_{3113}) + l_{l2}(l_{m1}D_{3121} + l_{m2}D_{3122}\\
&+ l_{m3}D_{3123}) + l_{l3}(l_{m1}D_{3231} + l_{m2}D_{3232} + l_{m3}D_{3233})]\\
&+ l_{j2}[l_{l1}(l_{m1}D_{3211} + l_{m2}D_{3212} + l_{m3}D_{3213})\\
&+ l_{l2}(l_{m1}D_{3221} + l_{m2}D_{3222} + l_{m3}D_{3223}) + l_{l3}(l_{m1}D_{3251}\\
&+ l_{m2}D_{3232} + l_{m3}D_{3233})] + l_{j3}[l_{l1}(l_{m1}D_{3311} + l_{m2}D_{3312}\\
&+ l_{m3}D_{3313}) + l_{l2}(l_{m1}D_{3321} + l_{m2}D_{3322} + l_{m3}D_{3323})\\
&+ l_{l3}(l_{m1}D_{3331} + l_{m2}D_{3332} + l_{m3}D_{3333})]\}
\end{aligned}
\tag{7.2.68}
$$

首先考虑将坐标系绕 z 轴旋转 90°，这时变换矩阵为

$$
[l_{ip}] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{7.2.69}
$$

把矩阵 $[l_{ip}]$ 的各矩阵元代入式(7.2.68)，得旋转坐标后的矩阵为

$\mathbf{D}' =$

$$
\begin{bmatrix}
D_{2222} - D_{2122} & D_{2322} - D_{1222} & D_{1122} - D_{1322} & D_{3222} - D_{3122} & D_{3322} \\
-D_{2221} & D_{2121} - D_{2321} & D_{1221} - D_{1121} & D_{1321} - D_{3221} & D_{3121} - D_{3321} \\
D_{2223} - D_{2123} & D_{2323} - D_{1223} & D_{1123} - D_{1323} & D_{3223} - D_{3123} & D_{3323} \\
-D_{2212} & D_{2112} - D_{2312} & D_{1212} - D_{1112} & D_{1312} - D_{3212} & D_{3112} - D_{3312} \\
D_{2211} - D_{2111} & D_{2311} - D_{1211} & D_{1111} - D_{1311} & D_{3211} - D_{3111} & D_{3311} \\
-D_{2213} & D_{2113} - D_{2313} & D_{1213} - D_{1113} & D_{1313} - D_{3213} & D_{3113} - D_{3313} \\
D_{2232} - D_{2132} & D_{2332} - D_{1232} & D_{1132} - D_{1332} & D_{3232} - D_{3132} & D_{3332}
\end{bmatrix}
$$

$$\begin{bmatrix} -D_{2231} & D_{2131}-D_{2331} & D_{1231}-D_{1131} & D_{1331}-D_{3231} & D_{3131}-D_{3331} \\ D_{2233}-D_{2133} & D_{2333}-D_{1233} & D_{1133}-D_{1333} & D_{3233}-D_{3133} & D_{3333} \end{bmatrix} \tag{7.2.70}$$

再考虑将坐标系绕〈111〉轴旋转 120°，这时变换矩阵为

$$[l'_{ip}] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{7.2.71}$$

将矩阵 $[l'_{ip}]$ 的各矩阵元同样代入式(7.2.68)，得旋转坐标后的矩阵为

$$\mathbf{D}'' = \begin{bmatrix} D_{2222} & D_{2322} & D_{2122} & D_{3222} & D_{3322} & D_{3122} & D_{1222} & D_{1322} & D_{1122} \\ D_{2223} & D_{2323} & D_{2123} & D_{3223} & D_{3323} & D_{3123} & D_{1223} & D_{1323} & D_{1123} \\ D_{2221} & D_{2321} & D_{2121} & D_{3221} & D_{3321} & D_{3121} & D_{1221} & D_{1321} & D_{1121} \\ D_{2232} & D_{2332} & D_{2132} & D_{3232} & D_{3332} & D_{3132} & D_{1232} & D_{1332} & D_{1132} \\ D_{2233} & D_{2333} & D_{2133} & D_{3233} & D_{3333} & D_{3133} & D_{1233} & D_{1333} & D_{1133} \\ D_{2231} & D_{2331} & D_{2131} & D_{3231} & D_{3331} & D_{3131} & D_{1231} & D_{1331} & D_{1131} \\ D_{2212} & D_{2312} & D_{2112} & D_{3212} & D_{3312} & D_{3112} & D_{1212} & D_{1312} & D_{1112} \\ D_{2213} & D_{2313} & D_{2113} & D_{3213} & D_{3313} & D_{3113} & D_{1213} & D_{1313} & D_{1113} \\ D_{2211} & D_{2311} & D_{2111} & D_{3211} & D_{3311} & D_{3111} & D_{1211} & D_{1311} & D_{1111} \end{bmatrix} \tag{7.2.72}$$

下面我们证明，式(7.2.66)中矩阵 $\mathbf{D}$ 的矩阵元并非完全独立。前面已经指出，对 $S=\frac{1}{2}$ 来说，有

$$S_iS_j = -S_jS_i \qquad (i \neq j)$$

因此，自旋哈密顿量 $\mathscr{H}_S = D_{ijlm}S_iS_jS_lS_m$ 中的系数 D_{ijlm} 有如下的性质：

凡脚标 $i,j,l,m(=1,2,3)$ 是由同样的 4 个数码排列组成者，不管这些数码的顺序如何，它们都是线性相关的。当脚码为偶次轮换时，它们彼此相等；当脚码为奇次轮换时，它们绝对值相等，但符号相反。

所以，在 D_{ijlm} 的矩阵元中，只有那些脚标数码至少有一个不同者才是互相独立的。这样的独立矩阵元共有 15 个，我们把它们

选作：

$$D_{1111}, D_{1112}, D_{1113}, D_{1122}, D_{1123}, D_{1133}, D_{1222}, D_{1223}, D_{1233}, D_{1333}$$
$$D_{2222}, D_{2223}, D_{2233}, D_{2333}, D_{3333}$$

利用 $\mathbf{D}' = \mathbf{D}$，可知这些矩阵元有如下关系：

$$D_{1111} = D_{2222},\ D_{1112} = -D_{2221},\ D_{1113} = D_{2223} = -D_{1113} = 0$$
$$D_{1122} = D_{2211},\ D_{1123} = -D_{2213} = -D_{1123} = 0$$
$$D_{1133} = D_{2233},\ D_{1222} = -D_{2111}, D_{1233} = -D_{2133}$$
$$D_{1223} = D_{2113} = -D_{1223} = 0,\ D_{1333} = D_{2333} = -D_{1333} = 0$$
$$D_{2223} = -D_{1113} = -D_{2223} = 0$$

于是，上述 15 个独立矩阵元只有 8 个非零独立量，它们是

$$D_{1111}, D_{1112}, D_{1122}, D_{1133}, D_{1222}, D_{1233}, D_{2333}, D_{3333}.$$

再利用 $\mathbf{D}'' = \mathbf{D}$，可知这 8 个非零独立矩阵元有如下的关系：

$$D_{1111} = D_{2222} = D_{3333},\ D_{1112} = D_{2223} = -D_{1333} = 0$$
$$D_{1122} = D_{2233} = D_{1133},\ D_{1222} = D_{2333} = -D_{1113} = 0$$
$$D_{1233} = D_{1123} = 0,\ D_{2333} = -D_{1113} = D_{1222} = 0$$

所以，上述 8 个独立矩阵元中实际上只有两个非零独立量，它们是

$$D_{1111} = D_{2222} = D_{3333},\ D_{1122} = D_{2233} = D_{1133}$$

利用矩阵元之间的线性相关性质，不难由上面两个非零独立元素找出矩阵 $\mathbf{D}$ 的所有非零矩阵元，这样的矩阵元共21 个，它们之间存在如下的关系：

$$D_{1111} = D_{2222} = D_{3333}$$
$$D_{1122} = D_{2211} = D_{2233} = D_{3322} = D_{1133} = D_{3311} = -D_{1212}$$
$$= -D_{2121} = -D_{2323} = -D_{3232} = -D_{1313} = -D_{3131}$$
$$= D_{1221} = D_{2112} = D_{2332} = D_{1331} = D_{3113} = D_{3223}$$

将上面的非零矩阵元代入式(7.2.64)，得

$$\mathscr{H}_S = D_{1111}S_x^4 + D_{2222}S_y^4 + D_{3333}S_z^4 + D_{1122}S_x^2S_y^2$$
$$+ D_{2233}S_y^2S_z^2 + D_{3311}S_z^2S_x^2 + D_{2211}S_y^2S_x^2 + D_{3322}S_z^2S_y^2$$
$$+ D_{1133}S_x^2S_z^2 + D_{1212}S_xS_yS_xS_y + D_{2323}S_yS_zS_yS_z$$
$$+ D_{3131}S_zS_xS_zS_x + D_{2121}S_yS_xS_yS_x + D_{3232}S_zS_yS_zS_y$$
$$+ D_{1313}S_xS_zS_xS_z + D_{1221}S_xS_y^2S_x + D_{2332}S_yS_z^2S_y$$

$$+ D_{3113}S_xS_x^2S_z + D_{2112}S_yS_x^2S_y + D_{3223}S_xS_y^2S_z + D_{1331}S_xS_z^2S_x$$
$$= D_{1111}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) + D_{1122}\{(S_x^2S_y^2 + S_y^2S_x^2 + S_z^2S_x^2$$
$$+ S_y^2S_z^2 + S_z^2S_y^2 + S_x^2S_z^2) - (S_xS_yS_xS_y + S_yS_xS_yS_x$$
$$+ S_xS_xS_zS_x + S_yS_xS_yS_x + S_xS_yS_xS_y + S_xS_xS_xS_x)$$
$$+ (S_xS_y^2S_x + S_yS_z^2S_y + S_xS_z^2S_z + S_yS_x^2S_y + S_xS_y^2S_z$$
$$+ S_xS_z^2S_x)\} \tag{7.2.73}$$

利用 S_i, S_j 的反对易关系

$$S_iS_j = -S_jS_i \quad (i,j = x,y,z)$$

不难看出

$$S_i^2S_j^2 = S_j^2S_i^2 \tag{7.2.74a}$$
$$S_iS_jS_iS_j = -S_i^2S_j^2 \tag{7.2.74b}$$
$$S_iS_j^2S_i = S_jS_i^2S_j = S_i^2S_j^2 \tag{7.2.74c}$$

将式(7.2.74)代入式(7.2.73),得到

$$\mathscr{H}_S = D_{1111}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) + D_{1122}\{2(S_x^2S_y^2 + S_y^2S_z^2$$
$$+ S_z^2S_x^2) + 2(S_x^2S_y^2 + S_y^2S_z^2 + S_z^2S_x^2)$$
$$+ 2(S_x^2S_y^2 + S_y^2S_z^2 + S_z^2S_x^2)\} = D_{1111}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)$$
$$+ 6D_{1122}(S_x^2S_y^2 + S_y^2S_z^2 + S_z^2S_x^2) \tag{7.2.75}$$

由于

$$S_x^2S_y^2 + S_y^2S_z^2 + S_z^2S_x^2 = \frac{1}{2}[S_x^2(S_y^2 + S_z^2) + S_y^2(S_z^2$$
$$+ S_x^2) + S_z^2(S_x^2 + S_y^2)] = \frac{1}{2}[S_x^2(S^2 - S_x^2)$$
$$+ S_y^2(S^2 - S_y^2) + S_z^2(S^2 - S_z^2)]$$
$$= \frac{1}{2}[-(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) + S^2(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2)]$$
$$= \frac{1}{2}S^2S^2 - \frac{1}{2}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4). \tag{7.2.76}$$

将式(7.2.76)代入式(7.2.75),略去常数项 $\frac{1}{2}S^2S^2$,最后得到立方

晶体中四级微扰近似自旋哈密顿量为

$$\begin{aligned}\mathscr{H}_S &= D_{1111}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) - 3D_{1122}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) \\ &= a(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)\end{aligned} \tag{7.2.77}$$

其中

$$a = D_{1111} - 3D_{1122} \tag{7.2.78}$$

为一常数。

四、存在外磁场时的自旋哈密顿量[25]

前面的计算都没有考虑外磁场的影响，下面讨论存在外磁场时的自旋哈密顿量形式。

设在任意方向有一外磁场 H_0。这样式(7.2.14)所表示的系统哈密顿量应变为

$$\begin{aligned}\mathscr{H} = &\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z^*}{r_i}\right] + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1\\(i\neq j)}}^{N}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N}V(\boldsymbol{r}_i) \\ &+ \sum_{i=1}^{N}\mathscr{H}_{L-S}(i) + \mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})\end{aligned} \tag{7.2.79}$$

我们取系统的微扰哈密顿量为

$$\mathscr{H}_1 = \sum_{i=1}^{N}\mathscr{H}_{L-S}(i) + \mu_B\boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S}) \tag{7.2.80}$$

同样可以利用 B-W 微扰论计算基态为轨道单重态的能级分裂。由式(7.2.28)可知，一级微扰为

$$\langle l|\mathscr{H}_1|j\rangle = \langle l|\mathscr{H}_{L-S} + \mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|j\rangle \tag{7.2.81}$$

根据前面的计算

$$\langle l|\mathscr{H}_{L-S}|j\rangle = 0 \tag{7.2.82}$$

而

$$\begin{aligned}&\langle l|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|j\rangle + \langle l|2\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{S}|j\rangle \\ &= \mu_B\langle S_l|\langle 0|H_{0x}L_x + H_{0y}L_y + H_{0z}L_z|0\rangle|S_j\rangle\end{aligned}$$

$$+2\mu_B\langle S_l|\langle 0|H_{0x}S_x+H_{0y}S_y+H_{0z}S_z|0\rangle|S_j\rangle$$
$$-2\mu_B\langle S_l|H_{0x}S_x+H_{0y}S_y+H_{0z}S_z|S_j\rangle$$

所以，考虑磁场作用后，系统的一级微扰能量为

$$\langle l|\mathscr{H}_1|j\rangle=2\mu_B\langle S_l|H_{0x}S_x+H_{0y}S_y+H_{0z}S_z|S_j\rangle \tag{7.2.83}$$

下面计算二级微扰能量．为此，取式(7.2.28)中的第三项，得

$$\sum_\mu\frac{\langle l|\mathscr{H}_1|\mu\rangle\langle\mu|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$-\sum_\mu\langle l|\mathscr{H}_{L-S}+\mu_B\boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|\mu\rangle\langle\mu|\mathscr{H}_{L-S}$$
$$+\mu_B\boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|j\rangle/(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)})$$
$$-\sum_\mu\frac{\langle l|\mathscr{H}_{L-S}|\mu\rangle\langle\mu|\mathscr{H}_{L-S}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$+\sum_\mu\frac{\langle l|\mathscr{H}_{L-S}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$+\sum_\mu\frac{\langle l|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|\mu\rangle\langle\mu|\mathscr{H}_{L-S}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$+\sum_\mu\frac{\langle l|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|\mu\rangle\langle\mu\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}} \tag{7.2.84}$$

上式中的第一项，前面已经计算过，其结果为

$$\sum_\mu\frac{\langle l|\mathscr{H}_{L-S}|\mu\rangle\langle\mu|\mathscr{H}_{L-S}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}=\langle S_l|\boldsymbol{S}\cdot\mathbf{D}\cdot\boldsymbol{S}|S_j\rangle \tag{7.2.85}$$

式(7.2.84)中的第二项为

$$\sum_\mu\frac{\langle l|\mathscr{H}_{L-S}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$-\sum_\mu\frac{\langle l|\mathscr{H}_{L-S}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$+\sum_{\mu}\frac{\langle l|\mathscr{H}_{L-S}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$-\sum_{\mu}\sum_{m}\langle S_l|\langle 0|\lambda(L_xS_x+L_yS_y+L_xS_x)|\mu\rangle|S_m\rangle$$

$$\cdot\langle S_m|\langle\mu|\mu_B(H_{0x}L_x+H_{0y}L_y+H_{0x}L_x)|0\rangle|S_j\rangle$$

$$\div(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)})$$

$$+\sum_{\mu}\sum_{m}\langle S_l|\langle 0|\lambda(L_xS_x+L_yS_y+L_xS_x)|\mu\rangle|S_m\rangle$$

$$\cdot\langle S_m|2\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{S}|S_j\rangle\langle\mu|0\rangle/(\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}) \tag{7.2.86}$$

由于 $|\mu\rangle$ 与 $|0\rangle$ 正交，显然式(7.2.86)中的第二项应为零；而第一项展开后共有 9 项，作为例子，下面仅取其中的一项进行计算

$$\sum_{\mu}\sum_{m}\frac{\langle S_l|\langle 0|\lambda L_xS_x|\mu\rangle|S_m\rangle\langle S_m|\langle\mu|\mu_BH_{0x}L_x|0\rangle|S_j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$=\sum_{\mu}\sum_{m}\frac{\langle S_l|S_x|S_m\rangle\langle S_m|S_j\rangle\langle 0|\lambda L_x|\mu\rangle\langle\mu|\mu_BH_{0x}L_x|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$=\sum_{\mu}\frac{\mu_BH_{0x}}{\lambda}\cdot\frac{\langle S_l|S_x|S_j\rangle\langle 0|\dot{\lambda}L_x|\mu\rangle\langle\mu|\lambda L_x|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$=\frac{\mu_B}{\lambda}D_{xx}H_{0x}\langle S_l|S_x|S_j\rangle \tag{7.2.87}$$

其中

$$D_{xx}=\sum_{\mu}\frac{\langle 0|\lambda L_x|\mu\rangle\langle\mu|\lambda L_x|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}} \tag{7.2.88}$$

将式(7.2.86)中第一项展开后的 9 项合在一起，可写为

$$\sum_{\mu}\frac{\langle l|\mathscr{H}_{L-S}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$=\frac{\mu_B}{\lambda}[D_{xx}H_{0x}\langle S_l|S_x|S_j\rangle+D_{xy}H_{0x}\langle S_l|S_y|S_j\rangle$$

$$+ D_{xz}H_{0x}\langle S_l|S_z|S_j\rangle + D_{yx}H_{0y}\langle S_l|S_x|S_j\rangle + D_{yy}H_{0y}$$
$$\cdot\langle S_l|S_y|S_j\rangle + D_{yz}H_{0y}\langle S_l|S_z|S_j\rangle$$
$$+ D_{zx}H_{0z}\langle S_l|S_x|S_j\rangle + D_{zy}H_{0z}\langle S_l|S_y|S_j\rangle$$
$$+ D_{zz}H_{0z}\langle S_l|S_z|S_j\rangle]$$
$$= \frac{\mu_B}{\lambda}\sum_i\sum_j D_{ij}H_{0i}S_j \tag{7.2.89}$$

类似地，可计算出式(7.2.84)中的第三项为

$$\sum_\mu \frac{\langle l|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|\mu\rangle\langle\mu|\mathscr{H}_{L-S}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$= \frac{\mu_B}{\lambda}\sum_i\sum_j D_{ij}H_{0i}S_j \tag{7.2.90}$$

现在我们计算式(7.2.84)中的第四项

$$\sum_\mu \frac{\langle l|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S})|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$= -\sum_\mu \frac{\langle l|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$+\sum_\mu \frac{\langle l|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$+\sum_\mu \frac{\langle l|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$+\sum_\mu \frac{\langle l|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$-\sum_\mu\sum_m \frac{\langle S_l|S_m\rangle\langle S_m|S_j\rangle\langle 0|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$
$$+\sum_\mu\sum_m \frac{\langle S_l|S_m\rangle\langle S_m|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|S_j\rangle\langle 0|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|\mu\rangle\langle\mu|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$\cdot \sum_{\mu}\sum_{m}\frac{\langle S_l|\mu_B \boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|S_m\rangle\langle S_m|S_j\rangle\langle 0|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$+\sum_{\mu}\sum_{m}\frac{\langle S_l|\mu_B \boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|S_m\rangle\langle S_m|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|S_j\rangle\langle 0|\mu\rangle\langle\mu|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$-\sum_{\mu}\frac{\langle S_l|S_j\rangle\langle 0|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$+\sum_{\mu}\frac{\langle S_l|\mu_B \boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|S_j\rangle\langle 0|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|\mu\rangle\langle\mu|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$+\sum_{\mu}\frac{\langle S_l|\mu_B \boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|S_j\rangle\langle 0|\mu\rangle\langle\mu|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{L}|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}$$

$$+\sum_{\mu}\sum_{m}\frac{\langle S_l|\mu_B \boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|S_m\rangle\langle S_m|\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot 2\boldsymbol{S}|S_j\rangle\langle 0|\mu\rangle\langle\mu|0\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}} \tag{7.2.91}$$

显然，式(7.2.91)中的第二项、第三项为零；第一项、第四项为常数．将式(7.2.85)、式(7.2.89)、式(7.2.90)及式(7.2.91)合并在一起，略去常数项，得二级微扰为

$$\sum_{\mu}\frac{\langle l|\mathscr{H}_1|\mu\rangle\langle\mu|\mathscr{H}_1|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu^{(0)}}=\langle S_l|\boldsymbol{S}\cdot\mathbf{D}\cdot\boldsymbol{S}|S_j\rangle$$

$$+\frac{2\mu_B}{\lambda}\sum_{i,j}D_{ij}H_{0i}S_j \tag{7.2.92}$$

在一级微扰、二级微扰同时考虑的情况下，得自旋哈密顿量$\mathscr{H}_S$为

$$\mathscr{H}_S=2\mu_B\sum_i H_{0i}S_i+2\frac{\mu_B}{\lambda}\sum_i\sum_j D_{ij}H_{0i}S_j$$

$$+\sum_i\sum_j D_{ij}S_iS_j \tag{7.2.93}$$

其中 $i,j=x,y,z$。如令

$$g_{ij} = 2\left(\delta_{ij} + \frac{1}{\lambda} D_{ij}\right) \tag{7.2.94}$$

则 $\mathscr{H}_S$ 成为

$$\mathscr{H}_S = \mu_B \boldsymbol{H}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \boldsymbol{S} + \boldsymbol{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{S} \tag{7.2.95}$$

对于自由离子，$g = 2$。对于晶体场中的离子，由于自旋-轨道耦合与晶体场的联合效应，使 g 值偏离了2。由式(7.2.94)可知，这种偏离的大小与自旋-轨道耦合系数 λ 以及晶体场的强度和对称性有关。对于铁族元素，当 d 壳层中的电子数少于半满时，λ 为正值；当 d 壳层中的电子数多于半满时，λ 为负值。因而在前一种情况下，g 应大于2；在后一种情况下，g 应小于 2。如果进一步考虑到张量 D_{ij} 的各分量大小不同，g 值实际上是各向异性的。

下面具体讨论 $\mathscr{H}_S$ 在几种常见晶体中的表达形式。

(1) 四角对称、三角对称及单轴对称晶体

根据前面的讨论，在这类对称晶体中，张量 $\mathbf{D}$ 有下列特点：

$$\left.\begin{aligned} D_{ij} &= 0, \quad \text{当 } i \neq j \text{ 时} \\ D_{ij} &\neq 0, \quad \text{当 } i = j \text{ 时} \end{aligned}\right\} \tag{7.2.96}$$

且 $D_{xx} = D_{yy}$。考虑到这一性质后式(7.2.93)变为

$$\mathscr{H}_S = 2\mu_B\left(1 + \frac{D_{zz}}{\lambda}\right) H_{0z} S_z + 2\mu_B\left(1 + \frac{D_{xx}}{\lambda}\right) \cdot (H_{0x} S_x + H_{0y} S_y) + D_{xx}(S_x^2 + S_y^2) + D_{zz} S_z^2 \tag{7.2.97}$$

由于

$$D_{xx}(S_x^2 + S_y^2) + D_{zz} S_z^2 = D_{xx} S^2 + (D_{zz} - D_{xx}) S_z^2 - D_{xx} S(S+1) + D S_z^2 \tag{7.2.98}$$

在略去常数项 $D_{xx} S(S+1)$ 后，得到

$$\mathscr{H}_S = \mu_B\left(2 + \frac{2D_{zz}}{\lambda}\right) H_{0z} S_z + \mu_B\left(2 + \frac{2D_{xx}}{\lambda}\right) \cdot (H_{0x} S_x + H_{0y} S_y) + D S_z^2 \tag{7.2.99}$$

令

$$g_{/\!/} = 2 + \frac{2D_{zz}}{\lambda},\quad g_{\perp} = 2 + \frac{2D_{xx}}{\lambda}$$

分别为平行和垂直于对称轴的 g 值. 于是有

$$\mathscr{H}_S = \mu_B[g_{/\!/}H_{0z}S_z + g_{\perp}(H_{0x}S_x + H_{0y}S_y)] + DS_z^2 \quad (7.2.100)$$

(2) 立方对称晶体

由前面的讨论可知,对于立方对称晶体

$$\left.\begin{aligned} D_{ij} &= 0,\ \text{当 } i \neq j \text{ 时} \\ D_{xx} &= D_{yy} = D_{zz} \end{aligned}\right\} \quad (7.2.101)$$

将式(7.2.101)代入式(7.2.93),略去常数值,并注意将 $\mathscr{H}_{L-S}$ 的四级微扰计入,可得

$$\begin{aligned} \mathscr{H}_S = {} & \mu_B\left(2 + \frac{2D_{zz}}{\lambda}\right)(H_{0x}S_x + H_{0y}S_y + H_{0z}S_z) \\ & + a(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) = \mu_B g(\boldsymbol{H}_0 \cdot \boldsymbol{S}) \\ & + a(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) \end{aligned} \quad (7.2.102)$$

其中 $g = 2 + \frac{2D_{zz}}{\lambda}$ 为各向同性 g 值; $a = D_{zzzz} - 3D_{zzyy}$ 为一常数.

§ 7.3 基态为轨道单重态的 3d 离子的磁晶各向异性的计算

本节我们将讨论基态为轨道单重态的 3d 离子受晶体场作用所产生的各向异性. 为了阐明这个问题,我们举两个具体例子.

一、$BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 中 2b 晶座的 Fe^{3+} 对磁晶各向异性的贡献[26]

由 §6.7 的讨论可知,自由 Fe^{3+} 离子由于自旋-轨道耦合而被分为以下几项:

^6S

$^4G, ^4F, ^4D, ^4P$

$^2I, ^2H, a^2G, b^2G, a^2F, b^2F, a^2D, b^2D, c^2D, ^2P, ^2S$

其中 ^6S 项为基态，其他项为激发态．由于自旋二重态 $^2I,^2H,\cdots$ 能量较高，我们可以略去它们的影响．

我们还知道，对于 Fe^{3+} 离子来说，如果略去项间相互作用，各项在任何晶体场作用下都不会发生能级分裂．而对于基态 ^6S 来说，即使考虑到激发态对它的作用，晶体场也不会使它发生分裂．

在 §7.2 中我们曾经证明，如果只考虑到 $\mathscr{H}_{L-S}$ 的一级微扰，并不能使轨道单重态发生能级分裂．所以，要计算 Fe^{3+} 离子在晶体场作用下所产生的各向异性，必须计算 $\mathscr{H}_{L-S}$ 的二级微扰．顺便指出，对于自由离子 Fe^{3+} 来说，其 $^4G,^4F,^4D,^4P$ 项是简并的．这时，$\mathscr{H}_{L-S}$ 的二级微扰项仍不会使其基态发生能级分裂．所以，要计算 Fe^{3+} 离子基态的能级分裂，则必须考虑自旋-轨道耦合同晶体场作用的联合效应．

$BaO\cdot 6Fe_2O_3$ 中 2b 间隙的晶体结构如图 7.5 所示．Fe^{3+} 位于六面体的中心，z 轴为三次旋转对称轴．如选 z 轴为量子化轴，则由晶体场作用和自旋-轨道耦合作用所得到的等效自旋哈密顿量为(略去常数项)：

$$\mathscr{H}_S = DS_z^2 \tag{7.3.1}$$

其中 D 为自旋哈密顿参量，用点电荷模型计算出来的 D 值约为 0.9 cm^{-1}．

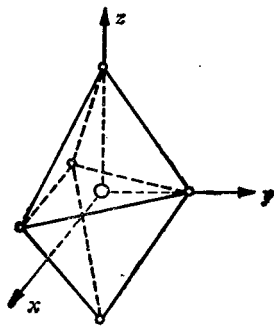


图 7.5 $BaO\cdot 6Fe_2O_3$ 中 2b 间隙的结构．
小圆圈代表 O^{2-}，大圆圈代表 Fe^{3+}

如果将 Fe^{3+} 间的电子自旋交换作用等效为分子场，则 Fe^{3+} 的各向异性能 $E_i(\theta)$ 可由下面的哈密顿量决定

$$\mathscr{H} = -g\mu_B H_m S_\alpha + DS_z^2 \tag{7.3.2}$$

其中下标 α 代表分子场方向(即平均自旋方向)．为了计算方便，我们改用新坐标系 $\zeta\eta\xi$，使 ζ 轴沿 α 方向，并在 x-z 平面内；η 轴与 y 轴一致，因此 ξ 轴也在 x-z 平面内，且与 ζ 轴垂直，其情形如图 7.6 所示．

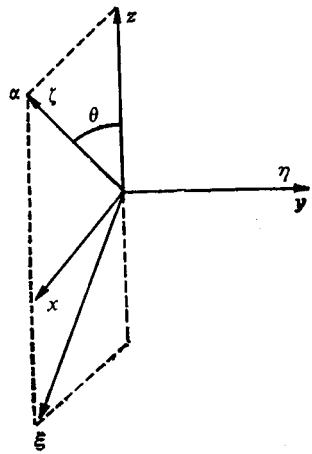


图 7.6　xyz 坐标系与 $\zeta\eta\xi$ 坐标系的相对位置

由图 7.6 可知，$S_z = S_\zeta\cos\theta - S_\xi\sin\theta$，因而有

$$S_z^2 = S_\zeta^2 + (S_\xi^2 - S_\zeta^2)\sin^2\theta - (S_\zeta S_\xi + S_\xi S_\zeta)\cos\theta\sin\theta$$

将上式代入式(7.3.2)，得

$$\mathscr{H} = -g\mu_B H_m S_\zeta + D[S_\zeta^2 - (S_\xi^2 - S_\zeta^2)\sin^2\theta - (S_\zeta S_\xi + S_\xi S_\zeta)\cos\theta\sin\theta] \tag{7.3.3}$$

其中 θ 为分子场 $\boldsymbol{H}_m$ 与晶体对称轴 z 轴之间的夹角．记

$$\mathscr{H}_0 = -g\mu_B H_m S_\zeta + DS_\zeta^2 \tag{7.3.4}$$

$$\mathscr{H}_1 = -D\sin^2\theta(S_\zeta^2 - S_\xi^2) - D\cos\theta\sin\theta(S_\zeta S_\xi + S_\xi S_\zeta) \tag{7.3.5}$$

对于 $BaO\cdot 6Fe_2O_3$ 中的 Fe^{3+} 来说，由于分子场作用比自旋-轨道耦合作用强得多，因而可将 $\mathscr{H}_0$（与 θ 无关）看作系统的零级哈密顿量，而将 $\mathscr{H}_1$（与 θ 有关）看作系统的微扰．为方便起见，取

ζ 轴为量子化轴，因而 S 在 ζ 轴上的投影值应为

$$M_S = \pm\frac{1}{2},\ \pm\frac{3}{2},\ \pm\frac{5}{2}.$$

于是得零级近似能量为

$$E_0 = -g\mu_B H_m M_S + DM_S^2 \tag{7.3.6}$$

将 $M_S = \pm\frac{1}{2},\ \pm\frac{3}{2},\ \pm\frac{5}{2}$ 代入上式，可知 E_0 分裂为 6 个自旋单重能级，并且由于第一项远大于第二项，因而 $M_S = \frac{5}{2}$ 的能级最低，是系统的基态.

由非简并态的微扰理论可给出一级微扰能量为

$$E^{(1)}(\theta) = \langle M_S|\mathscr{H}_1|M_S\rangle = -D\sin^2\theta\langle M_S|S_\zeta^2 - S_\xi^2|M_S\rangle - D\cos\theta\sin\theta\langle M_S|S_\zeta S_\xi + S_\xi S_\zeta|M_S\rangle \tag{7.3.7}$$

为计算上式中的第二项，设

$$\left.\begin{aligned} S^+ &= S_\xi + iS_\eta \\ S^- &= S_\xi - iS_\eta \end{aligned}\right\} \tag{7.3.8}$$

于是式(7.3.7)中的第二项变为

$$\langle M_S|S_\zeta S_\xi + S_\xi S_\zeta|M_S\rangle = \left\langle M_S\left|S_\zeta\frac{S^+ + S^-}{2} + \frac{S^+ + S^-}{2}S_\zeta\right|M_S\right\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\langle M_S|S_\zeta S^+|M_S\rangle + \frac{1}{2}\langle M_S|S_\zeta S^-|M_S\rangle + \frac{1}{2}\langle M_S|S^+S_\zeta|M_S\rangle + \frac{1}{2}\langle M_S|S^-S_\zeta|M_S\rangle \tag{7.3.9}$$

利用上升、下降算符的性质及自旋波函数的正交性质可知上式为零. 所以一级微扰能量实际只包含式(7.3.7)中的第一项

$$E^{(1)}(\theta) = -D\sin^2\theta\langle M_S|S_\zeta^2 - S_\xi^2|M_S\rangle \tag{7.3.10}$$

当 $T = 0$K 时，Fe^{3+} 离子处于基态，这时 $M_S = \frac{5}{2} = S$，因而得基态的一级微扰能量为

$$E^{(1)}(\theta) = -D\sin^2\theta\langle S|S_\zeta^2 - S_\xi^2|S\rangle \tag{7.3.11}$$

由于 ζ 轴为平均自旋的方向，故可设 $S_\xi = S_\eta$(即认为自旋相对于

ζ 轴呈锥形分布),于是有

$$S_\xi^2 = \frac{1}{2}(S^2 - S_\zeta^2) \tag{7.3.12}$$

注意到

$$\left.\begin{aligned}\langle S|S^2|S\rangle &= S(S+1)\\ \langle S|S_\zeta^2|S\rangle &= S^2\end{aligned}\right\} \tag{7.3.13}$$

不难得出

$$E^{(1)}(\theta) = -D\sin^2\theta\left[-\frac{S(S+1)}{2} + \frac{3}{2}S^2\right]$$

$$= -D\sin^2\theta S\left(S - \frac{1}{2}\right) \tag{7.3.14}$$

将上式与式(7.1.3)相比较,得

$$K_1' = -NDS\left(S - \frac{1}{2}\right) \tag{7.3.15}$$

其中N为单位体积中 2b 晶位 Fe^{3+} 离子的数目. 由上式可见,当自由离子的基态为 $S = \frac{1}{2}$ 时, $K_1' = 0$.

当 $T \neq 0K$ 时,系统有机会处于 $M_S = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}$ 的各个状态. 这时,一级微扰能量应为

$$E^{(1)}(\theta) = -D\sin^2\theta\langle(S_\zeta^2 - S_\xi^2)\rangle_{统计平均} \tag{7.3.16}$$

与式(7.1.3)相比较,可得

$$K_1 = -ND\langle S_\zeta^2 - S_\xi^2\rangle_{统计平均} = -\frac{ND}{2}\langle 3S_\zeta^2 - S(S+1)\rangle_{统计平均} \tag{7.3.17}$$

如采用玻耳兹曼统计分布,则有

$$K_1 = -\frac{ND}{2}\sum_{M_S}[3M_S^2 - S(S+1)]\exp\left(-\frac{\varepsilon_{M_S}}{k_B T}\right)$$

$$\Big/\sum_{M_S}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{M_S}}{k_B T}\right) \tag{7.3.18}$$

其中

$$\varepsilon_{M_S} = -g\mu_B H_m M_S + DM_S^2 \tag{7.3.19}$$

二、Ni-铁氧体中 Ni^{2+} 对磁晶各向异性的贡献

自由 Ni^{2+} 的基态是 ^3F，即 $L=3$，$S=1$。Ni^{2+} 离子在 Ni-铁氧体中占据正八面体间隙，O_h 群晶体场使基态 ^3F 分裂为 3 个能级[27]，最低能级为 Γ_1，是轨道单重态；较高一些的能级为 Γ_4，是轨道三重态；更高一些的能级为 Γ_5，也是轨道三重态。其情形如图 7.7 所示。

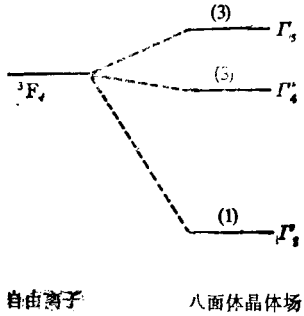


图 7.7 Ni^{2+} 在铁氧体正八面体晶体场中的能级分裂

由于正八面体与立方体有着完全相同的对称性质，因而可以把 Ni^{2+} 离子在正八面体中所受的晶体场作用看作是立方晶体场作用。所以，在计算 Ni^{2+} 离子的自旋-轨道耦合作用对基态的修正时，必须考虑四级微扰，得到

$$\mathscr{H}_S = \frac{a}{6}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) \tag{7.3.20}$$

其中 a 为正八面体的自旋哈密顿参数，可以通过点电荷模型来计算。

如将电子自旋之间的交换作用等效为分子场作用，则 Ni^{2+} 离子的各向异性能 $E_i(\theta)$ 应由下面的哈密顿量来决定：

$$\mathscr{H} = -g\mu_B H_m S_\alpha + \frac{a}{6}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) \tag{7.3.21}$$

其中 α 为分子场 H_m 的方向。由于自旋-轨道耦合作用远小于

分子场作用，故可将零级哈密顿量取为

$$\mathscr{H}_0 = -g\mu_B H_m S_\alpha \tag{7.3.22}$$

而将微扰取为

$$\mathscr{H}_1 = \frac{a}{6}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) \tag{7.3.23}$$

为了计算 $\mathscr{H}_1$，我们选用新直角坐标系 $\xi\eta\zeta$，将 α 方向取为新坐标系的 ζ 轴。设 ξ 轴、η 轴、ζ 轴相对于 x,y,z 3 个晶轴的方向余弦分别为 $(l_1l_2l_3),(m_1m_2m_3),(n_1n_2n_3)$，于是有

$$\left.\begin{aligned} S_x &= l_1S_\xi + m_1S_\eta + n_1S_\zeta \\ S_y &= l_2S_\xi + m_2S_\eta + n_2S_\zeta \\ S_z &= l_3S_\xi + m_3S_\eta + n_3S_\zeta \end{aligned}\right\} \tag{7.3.24}$$

式中 S_ξ,S_η,S_ζ 为 Ni^{2+} 离子的自旋算符在新坐标系 $\xi\eta\zeta$ 中的 3 个分量。

显然，$\mathscr{H}_0$ 与方向无关，因此要计算离子的各向异性能，应首先考虑一级微扰。在 $T \neq 0K$ 的情况下，这项能量为

$$E^{(1)}(\theta) = \frac{a}{6}\langle(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)\rangle_{统计平均} \tag{7.3.25}$$

由式(7.3.24)可得 S_x^4 的平均值为

$$\begin{aligned}\langle S_x^4\rangle = {} & (l_1^4 + m_1^4)\langle S_\xi^4\rangle + n_1^4\langle S_\zeta^4\rangle + l_1^2m_1^2[\langle\{S_\xi S_\eta\}^2\rangle \\ & + \langle\{S_\xi^2S_\eta^2\}\rangle] + (l_1^2 + m_1^2)n_1^2[\langle\{S_\xi S_\zeta\}^2\rangle \\ & + \langle\{S_\xi^2S_\zeta^2\}\rangle]\end{aligned} \tag{7.3.26}$$

式中 $\{AB\} = AB + BA$。在上面的推导中，我们将 S_ξ，S_η 的奇次幂平均值取为零，并且利用了 $\langle S_\xi^4\rangle = \langle S_\eta^4\rangle$，$\langle S_\xi^2S_\zeta^2\rangle = \langle S_\eta^2S_\zeta^2\rangle$。我们还可以同样地计算 S_y^4,S_z^4 的平均值，最后得到

$$\begin{aligned}\langle S_x^4 + S_y^4 + S_z^4\rangle = {} & \langle S_\xi^4\rangle + \langle\{S_\xi S_\zeta\}^2\rangle + \langle\{S_\xi^2S_\zeta^2\}\rangle \\ & + (l_1^2m_1^2 + l_2^2m_2^2 + l_3^2m_3^2)[\langle\{S_\xi S_\eta\}^2\rangle + \langle\{S_\xi^2S_\eta^2\}\rangle \\ & - 2\langle S_\xi^4\rangle] + (n_1^4 + n_2^4 + n_3^4)[\langle S_\zeta^4\rangle + \langle S_\xi^4\rangle - \langle\{S_\zeta S_\xi\}^2\rangle \\ & - \langle\{S_\xi^2S_\zeta^2\}\rangle]\end{aligned} \tag{7.3.27}$$

利用自旋算符的对易关系可以证明：

(1) $\langle\{S_\xi S_\eta\}^2\rangle = 2\langle\{S_\xi^2S_\eta^2\}\rangle + 5\langle S_\zeta^2\rangle + 2S(S+1)$

$$(2)\ \langle\{S_\xi S_\zeta\}^2\rangle = 2\langle\{S_\xi^2 S_\zeta^2\}\rangle - \frac{5}{2}\langle S_\zeta^2\rangle + \frac{1}{2}S(S+1)$$

$$(3)\ 2\langle S_\xi^4\rangle + \langle S_\zeta^4\rangle + 2\langle\{S_\zeta^2 S_\xi^2\}\rangle + \langle\{S_\xi^2 S_\eta^2\}\rangle = S^2(S+1)^2$$

$$(4)\ 2\langle S_\xi^4\rangle + \langle\{S_\xi^2 S_\eta^2\}\rangle + \langle\{S_\xi^2 S_\zeta^2\}\rangle = S^2(S+1)^2 - S(S+1)\langle S_\zeta^2\rangle$$

$$(5)\ \langle S_\xi^4\rangle = \left(\frac{3}{8}\right)\langle S_\zeta^4\rangle - \left(\frac{3}{4}\right)S(S+1)\langle S_\zeta^2\rangle + \left(\frac{3}{8}\right)S^2(S+1)^2 - \left(\frac{1}{4}\right)S(S+1) + \frac{5}{8}\langle S_\zeta^2\rangle$$

利用上面关系，得出

$$\begin{aligned}\langle S_x^4 + S_y^4 + S_z^4\rangle = &\left[-\left(\frac{21}{8}\right)\langle S_\zeta^4\rangle + \frac{9}{4}S(S+1)\langle S_\zeta^2\rangle + \left(\frac{3}{8}\right)S^2(S+1)^2 - \left(\frac{15}{8}\right)\langle S_\zeta^2\rangle + \left(\frac{1}{4}\right)S(S+1)\right] \\ &+ (n_1^4 + n_2^4 + n_3^4)\left(\frac{35}{8}\right)\left\{\langle S_\zeta^4\rangle - \left(\frac{1}{5}\right)\cdot\left[S^2(S+1)^2 - \left(\frac{1}{3}\right)S(S+1)\right]\right\} \\ &- (n_1^4 + n_2^4 + n_3^4)\left(\frac{15}{4}\right)\left[\langle S_\zeta^2\rangle - \left(\frac{1}{3}\right)S(S+1)\right]\cdot\left[S(S+1) - \frac{5}{6}\right] \qquad (7.3.28)\end{aligned}$$

显然，上式中只有那些包含有 $(n_1^4 + n_2^4 + n_3^4)$ 的项才对磁晶各向异性有贡献. 当 $T \geqslant T_c$ 时，有

$$\langle S_\zeta^4\rangle = \left(\frac{1}{5}\right)\left\{S^2(S+1)^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right\}$$

$$\langle S_\zeta^2\rangle = \left(\frac{1}{3}\right)S(S+1)$$

这时，式(7.3.28)中包含 $(n_1^4 + n_2^4 + n_3^4)$ 的项恰好为零，这表明在居里点以上磁晶各向异性消失. 而当 $T = 0\mathrm{K}$ 时，有

$$\langle S_\xi^4 \rangle = S^4$$
$$\langle S_\xi^2 \rangle = S^2$$

这时对磁晶各向异性有贡献的部分变为

$$S\left(S-\frac{1}{2}\right)(S-1)\left(S-\frac{3}{2}\right)(n_1^4+n_2^4+n_3^4) \qquad (7.3.29)$$

这一结果表明，如果磁性离子的自旋 $S<2$，那么当它处于立方对称(或正八面体对称)晶场中时，就不会对磁晶各向异性有贡献. Ni^{2+} 离子的自旋 $S=1$，所以按单离子模型计算，处于正八面体中心的 Ni^{2+} 离子对于 Ni 铁氧体的磁晶各向异性无贡献. 这就是说，Ni 铁氧体的磁晶各向异性应主要来自 Fe^{3+} 离子.

§ 7.4 基态为轨道简并态的 3d 离子的磁晶各向异性的计算

本节将以 Co 铁氧体为例讨论基态为轨道简并态的 3d 离子受晶体场作用所产生的各向异性. 关于 Co 铁氧体磁晶各向异性的计算，主要是由立木[28]完成的.

Co 铁氧体属于反尖晶石型结构，分子式为 $CoO\cdot Fe_2O_3$. 8 个分子组成一个单位晶胞. 在一个晶胞内，32个 O^{2-} 离子组成 64 个四面体间隙和32 个八面体间隙. 8 个 Fe^{3+} 离子占据 8 个四面体间隙位置；8 个 Co^{2+} 离子和另外 8 个 Fe^{3+} 共同占据 16 个八面体间隙位置. 占据八面体间隙的 Co^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子呈无序分布状态.

Co-铁氧体的磁晶各向异性来源于 Co^{2+} 离子. Co^{2+} 离子的最近邻是 6 个 O^{2-} 离子，这 6 个 O^{2+} 离子构成正八面体结构，属于 O_h 群. Co^{2+} 离子的次近邻是 6 个位于正八面体间隙的金属离子，平均说来有 2 个 Co^{2+} 离子和 4 个 Fe^{3+} 离子. 如果不考虑 Co^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子的电荷差别，这 6 个金属离子对于中心 Co^{2+} 离子来说呈三次轴对称，属 D_{3d} 群，D_{3d} 群是 O_h 群的子群.

Co^{2+} 离子的近邻及次近邻离子的空间分布如图 7.8 所示. 在 Co^{2+}离子的 6 个次近邻金属离子中，虽然 2 个 Co^{2+} 离子和 4 个 Fe^{3+} 离子是无序分布的，但从静电作用能考虑，如果两个 Co^{2+} 离子集中于中央 Co^{2+} 离子的一侧，则能量较高，因此这种机会不多，可不予考虑. Co^{2+} 离子周围的离子分布主要有图 7.8 所示的 A，B 两种组态. 为了计算这两种组态所产生的磁晶各向异性，首先需要计算 Co^{2+} 系统在这样的晶体场中的哈密顿量.

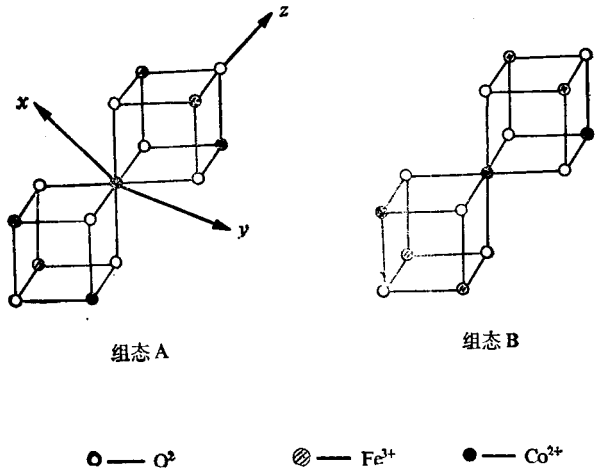


图 7.8 Co-铁氧体中 Co^{2+} 周围的两种不同组态的离子分布

一、系统的哈密顿量

(1) 系统的哈密顿量

Co^{2+} 离子的电子组态为 $(3d)^7$，它在 Co 铁氧体中的哈密顿量可表示为

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_F + \mathscr{H}_C + \mathscr{H}_T + \mathscr{H}_{ex} + \mathscr{H}_{S-L} + \mathscr{H}' \tag{7.4.1}$$

其中

$$\mathscr{H}_F = \sum_{i=1}\left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z^*}{r_i}\right) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ (i\neq j)}}\frac{1}{r_{ij}} \tag{7.4.2}$$

为自由 Co^{2+} 离子的磁电子系统的哈密顿量. $\mathscr{H}_C$ 为中心 Co^{2+} 离子在 6 个近邻 O^{2-} 离子所产生的正八面体晶体场中的哈密顿量,由式(6.2.30)可知

$$\mathscr{H}_C = -12\sqrt{\pi}\frac{q}{R_0}r^0Y_{0,0} - \frac{7}{3}\sqrt{\pi}\frac{q}{R_0^5}r^4 \cdot \left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{4,4} + Y_{4,-4})\right] \tag{7.4.3}$$

式中 R_0 为中心 Co^{2+} 离子到近邻 O^{2-} 离子的距离. $\mathscr{H}_T$ 为中心 Co^{2+} 离子在 6 个次近邻金属离子所产生的三角晶体场中的哈密顿量,如设 6 个配位子的电荷相等,则由本节附录可知

$$\mathscr{H}_T = 12\sqrt{\pi}\frac{q}{R}r^0Y_{0,0} + \frac{6}{\sqrt{5}}\sqrt{\pi}\frac{q}{R^3}r^2Y_{2,0} - \frac{13}{18}\sqrt{\pi}\frac{q}{R^5}r^4Y_{4,0} - \frac{\sqrt{10}}{3\sqrt{3}}\sqrt{\pi}\frac{q}{R^5}r^4(Y_{4,3} - Y_{4,-3}) \tag{7.4.4}$$

式中的 R 为中心 Co^{2+} 离子到次近邻金属离子的距离. $\mathscr{H}_{ex}$ 为电子自旋间的交换作用哈密顿量,如采用分子场近似,可表示为

$$\mathscr{H}_{ex} = 2\mu_B H_m S_\zeta \tag{7.4.5}$$

$\mathscr{H}_{S-L}$ 为自旋-轨道耦合作用,在同一项内可表示为

$$\mathscr{H}_{S-L} = -\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{7.4.6}$$

$\mathscr{H}'$ 叫低对称场哈密顿量,它代表 6 个金属离子所产生的实际晶体场同三角晶体场的偏离,这种偏离是由于 Fe^{3+} 离子与 Co^{2+} 离子的电荷不同而造成的. $\mathscr{H}'$ 的表达式后面给出.

计算表明, $\mathscr{H}_F$, $\mathscr{H}_C$ 所对应的能量均大于 10^4cm^{-1}, $\mathscr{H}_T$ 对应的能量约为 10^3cm^{-1}, $\mathscr{H}_{ex}$ 对应的能量约为 $540cm^{-1}$, $\mathscr{H}_{S-L}$ 对应的能量约为 100—200cm^{-1}, $\mathscr{H}'$ 对应的能量约为 $100cm^{-1}$. 可以看出, $\mathscr{H}_{S-L}$ 和 $\mathscr{H}'$ 对应的能量比其他项都小得多;而 $\mathscr{H}_{ex}$ 对应的能量虽然略高一些, 但 $\mathscr{H}_{ex}$ 是通过 $\mathscr{H}_{S-L}$ 对电子的轨

道态起作用的. 所以可将式(7.4.1)中的后三项取作微扰，而将其前三项取作零级哈密顿量,即有

$$\mathscr{H}_1 = \mathscr{H}_{ex} + \mathscr{H}_{S-L} + \mathscr{H}' \tag{7.4.7}$$

$$\mathscr{H}_0 = \mathscr{H}_F + \mathscr{H}_C + \mathscr{H}_T \tag{7.4.8}$$

(2) 零级哈密顿量的基态波函数

自由 Co^{2+} 离子的基态为 $^4F\left(L=3, S=\frac{3}{2}\right)$，第一激发态为 ^4P. 为简单起见,在以后的计算中略去激发态的影响. 由附表 6 可知，^4F 组态在 O_h 群中被约化为 3 个不可约表示 A_2,T_1 和 T_2. 其中 A_2 是一维表示，T_1、T_2 是三维表示. 这说明自由 Co^{2+} 离子的 ^4F 态在正八面体晶体场中分裂为 3 个能级,其中一个是轨道单重态,记为 Γ_2; 两个是轨道三重态,记为 Γ_4 和 Γ_5. 根据光谱测量确定的 3 个能级如图 7.9 所示,它们之间的距离约为 $10^4 cm^{-1}$. 在三角晶场作用下,基态 Γ_4 进一步分裂为两个能级，较低的能级为轨道二重态,记为 φ_1 和 φ_{-1}; 较高的能级为轨道单重态,记为 φ_0. 两者之间的间距约为 $1000 cm^{-1}$,如图 7.9 所示.

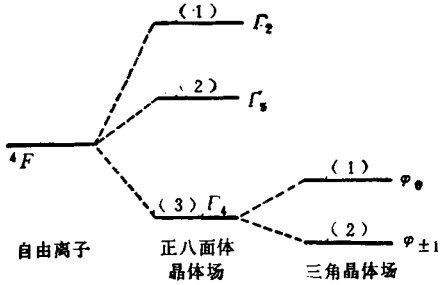


图 7.9 Co^{2+} 在晶体场中的能级分裂图

略去 Γ_5,Γ_2 能级的影响，Γ_4 能级在三角晶体场中分裂后的波函数为

$$\varphi_1 = \sqrt{\frac{5}{6}}\,\phi_{-2} - \sqrt{\frac{1}{6}}\,\phi_1 \tag{7.4.9}$$

$$\varphi_{-1} = -\sqrt{\frac{5}{6}}\,\phi_2 - \sqrt{\frac{1}{6}}\,\phi_{-1} \tag{7.4.10}$$

$$\varphi_0 = \frac{2}{3}\phi_0 + \frac{1}{3}\sqrt{\frac{5}{2}}\,(\phi_3 - \phi_{-3}) \tag{7.4.11}$$

其中，ϕ_{-2} 代表 $|L=3, L_z=-2\rangle$，ϕ_2 代表 $|L=3, L_z=2\rangle$，ϕ_1 代表 $|L=3, L_z=1\rangle$，ϕ_{-1} 代表 $|L=3, L_z=-1\rangle$，量子化轴取为图 7.8 中的 z 轴. 由于 φ_0 的能级远高于 φ_1, φ_{-1} 的能级，所以在后面的微扰计算中我们略去了 φ_0 的影响.

(3) 微扰哈密顿量的计算

微扰哈密顿量共三项，即有

(i) 在分子场近似下，电子自旋间的交换作用哈密顿量可表示为

$$\mathscr{H}_{ex} = 2\mu_B H_m S_\zeta \tag{7.4.12}$$

其中 ζ 为磁化方向，也就是 $\langle S\rangle$ 方向；H_m 为分子场的大小.

(ii) 自旋-轨道耦合哈密顿量

$$\mathscr{H}_{s-L} = \lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} = \lambda(L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z) \tag{7.4.13}$$

其中 x, y, z 方向如图 7.8 所示. 不难算出

$$\langle\varphi_1|L_x|\varphi_1\rangle = \left\langle\sqrt{\frac{5}{6}}\,\phi_{-2} - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_1\right| L_x \left|\sqrt{\frac{5}{6}}\,\phi_{-2}\right.$$

$$\left. - \sqrt{\frac{1}{6}}\,\phi_1\right\rangle = \frac{5}{6}\,\langle\phi_{-2}|L_x|\phi_{-2}\rangle$$

$$+ \frac{1}{6}\langle\phi_1|L_x|\phi_1\rangle = \frac{5}{6}\times(-2)$$

$$+ \frac{1}{6}\times 1 = -\frac{3}{2}$$

同样可以算得

$$\langle\varphi_1|L_x|\varphi_{-1}\rangle = 0$$

$$\langle\varphi_{-1}|L_x|\varphi_1\rangle = 0$$

$$\langle\varphi_{-1}|L_z|\varphi_{-1}\rangle=\frac{3}{2}$$

由于 $L_x=\frac{1}{2}(L^+ + L^-)$，$L_y=\frac{1}{2}(L^+ - L^-)$，容易证明，$L_x$，$L_y$ 在波函数 φ_1,φ_{-1} 中的矩阵元均为零，因而有

$$\mathscr{H}_{S-L}=\begin{array}{c}\begin{matrix}\varphi_1 & \varphi_{-1}\end{matrix}\\ \begin{bmatrix}-\alpha\lambda S_z & 0\\ 0 & \alpha\lambda S_z\end{bmatrix}\end{array} \tag{7.4.14}$$

其中 α 代表 $\frac{2}{3}$。如果在上面的计算中进一步考虑到激发态 ψ_0 的影响，α 将偏离 $\frac{2}{3}$。

(iii) 低对称晶体场哈密顿量

由本节附录可知，低对称晶体场哈密顿量在波函数 φ_1,φ_{-1} 中的矩阵元为

$$\mathscr{H}'=\begin{array}{c}\begin{matrix}\varphi_1 & \varphi_{-1}\end{matrix}\\ \begin{bmatrix}0 & a\\ a^* & 0\end{bmatrix}\end{array} \tag{7.4.15}$$

其中 $a=\langle\varphi_1|\mathscr{H}'|\varphi_{-1}\rangle$，而 $\mathscr{H}'$ 可通过点电荷模型算出。对于图 7.8 中的 A,B 两种组态，本节末所附的计算结果是

$$a_A=(1+e^{i\frac{2}{3}\pi})F \tag{7.4.16}$$

$$a_B=2F \tag{7.4.17}$$

这里

$$F=\frac{3}{70}\frac{e\langle r^2\rangle}{R^3}-\frac{5}{112}\frac{e\langle r^4\rangle}{R^5} \tag{7.4.18}$$

式中 R 为中心 Co^{2+} 离子与次近邻金属离子 (Fe^{3+} 离子或 Co^{2+} 离子)间的距离，r 为 Co^{2+} 离子中 $3d$ 电子同原子核之间的距离。

综上所述，三项微扰在 φ_1,φ_{-1} 子空间中可写为

$$\mathscr{H}_1=2\mu_B H_m S_\zeta-\alpha\lambda S_x\sigma_x+\frac{a+a^*}{2}\sigma_x+i\frac{a-a^*}{2}\sigma_y \tag{7.4.19}$$

其中

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

为泡里矩阵.

二、微扰能量的计算

前面已经指出，Co^{2+} 离子的 3d 电子在零级哈密顿量近似下的基态是轨道二重态，如果进一步考虑到电子自旋$\left(S = \frac{3}{2}\right)$，则应为八重简并态，波函数可记为

$$\varphi_1\chi_{\frac{3}{2}},\ \varphi_1\chi_{\frac{1}{2}},\ \varphi_1\chi_{-\frac{1}{2}},\ \varphi_1\chi_{-\frac{3}{2}}$$
$$\varphi_{-1}\chi_{\frac{3}{2}},\ \varphi_{-1}\chi_{\frac{1}{2}},\ \varphi_{-1}\chi_{-\frac{1}{2}},\ \varphi_{-1}\chi_{-\frac{3}{2}}$$

注意到 $(3d)^7$ 电子系统的 $\lambda < 0$，由矢量相加法则可求出 $(\mathscr{H}_{ex} + \mathscr{H}_{S-L})$ 对于轨道波函数为 φ_1 的 4 个态的作用为

$$\begin{aligned} &2\mu_B H_m S_\zeta - \alpha\lambda S_x \\ &= S_{\zeta'}\sqrt{(2\mu_B H_m)^2 + (\alpha\lambda)^2 + 2(2\mu_B H_m)\alpha|\lambda|\cos\theta} \\ &= S_{\zeta'}\sqrt{A} \end{aligned} \tag{7.4.20}$$

其中 ζ' 的方向沿 $(2\mu_B H_m S_\zeta)$ 和 $(\alpha|\lambda|S_x)$ 所构成的平行四边形的对角线；θ 为 ζ 轴与 z 轴间的夹角，如图 7.10 所示.

类似地，$(\mathscr{H}_{ex} + \mathscr{H}_{S-L})$ 对 φ_{-1} 的 4 个态的作用为

$$\begin{aligned} &2\mu_B H_m S_\zeta + \alpha\lambda S_x \\ &= S_{\zeta''}\sqrt{(2\mu_B H_m)^2 + (\alpha\lambda)^2 - 2(2\mu_B H_m)\alpha|\lambda|\cos\theta} \\ &= S_{\zeta''}\sqrt{B} \end{aligned} \tag{7.4.21}$$

其中 ζ'' 的方向沿 $(2\mu_B H_m S_\zeta)$ 和 $(-\alpha|\lambda|S_x)$所构成的平行四边形的对角线.

以下为了计算方便，对于轨道波函数为 φ_1 的 4 个自旋态取 ζ' 轴为量子化方向；对于轨道波函数为 φ_{-1} 的 4 个自旋态取 ζ'' 轴为量子化方向. 于是

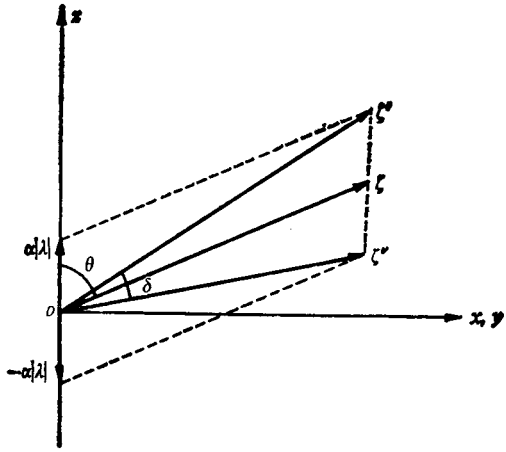


图 7.10　ζ 方向与 z 方向的矢量合成图，图中 ζ 方向为磁化方向，z 轴为三角轴的方向(即<111>轴)

$$\mathscr{H}_1 = \begin{matrix} \varphi_1 & \varphi_{-1} \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} S_{\zeta'}\sqrt{A} & aR \\ a^*\tilde{R} & S_{\zeta''}\sqrt{B} \end{bmatrix} \tag{7.4.22}$$

考虑到自旋后，上式为 8 行 8 列的矩阵. 由于对 φ_1 和 φ_{-1} 采用了两种不同的量子化轴，因此计算式 (7.4.22) 的对角元素虽很方便，但是在计算非对角元素时，由于需要把一个坐标系中的量转换到另一个坐标系中去，所以需要乘以转动矩阵 R. 对于

$$M_S = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

的四维空间来说，这种转动可以通过每次转动两个轴循序进行. 由此得转动矩阵为

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & S \\ 0 & 0 & -S & t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & S \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -S & 0 & t \end{bmatrix}$$

$$\cdot\begin{bmatrix} t & 0 & S & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -S & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} t & S & 0 & 0 \\ -S & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\cdot\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & S & 0 \\ 0 & -S & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} t & 0 & 0 & S \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -S & 0 & 0 & t \end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix} t^3 & St^2 - S^2 \\ -St^2 - S^2 & t^3 \\ -St^3 + S^3t - S^2t & -2S^2t^2 - St^2 \\ 2S^2t^2 - St^2 & -St^3 + S^3t + S^2t \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} S^2t + St & St^2 \\ St^2 & -S^2t + St \\ -2S^3 + t^3 & S^4 - S^2t^2 + St^2 \\ S^4 - S^2t^2 - St^2 & S^2t^2 + S^3t + t^3 \end{bmatrix} \tag{7.4.23}$$

其中 $S = \sin\frac{\delta}{2}$，$t = \cos\frac{\delta}{2}$，δ 为 ζ' 轴与 ζ'' 轴之间的夹角.

在 δ 较小的情况下，$\delta \approx \frac{\alpha|\lambda|}{\mu_B H_m}\sin\theta$，由于 α 也很小，故可取 $\delta \approx 0$，因而有 $S \approx 0, t \approx 1$. 于是式(7.4.23)可简化为

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{7.4.24}$$

这样，$\mathscr{H}_1$ 在八重简并态中的矩阵形式可化为

$$
\mathscr{H}_1 =
\begin{array}{c}
\begin{array}{cccccccc}
\varphi_1\chi_{-\frac{3}{2}} & \varphi_{-1}\chi_{-\frac{3}{2}} & \varphi_1\chi_{-\frac{1}{2}} & \varphi_{-1}\chi_{-\frac{1}{2}} & \varphi_1\chi_{\frac{1}{2}} & \varphi_{-1}\chi_{\frac{1}{2}} & \varphi_1\chi_{\frac{3}{2}} & \varphi_{-1}\chi_{\frac{3}{2}}
\end{array} \\
\left[\begin{array}{cccccccc}
-\frac{3}{2}\sqrt{A} & a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
a^* & -\frac{3}{2}\sqrt{B} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -\frac{1}{2}\sqrt{A} & a & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & a^* & -\frac{1}{2}\sqrt{B} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{A} & a & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & a^* & \frac{1}{2}\sqrt{B} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}\sqrt{A} & a \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a^* & \frac{3}{2}\sqrt{B}
\end{array}\right]
\end{array}
\tag{7.4.25}
$$

可见，$\mathscr{H}_1$ 实际为 4 个 2×2 矩阵的直和. 所以 $\mathscr{H}_1$ 的本征值可由下面的久期方程求出

$$\begin{vmatrix} M_S\sqrt{A}-E_M & a \\ a^* & M_S\sqrt{B}-E_M \end{vmatrix}=0 \qquad (7.4.26)$$

其中 $M_S=-\frac{3}{2},\ -\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{3}{2}$. 解式(7.4.26)得

$$E_{M\pm}=\frac{1}{2}\{M_S(\sqrt{A}+\sqrt{B}) \pm\sqrt{M_S^2(\sqrt{A}-\sqrt{B})^2+4|a^2|}\} \qquad (7.4.27)$$

由式(7.4.20)知

$$\sqrt{A}=2\mu_B H_m\left[1+\left(\frac{\alpha\lambda}{2\mu_B H_m}\right)^2+\frac{\alpha|\lambda|}{\mu_B H_m}\cos\theta\right]^{\frac{1}{2}}$$

令 $\frac{|\lambda|}{\mu_B H_m}=x$，则有

$$\sqrt{A}=2\mu_B H_m\left(1+\frac{\alpha^2}{4}x^2+\alpha\cos\theta\cdot x\right)^{\frac{1}{2}}=f(x)$$

$$f'(x)=\mu_B H_m\left(1+\frac{\alpha^2}{4}x^2+\alpha\cos\theta\cdot x\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\alpha^2}{2}x+\alpha\cos\theta\right)$$

$$f''(x)=\mu_B H_m\left[\frac{\alpha^2}{2}\left(1+\frac{\alpha^2}{4}x^2+\alpha\cos\theta\cdot x\right)^{-\frac{1}{2}} -\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha^2}{2}x+\alpha\cos\theta\right)^2\left(1+\frac{\alpha^2}{4}x^2+\alpha\cos\theta\cdot x\right)^{-\frac{3}{2}}\right]$$

由于 $\frac{\lambda}{\mu_B H_m}\ll 1$，故可将 $\sqrt{A}$ 用泰勒级数展开，舍去 x^2 以上的项，得

$$\sqrt{A}=f(x)\approx f(0)+f'(0)x+\frac{1}{2}f''(0)x^2$$

$$=2\mu_B H_m+\alpha\lambda\cos\theta+\frac{\alpha^2\lambda^2\sin^2\theta}{4\mu_B H_m} \qquad (7.4.28)$$

同样可得

$$\sqrt{B} \approx 2\mu_B H_m - \alpha\lambda\cos\theta + \frac{\alpha^2\lambda^2\sin^2\theta}{4\mu_B H_m} \tag{7.4.29}$$

将 $\sqrt{A}$，$\sqrt{B}$ 代入式(7.4.27)，得

$$E_{M\pm} = M_S(2\mu_B H_m) \pm \sqrt{(M_S\alpha\lambda\cos\theta)^2 + |a|^2} + \frac{M_S(\alpha\lambda\sin\theta)^2}{4\mu_B H_m} \tag{7.4.30}$$

其中 $M_S = \pm\frac{3}{2}$，$\pm\frac{1}{2}$。由上式可以看出，考虑微扰后，八重简并的基态发生了分裂。分裂后每个能级的能量与角度 θ 有关，表现出单轴各向异性。从物理上来看，这是由于 Co^{2+} 离子受正八面体晶体场及三角晶体场的作用，基态 $\varphi_{\pm1}$ 的轨道角动量被冻结在〈111〉方向。由于 $\lambda < 0$，因而沿这个方向磁化时，自旋-轨道耦合能量最低。

三、各向异性能的计算

磁晶各向异性能是自由能中与方向有关的部分。设 Co^{2+} 离子以同等概率分布于相应于 4 个〈111〉晶轴的 4 种位置，于是自由能可表示为

$$F = -\frac{N}{4}k_B T\sum_i \ln Z_i \tag{7.4.31}$$

$$Z_i = \sum_j \exp\left[-\frac{E_j(\theta_i)}{k_B T}\right] \tag{7.4.32}$$

其中 $E_j(\theta_i)$ 代表第 i 个位置的第 j 个能级。在利用式(7.4.30)计算能量时保留其前两项，对于 $M_S = 1/2 = M_1$ 所对应的 φ_1 和 φ_{-1} 两个能级，有

$$\begin{aligned}\exp\{-E_{M_1}(\theta_i)/k_B T\} &= \exp\{-E_{M_1^+}(\theta_i)/k_B T\} \\ &\quad + \exp\{-E_{M_1^-}(\theta_i)/k_B T\} \\ &= \exp\{-[M_1(2\mu_B H_m) + \sqrt{(M_1\alpha\lambda\cos\theta_i)^2 + |a^2|}] \\ &\quad /k_B T\} + \exp\{-[M_1(2\mu_B H_m) \\ &\quad - \sqrt{(M_1\alpha\lambda\cos\theta_i)^2 + |a^2|}]/k_B T\} \\ &= 2\exp\{-M_1(2\mu_B H_m)/k_B T\}\end{aligned}$$

$$\cdot \cosh\{[(M_1\alpha\lambda\cos\theta_i)^2 + |\alpha^2|]^{\frac{1}{2}}/k_BT\} \tag{7.4.33}$$

对于 $M_S = \pm\frac{1}{2}$，可令 $M_1 = \frac{1}{2}$，$M_1' = -\frac{1}{2}$，得

$$e^{-E_{M_1}(\theta_i)/k_BT} + e^{-E_{M_1'}(\theta_i)/k_BT} = 4\cosh\left\{[(M_1\alpha\lambda\cos\theta_i)^2 + |a^2|]^{\frac{1}{2}}\frac{1}{k_BT}\right\} \cdot \cosh\{M_1(2\mu_BH_m)/k_BT\} \tag{7.4.34}$$

对于 $M_S = \frac{3}{2} = M_2$，$M_S = -\frac{3}{2} = M_2'$，同样可得

$$e^{-E_{M_2}(\theta_i)/k_BT} + e^{-E_{M_2'}(\theta_i)/k_BT} = 4\cosh\left\{[(M_2\alpha\lambda\cos\theta_i)^2 + |a^2|]^{\frac{1}{2}}\frac{1}{k_BT}\right\} \cdot \cosh\{M_2(2\mu_BH_m)/k_BT\} \tag{7.4.35}$$

于是第 i 个位置的 Co^{2+} 离子的状态和应为

$$Z_i = \sum_{j=M_1,M_1',M_2,M_2'} e^{-E_j(\theta_i)/k_BT} = 4\sum_{M=\frac{1}{2},\frac{3}{2}} \cosh\left[\frac{M(2\mu_BH_m)}{k_BT}\right] \cdot \cosh\left\{[(M\alpha\lambda\cos\theta_i)^2 + |a^2|]^{\frac{1}{2}}\frac{1}{k_BT}\right\} \tag{7.4.36}$$

由此得自由能 F 的各向异性部分

$$F_{An} = -\frac{N}{4}k_BT\sum_i \ln\sum_{M=\frac{1}{2},\frac{3}{2}} \cosh\left[\frac{2M\mu_BH_m}{k_BT}\right] \cdot \cosh\left\{\frac{[(M\alpha\lambda\cos\theta_i)^2 + a^*a]^{\frac{1}{2}}}{k_BT}\right\} \tag{7.4.37}$$

对于立方晶系，磁晶各向异性能可唯象地表示为

$$F_k = k_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + k_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2. \tag{7.4.38}$$

式(7.4.37)虽不能准确地表示成式(7.4.38)的形式，但是在$|a|$

$\alpha\lambda|$ 实际上大于 0.3 的情况下，式 (7.4.37) 可以近似地表示成式 (7.4.38)的形式. 即使在绝对零度，近似程度也很好. 如能适当选取式(7.4.37)中的各参量: $\alpha|\lambda| \approx 132\text{cm}^{-1}$, $2\mu_B H_m \approx 540\text{cm}^{-1}$, $|a_A| \approx 140\text{cm}^{-1}$, 并对 $\frac{N_A}{N_B}$(式中 N_A, N_B 分别为 A,B 两种组态的 Co^{2+} 离子数)选择一个合适的比值，则还可得到与实验一致的磁晶各向异性常数及其随温度变化的关系.

附　三角晶体场及低对称晶体场的计算

1.三角晶体场的计算

为计算三角晶体场及低对称晶体场，将图7.8中构成 D_{3d} 群对称的 6 个金属离子重画于图 7.11. 取中心 Co^{2+} 的位置为原点，<111>轴为 z 轴，x 轴垂直于纸面，y 轴平行于纸面.

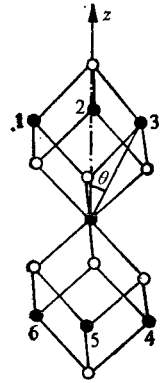


图 7.11　Co^{2+} 的 6 个次近邻金属离子的位置示意图

设 R 为中心 Co^{2+}到 6 个次近邻金属离子的距离(显然 $R=\sqrt{2}a$, a 为晶格常数)，θ 为中心 Co^{2+} 与金属离子的连线同 z 轴间的夹角，则可得各金属离子的空间坐标为

$$\begin{cases} R_1 = R \\ \theta_1 = \text{tg}^{-1}\dfrac{\sqrt{2}}{2}, \\ \varphi_1 = -\dfrac{2}{3}\pi \end{cases} \quad \begin{cases} R_2 = R \\ \theta_2 = \text{tg}^{-1}\dfrac{\sqrt{2}}{2} \\ \varphi_2 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} R_3 = R \\ \theta_3 = \text{tg}^{-1}\dfrac{\sqrt{2}}{2} \\ \varphi_3 = \dfrac{2}{3}\pi \end{cases} \qquad (7.4.39)$$

$$R_4 = R \quad \begin{cases} \theta_4 = -\mathrm{tg}^{-1}\dfrac{\sqrt{2}}{2} \\ \varphi_4 = \dfrac{1}{3}\pi \end{cases} \qquad R_5 = R \quad \begin{cases} \theta_5 = -\mathrm{tg}^{-1}\dfrac{\sqrt{2}}{2} \\ \varphi_5 = \pi \end{cases} \qquad R_6 = R \quad \begin{cases} \theta_6 = -\mathrm{tg}^{-1}\dfrac{\sqrt{2}}{2} \\ \varphi_6 = \dfrac{5}{3}\pi \end{cases}$$

d 电子所受的晶体场可表示为

$$V(r) = A_{0,0}r^0Y_{0,0} + \sum_{k=-2}^{2} A_{2,k}r^2Y_{2,k} + \sum_{k=-4}^{4} A_{4,k}r^4Y_{4,k} \qquad (7.4.40)$$

利用三角晶体场的对称操作 C_3，有

$$P_{C_3}V(r) = A_{0,0}r^0Y_{0,0} + \sum_{k=-2}^{2} A_{2,k}r^2e^{ik\cdot\frac{2}{3}\pi}Y_{2,k}$$

$$+ \sum_{k=-4}^{4} A_{4,k}r^4 eik\tfrac{2}{3}\pi Y_{4,k} = V(r)$$

因而

$$k = 0, \pm 3, \pm 6, \cdots$$

于是 $V(r)$ 可简化为

$$V(r) = A_{0,0}r^0Y_{0,0} + A_{2,0}r^2Y_{2,0} + A_{4,3}r^4Y_{4,3} + A_{4,0}r^4Y_{4,0} + A_{4,-3}r^4Y_{4,-3}$$

再将坐标系相对于 x-z 平面反射，得

$$P_{\sigma_{xz}}V(r) = A_{0,0}r^0Y_{0,0} + A_{2,0}r^2Y_{2,0} + A_{4,0}r^4Y_{4,0} - A_{4,3}r^4Y_{4,-3} - A_{4,-3}r^4Y_{4,3} = V(r)$$

由此得出

$$A_{4,-3} = -A_{4,3}$$

所以，对于 d 电子来说，三角晶体场应为

$$V_T(r) = A_{0,0}r^0Y_{0,0} + A_{2,0}r^2Y_{2,0} + A_{4,0}r^4Y_{4,0} + A_{4,3}r^4(Y_{4,3} - Y_{4,-3}) \qquad (7.4.41)$$

如设金属离子的电荷为 q，将各金属离子的位置坐标代入式(6.2.10)，可求得

$$A_{0,0} = 4\pi\sum_{i=1}^{6}\frac{q}{R}Y^*_{0,0}(\theta_i,\varphi_i) = \frac{12\sqrt{\pi}\,q}{R}$$

$$A_{2,0} = \frac{4\pi}{5}\sum_{i=1}^{6}\frac{q}{R^3}Y^*_{2,0}(\theta_i,\varphi_i) = \frac{6\sqrt{\pi}\,q}{\sqrt{5}R^3}$$

$$A_{4,0}=\frac{4\pi}{9}\sum_{i=1}^{6}\frac{q}{R^5}Y_{4,0}^{*}(\theta_i,\varphi_i)=-\frac{13\sqrt{\pi}\,q}{18R^5}$$

$$A_{4,3}=\frac{4\pi}{9}\sum_{i=1}^{6}\frac{q}{R^5}Y_{4,3}^{*}(\theta_i,\varphi_i)=-\frac{\sqrt{10\pi}\,q}{3\sqrt{3}R^5}$$

将以上数值代入式(7.4.41),得

$$V_T(r)=\frac{12\sqrt{\pi}\,q}{R}r^0Y_{0,0}+\frac{6\sqrt{\pi}\,q}{\sqrt{5}R^5}r^2Y_{2,0}$$

$$-\frac{13\sqrt{\pi}q}{18R^5}r^4Y_{4,0}-\frac{\sqrt{10\pi}\,q}{3\sqrt{3}R^5}r^4(Y_{4,3}-Y_{4,-3}) \qquad (7.4.42)$$

2.低对称晶体场的计算

由于 Fe^{3+} 离子与 Co^{2+} 离子所带的电荷不同,造成了偏离三角晶体场的低对称晶体场.

若将 Fe^{3+} 离子的电荷取为 q,Co^{2+} 离子的电荷则应为 $\frac{2}{3}q$. 一个Co^{2+}离子代替一个 Fe^{3+} 离子后的唯一变化是该离子的电荷由 q 变为$\frac{2}{3}q$. 故一个 Fe^{3+} 离子被一个 Co^{2+} 离子代替后所得的晶体场 V'_T 与原晶体场 V_T 相比少$\frac{1}{3}q$ 电荷,而晶体场偏离 $(V_T-V'_T)$ 则相当于把晶体场 V_T 的电荷 $6q$ 以电荷$\frac{1}{3}$ q 代替, 所以一个 Co^{2+} 离子代换一个 Fe^{3+} 离子后引起的晶体场偏离为

$$(V_T-V'_T)=\frac{2\sqrt{\pi}\,q}{3R}r^0Y_{0,0}+\frac{\sqrt{\pi}q}{3\sqrt{5}R^5}r^2Y_{2,0}$$

$$-\frac{13\sqrt{\pi}\,q}{18\times18R^5}r^4Y_{4,0}-\frac{\sqrt{10\pi}\,q}{3\times6\times3\sqrt{3}R^5}r^4(Y_{4,3}-Y_{4,-3}). \qquad (7.4.43)$$

(i) 对于组态 B:

两个 Co^{2+} 离子代替了两个 Fe^{3+} 离子,因而产生的低对称晶体场为

$$V'=2(V_T-V'_T)=\frac{4\sqrt{\pi}q}{3R}r^0Y_{0,0}+\frac{2\sqrt{\pi}q}{3\sqrt{5}R^5}r^2Y_{2,0}$$

$$-\frac{26\sqrt{\pi}q}{18\times18R^5}r^4Y_{4,0}-\frac{2\sqrt{10\pi}q}{54\sqrt{3}R^5}r^4(Y_{4,3}-Y_{4,-3}) \qquad (7.4.44)$$

由此可算出 V' 在 φ_1,φ_{-1} 二维空间中的矩阵元为

$$\langle\varphi_1|V'|\varphi_1\rangle = 2\langle\varphi_1|V_T - V'_T|\varphi_1\rangle = 0 \tag{7.4.45a}$$

$$\langle\varphi_{-1}|V'|\varphi_{-1}\rangle = 2\langle\varphi_{-1}|V_T - V'_T|\varphi_{-1}\rangle = 0 \tag{7.4.45b}$$

$$\langle\varphi_1|V'|\varphi_{-1}\rangle = 2\left\langle\sqrt{\frac{5}{6}}\psi_{-2} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_1|V_T - V'_T| - \sqrt{\frac{5}{6}}\psi_2 - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{-1}\right\rangle = \frac{6}{70}\frac{e\langle r^2\rangle}{R^3} - \frac{10}{112}\cdot\frac{e\langle r^4\rangle}{R^5} = 2F \tag{7.4.45c}$$

$$\langle\varphi_{-1}|V'|\varphi_1\rangle = 2F \tag{7.4.45d}$$

其中

$$F = \frac{3}{70}\frac{e\langle r^2\rangle}{R^3} - \frac{5}{112}\frac{e\langle r^4\rangle}{R^5}$$

$$\langle r^2\rangle = \langle R_{n,3}(r)|r^2|R_{n,3}(r)\rangle \tag{7.4.46}$$

$$\langle r^4\rangle = \langle R_{n,3}(r)|r^4|R_{n,3}(r)\rangle$$

对于 Co^{2+} 离子，可取

$\langle r^2\rangle = 0.741\text{Å}^2$，$\langle r^4\rangle = 0.882\text{Å}^4$，按斯莱特函数.

$\langle r^2\rangle = 0.455\text{Å}^2$，$\langle r^4\rangle = 0.53\text{Å}^4$，按哈特利函数.

$\langle r^2\rangle = 0.327\text{Å}^2$，$\langle r^4\rangle = 0.282\text{Å}^4$，按哈特利-福克函数.

(ii) 对于组态 A：

由图 7.8 可知，组态 A 与组态 B 的唯一差别在于其中一个 Co^{2+} 离子的位置不同. 在组态 B 中，离子 6 为 Co^{2+} 离子，而在组态 A 中，离子 4 为 Co^{2+} 离子. 可见，两者产生的低对称晶体场大小一样，仅空间的相位不同. 由式(7.4.39)可知，若将组态 B 的低对称晶体场矩阵元记为 $2F$，那么组态 A 的低对称晶体场矩阵元应为

$$a_A = (1 + e^{i\frac{2\pi}{3}})F \tag{7.4.47}$$

类似地，如离子 1 与离子 4 为 Co^{2+} 离子，则可得

$$a_C = e^{i\frac{2\pi}{3}}F + e^{i\frac{2\pi}{3}}F = 2e^{i\frac{2\pi}{3}}F \tag{7.4.48}$$

§7.5 铁氧体中 4d,5d 离子磁晶各向异性的计算[29,30]

为了增强铁氧体的磁晶各向异性，有时在其中掺入少量的4d，5d 族金属元素，例如 Ru，Ir 等. 实验发现，当这些元素在铁氧体中的浓度较小时，它们占据八面体间隙，并且由于晶体的形变，它

们除受到强的正八面体晶体场作用外，还受到附加的非立方对称晶体场作用。下面计算这种情况下 4d，5d 离子所产生的磁晶各向异性，并且为了简单起见，仅限于讨论 d^1，d^5 电子组态。

同 3d 族离子相比，4d，5d 族离子有以下几个特点：

(1) 有较强的自旋-轨道耦合。因此可以期望 4d，5d 离子在铁氧体中产生较强的单离子磁晶各向异性。

(2) 4d 电子或 5d 电子间的静电相互作用显著减弱，以致晶体场作用大于 d 电子之间的相互作用。

(3) 易受较强的晶体场作用，洪德定则不再适用，晶体场基态是低自旋态。

基于 4d，5d 离子的这些特点，其各项哈密顿量对应的能量有如下关系

$$E_C > E_{el} \gg E_{S-L} > E_t > E_{ex} \tag{7.5.1}$$

其中 E_C 代表正八面体晶体场作用，E_{el} 代表 d 电子间的静电库仑作用，E_{S-L} 代表自旋-轨道耦合作用，E_t 代表因晶体形变所产生的非正八面体晶体场作用，E_{ex} 代表交换作用。这里，E_C 和 E_{el} 的数量级约为 $10^4 cm^{-1}$，而其他各项约为 $10^3 cm^{-1}$。因此我们把 E_C 和 E_{el} 所对应的哈密顿量作为零级哈密顿量，把其他各项作为微扰。

关于 d 电子的单电子状态在正八面体晶体场中的能级分裂在 §6.3 已经讨论过。我们知道，单电子状态的 ^2D 项在正八面体晶体场中分裂为两个能级，基态是三重简并的 T_{2g} 项，激发态是二重简并的 E_g 项。对于 4d，5d 离子，由于 E_g 与 T_{2g} 能量间隔较大，可以忽略激发态的影响，因而基态波函数可表示为

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_3 &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{n22} + \phi_{n2-2}) = d_{xy} \\
\varphi_4 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{n21} - \phi_{n2-1}) = d_{zx} \\
\varphi_5 &= -\frac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{n21} + \phi_{n2-1}) = d_{yz}
\end{aligned}\right\} \tag{7.5.2}$$

计入自旋后，基态波函数为

$$\varphi_3\chi_{\frac{1}{2}},\varphi_3\chi_{-\frac{1}{2}},\varphi_4\chi_{\frac{1}{2}},\varphi_4\chi_{-\frac{1}{2}},\varphi_5\chi_{\frac{1}{2}},\varphi_5\chi_{-\frac{1}{2}}$$

在这样一个六重简并的正八面体晶体场基态中，d^5 电子系统可以看作一个带正电荷 e 的“空穴”，因而对它的处理完全与 d^1 电子系统相同.

一、微扰能量的计算

根据前面的讨论，d^1 或 d^5 电子系统的微扰哈密顿量可写为

$$\mathscr{H}^1 = \mathscr{H}_t(\boldsymbol{r}) + \mathscr{H}_{S-L} + H_{ex} \tag{7.5.3}$$

其中 $\mathscr{H}_{S-L}$ 为自旋-轨道耦合项，当它仅作用于 $^2T_{2g}$ 项六重简并态之间时，可以写成

$$\mathscr{H}_{S-L} = \lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{7.5.4}$$

如设 ξ 为单电子的自旋-轨道耦合系数，则对 d^1 系统来说，$\lambda = \xi$；对于 d^5 系统来说，$\lambda = -\xi$.

$\mathscr{H}_{ex}$ 代表电子自旋间的交换作用，采用分子场近似，有

$$\mathscr{H}_{ex} = g\mu_B \boldsymbol{H}_m\cdot\boldsymbol{S} \tag{7.5.5}$$

为了计算方便起见，将它改写为

$$\mathscr{H}_{ex} = g\mu_B(H_m)_z S_z + \frac{1}{2}g\mu_B[(H_m)_+S_- + (H_m)_-S_+] \tag{7.5.6}$$

其中

$$(H_m)_+ = (H_m)_x + i(H_m)_y$$
$$(H_m)_- = (H_m)_x - i(H_m)_y$$

$\mathscr{H}_t$ 代表局域的三角对称晶体场，对于 d^1，d^5 电子系统，晶体场参数的符号恰好相反. 三角晶体场的对称轴一般在[111]方向.

1. $H_m = 0$ 的情况

这时，晶体为顺磁状态，微扰哈密顿量简化为

$$\mathscr{H}_0^1 = V_t(\boldsymbol{r}) + \lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{7.5.7}$$

为求微扰能量需要解如下的久期方程

$$\begin{vmatrix} \langle\varphi_3\chi_{\frac{1}{2}}|\mathscr{H}^1_0|\varphi_3\chi_{\frac{1}{2}}\rangle - E & \langle\varphi_3\chi_{\frac{1}{2}}|\mathscr{H}^1_0|\varphi_3\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle & \cdots \\ \langle\varphi_3\chi_{-\frac{1}{2}}|\mathscr{H}^1_0|\varphi_3\chi_{\frac{1}{2}}\rangle & \langle\varphi_3\chi_{-\frac{1}{2}}|\mathscr{H}^1_0|\varphi_3\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle - E & \cdots \\ \vdots & \vdots & \\ \langle\varphi_5\chi_{-\frac{1}{2}}|\mathscr{H}^1_0|\varphi_3\chi_{\frac{1}{2}}\rangle & \langle\varphi_5\chi_{-\frac{1}{2}}|\mathscr{H}^1_0|\varphi_3\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle & \cdots \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \cdots \langle\varphi_3\chi_{\frac{1}{2}}|\mathscr{H}^1_0|\varphi_5\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle \\ \cdots \langle\varphi_3\chi_{-\frac{1}{2}}|\mathscr{H}^1_0|\varphi_5\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle \\ \vdots \\ \cdots \langle\varphi_5\chi_{-\frac{1}{2}}|\mathscr{H}^1_0|\varphi_5\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle - E \end{vmatrix} = 0 \tag{7.5.8}$$

为了便于对这一方程求解，我们将波函数 $\psi_{n20}, \psi_{n2\pm1}, \psi_{n2\pm2}$ 重新组合，求得 $^2T_{2g}$ 的另一组本征函数 t_1, t_2, t_3。如以 $|m_l\rangle$ 形式表示，则有

$$\left.\begin{aligned} t_1 &= \sqrt{\frac{2}{3}}|-2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|1\rangle \\ t_2 &= \sqrt{\frac{2}{3}}|2\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|-1\rangle \\ t_3 &= |0\rangle \end{aligned}\right\} \tag{7.5.9}$$

只要将 O_h 群元作用于 t_1, t_2, t_3，便可证明 t_1, t_2, t_3 也依表示 T_{2g} 进行变换。

如将自旋计入，并将波函数表示为 $|m_l m_s\rangle$，则新的一组基态波函数为

$$\begin{aligned} t_1^+ &= \sqrt{\frac{2}{3}}\left|-2, \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\left|1, \frac{1}{2}\right\rangle \\ t_1^- &= \sqrt{\frac{2}{3}}\left|-2, -\frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle \\ t_2^+ &= \sqrt{\frac{2}{3}}\left|2, \frac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}\left|-1, \frac{1}{2}\right\rangle \end{aligned} \tag{7.5.10}$$

$$t_2^- = \sqrt{\frac{2}{3}}\left|2,-\frac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}\left|-1,-\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$t_3^+ = \left|0,\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$t_3^- = \left|0,-\frac{1}{2}\right\rangle$$

由实验得知，当用 t_1,t_2,t_3 作基矢时，三角晶体场的非对角矩阵元非常小，因而可近似取为

$$\langle t_i|V_c(r)|t_j\rangle \approx 0, i \neq j, \quad (i,j=1,2,3) \tag{7.5.11}$$

而对角矩元，经阵计算可知有如下关系

$$\left.\begin{aligned}\langle t_1|V_c(r)|t_1\rangle &= \langle t_2|V_c(r)|t_2\rangle = -\frac{v}{3}\\ \langle t_3|V_c(r)|t_3\rangle &= \frac{2v}{3}\end{aligned}\right\} \tag{7.5.12}$$

其中 v 为三角晶体场参数，虽然原则上可由理论算出，但由于 $R_n(r)$ 不完全确定，给计算造成困难，因此一般由实验测出。

下面计算自旋-轨道耦合在上述 6 个基态波函数中的矩阵元

$$\langle t_1^+|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_1^+\rangle = \lambda\left[\sqrt{\frac{2}{3}}\left\langle\frac{1}{2},-2\right| + \sqrt{\frac{1}{3}}\left\langle\frac{1}{2},1\right|\right]L_zS_z$$

$$\cdot\left[\sqrt{\frac{2}{3}}\left|-2,\frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\left|1,\frac{1}{2}\right\rangle\right] + \frac{\lambda}{2}\left[\sqrt{\frac{2}{3}}\left\langle\frac{1}{2},-2\right|\right.$$

$$\left.+\sqrt{\frac{1}{3}}\left\langle\frac{1}{2},1\right|\right](L_+S_- + L_-S_+)\left[\sqrt{\frac{2}{3}}\left|-2,\frac{1}{2}\right\rangle\right.$$

$$\left.+\sqrt{\frac{1}{3}}\left|1,\frac{1}{2}\right\rangle\right] = -\frac{\lambda}{2} \tag{7.5.13a}$$

类似的计算得到

$$\langle t_2^+|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_2^+\rangle = \langle t_1^-|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_1^-\rangle = \frac{\lambda}{2}$$

$$\langle t_2^-|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_2^-\rangle = -\frac{\lambda}{2}$$

$$\langle t_3^+|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_3^+\rangle = \langle t_3^-|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_3^-\rangle = 0 \qquad (7.5.13b)$$

$$\langle t_2^+|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_3^-\rangle = \langle t_3^-|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_2^+\rangle = -\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$$

$$\langle t_1^-|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_3^+\rangle = \langle t_3^+|\lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|t_1^-\rangle = \frac{\lambda}{\sqrt{2}}$$

其余矩阵元全部为零. 由此可得出微扰哈密顿量 $\mathscr{H}_0^1$ 在 $t_1^\pm, t_2^\pm, t_3^\pm$ 六维空间中的矩阵形式

$$\mathscr{H}_0^1 = \begin{vmatrix} -\frac{v}{3}-\frac{\lambda}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{v}{3}+\frac{\lambda}{2} & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} & \frac{2v}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{v}{3}-\frac{\lambda}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{v}{3}+\frac{\lambda}{2} & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & \frac{2v}{3} \end{vmatrix} \qquad (7.5.14)$$

显然,其久期方程可分为 4 个子行列式方程,其中两个是一维,两个是二维的. 对于两个一维子行列式方程解得

$$E_k'': E_0 = -\lambda\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{3}\left(\frac{v}{\lambda}\right)\right] \qquad (7.5.15)$$

对于两个二维子行列式方程解得

$$E_k': E_\pm = \frac{\lambda}{2}\left\{\frac{1}{2}+\frac{1}{3}\frac{v}{\lambda}\pm\left[2+\left(\frac{1}{2}-\frac{v}{\lambda}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\right\} \qquad (7.5.16)$$

其中 E_t'', E_t' 为三角双值群（J 为半整数的旋转群）的不可约表示，它代表相应能级本征函数的变换性质.

由矩阵(7.5.14)不难看出，t_1^+ 与 t_2^- 是两个独立的基函数，但在 t_2^+ 与 t_3^- 之间、t_1^- 与 t_3^+ 之间却存在着耦合. 显然，能量 E_0 对应的本征函数为

$$\phi_1^0 = t_1^+, \quad \phi_2^0 = t_2^- \tag{7.5.17}$$

而为了求出与 E_+, E_- 对应的本征函数，需将 t_2^+ 与 t_3^-, t_1^- 与 t_3^+ 进行线性组合. 设 E_+ 对应的本征函数为

$$\phi_1^+ = at_3^+ + bt_1^-, \quad \phi_2^+ = -at_3^- + bt_2^+ \tag{7.5.18}$$

E_- 对应的本征函数为

$$\phi_1^- = -bt_3^+ + at_1^-, \quad \phi_2^- = bt_3^- + at_2^+ \tag{7.5.19}$$

则有

$$E_+ = \langle \phi_1^+ | \mathscr{H}_0^1 | \phi_1^+ \rangle = \frac{v}{3}(2a^2 - b^2) + \frac{\lambda}{2}(b^2 + 2\sqrt{2}\,ab). \tag{7.5.20}$$

将上式与式(7.5.16)相比较并利用归一化条件

$$a^2 + b^2 = 1$$

可以求得

$$a^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\frac{1}{2} - v/\lambda}{\left[2 + \left(\frac{1}{2} - v/\lambda\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}\right) \tag{7.5.21}$$

对于 d^1 系统，$\lambda > 0$, E_0 为最低能级. 对于 d^5 系统，$\lambda < 0$, E_+ 为最低能级.

2. $H_m \neq 0$ 的情况

这时，系统处于铁磁状态. 下面我们仅以 d^5 系统为例进行讨论. 对于 d^5 系统，$H_m = 0$ 时的基态能量为 E_+，本征波函数为 ϕ_1^+, ϕ_2^+. 当 $H_m \neq 0$ 时，需要计入式(7.5.6)所示的分子场能量. 这时，在不考虑激发态影响的情况下，微扰哈密顿量可写为下面的

矩阵形式

$$\mathscr{H}^1 = \begin{vmatrix} \langle \psi_1^+ | \mathscr{H}^1 | \psi_1^+ \rangle & \langle \psi_1^+ | \mathscr{H}^1 | \psi_2^+ \rangle \\ \langle \psi_2^+ | \mathscr{H}^1 | \psi_1^+ \rangle & \langle \psi_2^+ | \mathscr{H}^1 | \psi_2^+ \rangle \end{vmatrix} \tag{7.5.22}$$

由于

$$\begin{aligned} &\langle \psi_1^+ | S_z | \psi_1^+ \rangle = \frac{1}{2}(a^2 - b^2) \\ &\langle \psi_1^+ | S_- | \psi_1^+ \rangle = 0 \\ &\langle \psi_1^+ | S_+ | \psi_1^+ \rangle = 0 \\ &\langle \psi_2^+ | S_z | \psi_2^+ \rangle = -\frac{1}{2}(a^2 - b^2) \\ &\langle \psi_1^+ | S_z | \psi_2^+ \rangle = \langle \psi_2^+ | S_z | \psi_1^+ \rangle = 0 \\ &\langle \psi_1^+ | S_- | \psi_2^+ \rangle = \langle \psi_2^+ | S_+ | \psi_1^+ \rangle = 0 \\ &\langle \psi_1^+ | S_+ | \psi_2^+ \rangle = \langle \psi_2^+ | S_- | \psi_1^+ \rangle = -a^2 \end{aligned} \tag{7.5.23}$$

我们不难得出

$$\begin{aligned} &\langle \psi_1^+ | \mathscr{H}^1 | \psi_1^+ \rangle = E_+ + \frac{1}{2} g\mu_B (a^2 - b^2)(H_m)_z \\ &\langle \psi_2^+ | \mathscr{H}^1 | \psi_2^+ \rangle = E_+ - \frac{1}{2} g\mu_B (a^2 - b^2)(H_m)_z \\ &\langle \psi_1^+ | \mathscr{H}^1 | \psi_2^+ \rangle = -\frac{1}{2} g\mu_B a^2 (H_m)_- \\ &\langle \psi_2^+ | \mathscr{H}^1 | \psi_1^+ \rangle = -\frac{1}{2} g\mu_B a^2 (H_m)_+ \end{aligned} \tag{7.5.24}$$

因而，微扰能量可由下面的久期方程求得

$$\begin{vmatrix} E_+ + \frac{1}{2} g\mu_B (a^2 - b^2)(H_m)_z - E & -\frac{1}{2} g\mu_B a^2 (H_m)_- \\ -\frac{1}{2} g\mu_B a^2 (H_m)_+ & E_+ - \frac{1}{2} g\mu_B (a^2 - b^2)(H_m)_z - E \end{vmatrix} = 0 \tag{7.5.25}$$

解方程，得到

$$E = E_+ \pm \frac{1}{2} g\mu_B \{(a^2 - b^2)(H_m)_z^2 + a^4[(H_m)_x^2 + (H_m)_y^2]\}^{\frac{1}{2}}$$

$$= E_+ \pm \frac{1}{2} g\mu_B H_m \left\{(2a^2-1)^2 \frac{(H_m)_x^2}{H_m^2} + a^4 \frac{(H_m)_x^2 + (H_m)_y^2}{H_m^2}\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{7.5.26}$$

如令
$$\frac{(H_m)_x^2}{H_m^2} = \cos\gamma_i$$

则有
$$\frac{(H_m)_x^2 + (H_m)_y^2}{H_m^2} = \sin^2\gamma_i$$

于是
$$E_j(\gamma_i) = E_+ \pm \frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i) \tag{7.5.27}$$

其中 $j = 1,2$. 它代表"+"和"−"两个能级. 而

$$\Delta E(\gamma_i) = g\mu_B H_m\{(2a^2-1)^2\cos^2\gamma_i + a^4\sin^2\gamma_i\}^{\frac{1}{2}} \tag{7.5.28}$$

显然. γ_i 表示磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 与4个 [111] 轴之一的夹角. 由式(7.5.28)可以看出，能级分裂的间距 ΔE 与 H_m 及 ν/λ 有关.

假定磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 在(110)平面内，γ_i 角可以用 $\boldsymbol{M}$ 与该平面内[001]轴之间的夹角 θ 表示，由图 7.12 可知

$$\begin{aligned}
\cos\gamma_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\cos\theta + \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\theta \\
\cos\gamma_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\cos\theta - \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\theta \\
\cos\gamma_3 &= \cos\gamma_4 = \sqrt{\frac{1}{3}}\cos\theta
\end{aligned} \tag{7.5.29}$$

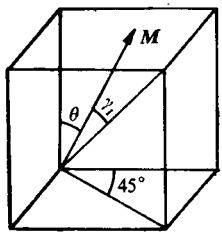


图 7.12 (110)晶面内 $\boldsymbol{M}$ 的方位图.

其中 γ_1 和 γ_2 是 $\boldsymbol{M}$ 与(110)平面内两条[111]轴间的夹角，γ_3 和 γ_4 是 $\boldsymbol{M}$ 与其他两条[111]轴间的夹角.

另一方面，如果略去式(7.1.2)中的高次项，则磁晶各向异性常数可表示为

$$\begin{aligned} K_1 &= 4\{F_K[110] - F_K[100]\} \\ K_2 &= 9\{3F_K[111] + F_K[100] - 4F_K[110]\} \end{aligned} \tag{7.5.30}$$

因此，在求出沿不同晶向的自由能后，可由上式确定 K_1, K_2.

二、磁晶各向异性的计算

由式(7.5.27)、式(7.5.28)、式(7.5.29)及式 (7.5.30) 可以求出 4d,5d 离子对磁晶各向异性常数的贡献，但表达式比较复杂，这里仅讨论两种极限情况：

(1) $\Delta E(\gamma_i) \gg k_B T$ （低温情况）

系统的自由能为

$$F = -k_B T \sum_i N_i \ln Z_i \tag{7.5.31}$$

其中

$$Z_i = \sum_j e^{-E_j(i)/k_B T} \tag{7.5.32}$$

这里 i 表示沿 4 条不同 [111] 轴的三角对称晶位，N_i 表示相应晶位上的离子数；j 表示对应于某确定晶位的各个能级. 由式(7.5.27)可得

$$\begin{aligned} Z_i = \sum_j e^{-E_j(i)/k_B T} &= e^{-[E_+ + \frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)]/k_B T} \\ &+ e^{-[E_+ - \frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)]/k_B T} = e^{-E_+/k_B T} \\ &\cdot [e^{-\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)/k_B T} + e^{\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)/k_B T}] \end{aligned} \tag{7.5.33}$$

由于 $\Delta E(\gamma_i) \gg k_B T$，故可略去上式右端括号中的第一项，于是有

$$Z_i = e^{-E_+/k_B T} \cdot e^{\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)/k_B T} \tag{7.5.34}$$

所以

$$F = -k_B T \sum_{i=1}^{4} N_i \ln Z_i$$

$$= -k_B T \sum_{i=1}^{4} N_i \left[-\frac{E_+}{k_B T} + \frac{\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)}{k_B T} \right] \tag{7.5.35}$$

当 d^5 离子均匀分布于 4 种晶位时，$N_i = \frac{N}{4}$，有

$$F = -\frac{N}{4}\left[-4E_+ + \frac{1}{2}\Delta E(\gamma_1) + \frac{1}{2}\Delta E(\gamma_2) + \frac{1}{2}\Delta E(\gamma_3) + \frac{1}{2}\Delta E(\gamma_4) \right] \tag{7.5.36}$$

由式(7.5.28)、式(7.5.29)可知

$$\Delta E(\gamma_3) = \Delta E(\gamma_4) \tag{7.5.37}$$

因而

$$F = NE_+ - \frac{N}{8}[\Delta E(\gamma_1) + \Delta E(\gamma_2) + 2\Delta E(\gamma_3)] \tag{7.5.38}$$

设 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 分别为磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 相对于[100],[010],[001]晶轴的方向余弦，不难求得

$$\cos\gamma_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$$

$$\cos\gamma_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3) \tag{7.5.39}$$

$$\cos\gamma_3 = \cos\gamma_4 = \sqrt{\frac{1}{3}}\alpha_1$$

由此得到

$$\Delta E(\gamma_i) = g\mu_B H_m[(1-2a^2)^2\cos^2\gamma_i + a^4\sin^2\gamma_i]^{\frac{1}{2}} - g\mu_B H_m[2a^4 + (1-2a^2)^2]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\frac{a^4}{2a^4 + (1-2a^2)^2} - \frac{a^4 - (1-2a^2)^2}{2a^4 + (1-2a^2)^2}\cos^2\gamma_i \right]^{\frac{1}{2}} \tag{7.5.40}$$

令

$$A = \frac{a^4}{2a^4 + (1-2a^2)^2} \tag{7.5.41}$$

可有

$$|x| = \left| \frac{a^4 - (1-2a^2)^2}{2a^4 + (1-2a^2)^2} \cos^2\gamma_i \right| < 1 \tag{7.5.42}$$

因而可将 $\Delta E(\gamma_i)$ 用泰勒级数展开，取前 4 项得

$$\Delta E(\gamma_i) = g\mu_B H_m [2a^4 + (1-2a^2)^2]^{\frac{1}{2}} \cdot \left\{ \sqrt{A} - \frac{1}{2}\frac{x}{\sqrt{A}} - \frac{1}{8}\frac{x^2}{\sqrt[3]{A}} - \frac{1}{16}\frac{x^3}{\sqrt[5]{A}} \right\} \tag{7.5.43}$$

将式(7.5.41)、式(7.5.42)代入式(7.5.43)，合并同类项得

$$F = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \tag{7.5.44}$$

其中

$$K_1 = \frac{Ng\mu_B H_m}{4\sqrt{3}} [(1-2a^2)^2 + 2a^4]^{\frac{1}{2}} \varepsilon^2 \tag{7.5.45}$$

$$K_2 = -\frac{Ng\mu_B H_m}{4\sqrt{3}} [(1-2a^2)^2 + 2a^4]^{\frac{1}{2}} (6 - 5\varepsilon)\varepsilon^3 \tag{7.5.46}$$

$$\varepsilon = \frac{a^4 - (1-2a^2)^2}{2a^4 + (1-2a^2)^2} \tag{7.5.47}$$

(2) $\Delta E(\gamma_i) \ll k_B T$ （高温情况）

同前面的计算一样，第 i 个晶位的状态和为

$$Z_i = e^{-[E_+ + \frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)]/k_B T} + e^{-[E_+ - \frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)]/k_B T} = e^{-E_+/k_B T} [e^{-\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)/k_B T} + e^{\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)/k_B T}] \tag{7.5.48}$$

因而有

$$\ln Z_i = -\frac{E_+}{k_B T} + \ln [e^{-\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)/k_B T} + e^{\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)/k_B T}] \tag{7.5.49}$$

由于 $\Delta E(\gamma_i) \ll k_B T$，可将 $e^{-\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)/k_B T}$ 与 $e^{\frac{1}{2}\Delta E(\gamma_i)/k_B T}$ 用级数展开，取前两项得

$$\ln Z_i = -\frac{E_+}{k_B T} + \ln \left[2 + \frac{1}{4}\Delta E^2(\gamma_i)/k_B^2 T^2 \right]$$

$$= -\frac{E_+}{k_B T} + \ln 2 + \ln\left[1 + \frac{1}{8}\Delta E^2(\gamma_i)/k_B^2 T^2\right] \tag{7.5.50}$$

再将上式中的对数部分展开，取前 3 项得

$$\ln Z_i = -\frac{E_+}{k_B T} + \ln 2 + \frac{1}{8}\Delta E^2(\gamma_i)/k_B^2 T^2 - \frac{1}{128}\Delta E^4(\gamma_i)/k_B^4 T^4 + \frac{1}{1536}\Delta E^6(\gamma_i)/k_B^6 T^6 \tag{7.5.51}$$

于是自由能 F 为

$$F = -k_B T \sum_{i=1}^{4} N_i \ln Z_i$$

$$= -k_B T \sum_{i=1}^{4} N_i \left[-\frac{E_+}{k_B T} + \ln 2 + \frac{1}{8}\Delta E^2(\gamma_i)/k_B^2 T^2 - \frac{1}{128}\Delta E^4(\gamma_i)/k_B^4 T^4 + \frac{1}{1536}\Delta E^6(\gamma_i)/k_B^6 T^6\right] \tag{7.5.52}$$

略去常数项(即与 γ_i 无关的项)，得

$$F = -\frac{N}{32 k_B T}\sum_{i=1}^{4}\left[\Delta E^2(\gamma_i) - \frac{1}{16}\frac{\Delta E^4(\gamma_i)}{k_B^2 T^2} + \frac{1}{192}\frac{\Delta E^6(\gamma_i)}{k_B^4 T^4}\right] \tag{7.5.53}$$

将式(7.5.39)—式(7.5.43)代入式(7.5.53)，合并同类项后，得

$$F = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \tag{7.5.54}$$

其中

$$K_1 = \frac{1}{3} k_B T N[(1-2a^2)^2 - a^4]^2 \cdot \left(\frac{g\mu_B H_m}{2\sqrt{3}\, k_B T}\right)^4 \left[1 - \frac{4}{5}\left(\frac{g\mu_B H_m}{C k_B T}\right)^2 + \frac{17}{70}\left(\frac{g\mu_B H_m}{C k_B T}\right)^4 + \cdots\right] \tag{7.5.55}$$

$$K_2 = -\frac{16}{15} k_B T N[(1-2a^2)^2 - a^4]^{\frac{3}{2}} \left(\frac{g\mu_B H_m}{2\sqrt{3}\, k_B T}\right)^3$$

$$\cdot \left[1 - \frac{17}{14} \cdot \left(\frac{g\mu_B H_m}{2C k_B T}\right)^2 + \cdots\right]$$

$$C = \frac{\sqrt{3}}{[(1-2a^2)^2 + 2a^4]^{\frac{1}{2}}} \tag{7.5.56}$$

由上面得到的结果可以计算 $4d^5, 5d^5$ 离子所贡献的 K_1, K_2 随温度的变化，表达式中的两个参量 v/λ 与 H_m 可由实验值拟出。

§ 7.6 4f 族离子磁晶各向异性的计算

4f 族元素在石榴石型铁氧体、稀土-铁族金属间化合物中获得广泛应用. 在这些材料中，4f 电子由于外面有 5s 电子和 5p 电子作屏蔽因而是高度局域化的，它们所产生的磁晶各向异性完全可以用单离子模型计算.计算方法类似于离子晶体中的 3d 电子，但与 3d 电子相比，4f 电子有如下特点:

(1) 有较强的自旋-轨道耦合. 对于 3d 电子来说，自旋-轨道耦合能量约为 $10^2 cm^{-1}$; 但对于4f电子来说，则约为 10^3—$10^4 cm^{-1}$，比 3d 电子大 1 至 2 个数量级.

(2) 晶体场作用较弱. 对于 3d 电子来说，晶体场作用能约为 $10^4 cm^{-1}$; 但对于 4f 电子来说，由于受 5s,5p 电子的屏蔽，一般仅为 $10^2 cm^{-1}$.

(3) 交换作用较弱. 由于 4f 电子"隐居"于内层，与近邻磁性离子的电子波函数重迭较小，因而直接交换作用很弱. 即使存在着通过传导电子或氧离子所产生的间接交换作用，一般也是比较弱的. 交换作用的大小通常在 $10^2 cm^{-1}$ 数量级.

一、4f 电子的哈密顿量

4f 电子的哈密顿量可写为

$$\mathscr{H}=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{Z^*}{r_i}\right]+\mathscr{H}_{el}+\mathscr{H}_{S-L}+\mathscr{H}_{C}+\mathscr{H}_{ex} \tag{7.6.1}$$

其中 $\mathscr{H}_{el}$ 为 4f 电子之间的库仑作用能；$\mathscr{H}_{S-L}$ 为电子的自旋-轨道耦合能；$\mathscr{H}_{C}$ 为晶体场能；$\mathscr{H}_{ex}$ 为不同磁性离子之间的交换能．式中的前三项是按能量大小的次序排列的．根据上面所说的 4f 电子的特点，$\mathscr{H}_{S-L}$ 远大于 $\mathscr{H}_{C}$ 及 $\mathscr{H}_{ex}$，因而可将式(7.6.1)中的前三项取为零级哈密顿量，将最后两项取为微扰，记为

$$\mathscr{H}_0=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{Z^*}{r_i}\right]+\mathscr{H}_{el}+\mathscr{H}_{S-L} \tag{7.6.2}$$

$$\mathscr{H}'=\mathscr{H}_{C}+\mathscr{H}_{ex} \tag{7.6.3}$$

我们注意到，$\mathscr{H}_0$ 恰为 L-S 耦合表象的本征哈密顿量，本征函数为 $|LSJM_J\rangle$，J 为好量子数，不同的 J 值对应不同的能量，每个能级都是 $(2J+1)$ 重简并的，其基态可由洪德定则确定．

对于 4f 电子，由于激发态与基态间的能量间隔较大，因而计算微扰能量时可以略去激发态的影响，仅在基态的 $(2J+1)$ 重波函数之间作简并微扰计算．

$\mathscr{H}'$ 中的 $\mathscr{H}_{C}$ 可根据晶体的对称性求出；而 $\mathscr{H}_{ex}$ 可采用分子场近似

$$\mathscr{H}_{ex}=-g\mu_B\boldsymbol{H}_m\cdot\boldsymbol{S} \tag{7.6.4}$$

由于 4f 离子的基态是 L-S 表象的本征态，因而可以证明

$$\langle S_z\rangle=\frac{J(J+1)+S(S+1)-l(l+1)}{2J(J+1)}\langle J_z\rangle \tag{7.6.5}$$

这就是说，在 l,S,J 一定的情况下，$\langle S_z\rangle$ 与 $\langle J_z\rangle$ 成正比关系．所以式(7.6.4)中的 $\boldsymbol{S}$ 可用 $\boldsymbol{J}$ 来代替，而这样做只需改变一下分子场 H_m 的大小．设改变后的分子场大小为 H_0，则式(7.6.4)可代之为

$$\mathscr{H}_{ex}=-g\mu_B\boldsymbol{H}_0\cdot\boldsymbol{J} \tag{7.6.6}$$

对于 4f 壳层中的电子少于半满的情况，由于 $\boldsymbol{J}$ 与 $\boldsymbol{S}$ 反向，因而

式(7.6.4)应代之为

$$\mathscr{H}_{ex} = g\mu_B \boldsymbol{H}_0 \cdot \boldsymbol{J} \tag{7.6.7}$$

由于 4f 族离子同近邻离子的交换作用可以在相当大的范围内变化,因而可能存在两情况:

(1) $\mathscr{H}_{ex} > \mathscr{H}_C$

稀土钴等化合物即属于这种情况. 并且由于在这类化合物中 $\mathscr{H}_{ex}$ 远大于 $\mathscr{H}_C$, 原来的 $(2J+1)$ 重简并态在 $\mathscr{H}'$ 的作用下发生分裂,分裂后基态的 $\boldsymbol{J}$ 应近似地逆着分子场 $\boldsymbol{H}_0$ 的方向. 考虑到晶体场作用后,这样得到的基态,其能量随分子场 $\boldsymbol{H}_0$ 相对于晶轴的方向不同而不同. 当分子场沿某些晶轴方向时, 晶体场能量最低,因而基态能量也最低,这就是易磁化方向. 而当分子场沿另外某些晶轴方向时,晶体场能量最大, 因而基态能量也最大,这就是难磁化方向.

换句话说,在 $\mathscr{H}_{ex}$ 远大于 $\mathscr{H}_C$ 的情况下,能级分裂后的基态总角动量的方向主要取决于分子场的方向,而各向异性是由于晶体场作用产生的.

(2) $\mathscr{H}_C > \mathscr{H}_{ex}$

RAl_2 (R 代表稀土元素)及 TbSb 即属于这种情况. 并且在这些化合物中 $\mathscr{H}_C$ 远大于 $\mathscr{H}_{ex}$ 因此微扰哈密顿量 $\mathscr{H}'$ 主要由 $\mathscr{H}_C$ 决定. 这时,可将 $\mathscr{H}_0$ 的 $(2J+1)$ 重基态波函数取作基函数,计算基态在 $\mathscr{H}_C$ 作用下的能级分裂. 分裂后的状态的总角动量 $\boldsymbol{J}$ 将发生冻结或部分冻结. 这时,饱和磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 的大小则随方向不同而不同. 比如说, 经晶体场 $\mathscr{H}_C$ 作用分裂后的基态为二重简并态, 基矢量以 $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_{-1}\rangle$ 表示, 并设对于这两个态, J_x, J_y 的平均值为零,而 J_z 的平均值分别为 λ 和 $-\lambda$. 这两个态在分子场作用下将发生能级分裂. 但是, 当分子场沿不同晶轴方向时,能级分裂的大小不同. 显然,当分子场沿 z 轴方向时,两个态的能量差最大;而当分子场沿其他方向时, 两个态的能量差变小. 因此,考虑到热运动的作用后,沿不同方向磁化时, 离子的平均磁矩不同, 这就出现了饱和磁化强度的各向异性. 在

RAl_2, TbSb 中已经观察到了这一现象.

二、$NdCo_5$ 中 Nd^{3+} 对磁晶各向异性的贡献

作为例子，我们计算 $NdCo_5$ 中 Nd^{3+} 离子对磁各向异性的贡献. 这一计算方法是格里丹 (J. E. Greedan) 和拉奥 (V.U.S. Rao)[31] 提出的.

$NdCo_5$ 属于 $CaCu_5$ 结构，Nd^{3+} 周围的配位子为 D_{6h} 点群对称，晶体的C轴为六次对称轴. 在 $NdCo_5$ 中存在着三种交换作用. 一种是 Co-Co 间的交换作用，这种交换作用是铁磁性的，而且很强，它导致了钴离子磁矩的平行排列. 第二种是 Nd—Nd 间的交换作用，这种 4f 离子间的交换作用相当弱，可以略去. 第三种是 Nd—Co 间的交换作用，这种交换作用是反铁磁性的，它使 Co 次晶格与 Nd 次晶格间的自旋反平行. 我们所要考虑的交换作用正是这种交换作用. 因此，在分子场近似下，Nd^{3+} 离子所受分子场的方向应取决于钴离子磁矩的方向，分子场的大小可由实验给出. 在这里，我们仍然沿用格里丹和拉奥在他们的计算中所使用的数值，取 $g\mu_B H_0/k_B = 115(\mathrm{K})$

至于 $NdCo_5$ 中 Nd^{3+} 离子所受的晶体场，考虑到 D_{6h} 群对称关系后，不难推出. 若用斯蒂芬 (Stevens) 等价算符表示，则为

$$\mathscr{H}_C = B_{20}O_{20} + B_{40}O_{40} + B_{60}O_{60} + B_{66}O_{66} \qquad (7.6.8)$$

其中 B 为常量，O 为斯蒂芬等价算符，关于各项 O 的具体形式可参考本书附录二或文献[32,33].

经计算，$\mathscr{H}_C$ 中起主要作用的是 O_{20} 项. 因此，作为初步近似，可将其他项忽略. O_{20} 项的系数 B_{20} 为

$$B_{20} = \alpha_J\langle r^2\rangle(1-\sigma_2)K_{20}A_{20} \qquad (7.6.9)$$

其中 α_J 是斯蒂芬等价算符的比例因子，可从有关文献查出[31,33]. $\langle r^2\rangle$ 是 r^2 的平均值，可由近似方法求出[34]. σ_2 是考虑到 5s,5p 电子的屏蔽效应后所增添的因子，对于 4f 电子，σ_2 约为0.5[35]. K_{20} 是一常数因子，$K_{20} = \dfrac{1}{4\sqrt{5\pi}}$. A_{20} 是由周围离子产生的晶体场

势所决定的常数，可由晶体场理论求出．作为估计，我们只考虑近邻离子及次近邻离子的静电作用并认为 Nd 离子带 $+3|e|$ 电荷，Co 原子不带电荷．把这样估计所得的 A_{20} 代入式 (7.6.9)，得 $B_{20} \approx 1.3(\mathrm{K})$.

根据式(7.6.7) 及对 $\mathscr{H}_{\mathrm{c}}$ 所作的近似，Nd^{3+} 离子的微扰哈密顿量可写为

$$\mathscr{H}' = g\mu_B \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{H}_0 + B_{20}[3J_z^2 - J(J+1)] \qquad (7.6.10)$$

并且，将 $g\mu_B H_0$ 与 B_{20} 的大小进行比较可知，$\mathscr{H}_{ex} \gg \mathscr{H}_c$.

Nd^{3+} 离子的 4f 电子组态为 $(4f)^3$，按照洪德定则，基态的总角动量量子数 $J = \frac{9}{2}$，由此可确定基态波函数为

$$\left|J=\frac{9}{2},\ J_z=\frac{9}{2}\right\rangle,\quad \left|J=\frac{9}{2},\ J_z=\frac{7}{2}\right\rangle,$$

$$\left|J=\frac{9}{2},\ J_z=\frac{5}{2}\right\rangle,\quad \left|J=\frac{9}{2},\ J_z=\frac{3}{2}\right\rangle,$$

$$\left|J=\frac{9}{2},\ J_z=\frac{1}{2}\right\rangle,\quad \left|J=\frac{9}{2},\ J_z=-\frac{1}{2}\right\rangle,$$

$$\left|J=\frac{9}{2},\ J_z=-\frac{3}{2}\right\rangle,\quad \left|J=\frac{9}{2},\ J_z=-\frac{5}{2}\right\rangle,$$

$$\left|J=\frac{9}{2},\ J_z=-\frac{7}{2}\right\rangle,\quad \left|J=\frac{9}{2},\ J_z=-\frac{9}{2}\right\rangle \qquad (7.6.11)$$

下面的问题是求出此基态上的微扰能量．这里，我们仅讨论两种特殊情况：

(1) Co 原子的磁化方向平行于 c 轴

由前面的讨论可知，这时 Nd^{3+} 离子所受的分子场也应该和 c 轴平行．如果我们将此方向取作 z 轴，则式(7.6.10)可写作

$$\mathscr{H}' = g\mu_B J_z H_0 + B_{20}[3J_z^2 - J(J+1)] \qquad (7.6.12)$$

不难看出，式(7.6.11)所列出的 10 个波函数都是 $\mathscr{H}'$ 的本征函数．但是它们对应不同的本征能量．由于 $\mathscr{H}_{ex} \gg \mathscr{H}_c$，因此最低能量状态应为 $\left|J=\frac{9}{2},\ J_z=-\frac{9}{2}\right\rangle$，它对应的本征能量为

$$E_{g.s} = \left\langle -\frac{9}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|-\frac{9}{2}\right\rangle = \left\langle -\frac{9}{2}\middle| g\mu_B H_0 J_z \middle|-\frac{9}{2}\right\rangle + \left\langle -\frac{9}{2}\middle| B_{20}[3J_z^2 - J(J+1)] \middle|-\frac{9}{2}\right\rangle$$

$$= -\frac{9}{2} g\mu_B H_0 + 36B_{20}$$

$$\approx 47(\mathrm{K}) - 518(\mathrm{K}) = -471(\mathrm{K}) \qquad (7.6.13)$$

(2) Co 原子的磁化方向垂直于 c 轴

设 Co 原子的磁化方向沿 x 轴方向。这时 Nd^{3+} 离子所受的分子场 $\boldsymbol{H}_0$ 也应沿 x 轴方向。于是式(7.6.10)可写为

$$\mathscr{H}' = g\mu_B J_x H_0 + B_{20}[3J_x^2 - J(J+1)] \qquad (7.6.14)$$

在这种情况下，为了计算微扰能量需要解如下 10 行 10 列久期方程

$$\begin{vmatrix} \left\langle \frac{9}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|\frac{9}{2}\right\rangle - E & \left\langle \frac{9}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|\frac{7}{2}\right\rangle & \cdots & \left\langle \frac{9}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|-\frac{9}{2}\right\rangle \\ \left\langle \frac{7}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|\frac{9}{2}\right\rangle & \left\langle \frac{7}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|\frac{7}{2}\right\rangle - E & \cdots & \left\langle \frac{7}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|-\frac{9}{2}\right\rangle \\ \vdots & & & \\ \left\langle -\frac{9}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|\frac{9}{2}\right\rangle & \left\langle -\frac{9}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|\frac{7}{2}\right\rangle & \cdots & \left\langle -\frac{9}{2}\middle|\mathscr{H}'\middle|-\frac{9}{2}\right\rangle - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (7.6.15)$$

将式(7.6.14)中的 J_x 表示为 $\frac{1}{2}(J_+ + J_-)$ 不难求出上式中的各矩阵元。然后，通过解久期方程可求出本征能量及本征波函数，这

样所得的基态波函数为

$$|p\rangle = -0.03\left(\left|-\frac{9}{2}\right\rangle - \left|\frac{9}{2}\right\rangle\right) + 0.11\left(\left|-\frac{7}{2}\right\rangle - \left|\frac{7}{2}\right\rangle\right)$$
$$- 0.24\left(\left|-\frac{5}{2}\right\rangle - \left|\frac{5}{2}\right\rangle\right) + 0.40\left(\left|-\frac{3}{2}\right\rangle - \left|\frac{3}{2}\right\rangle\right)$$
$$- 0.51\left(\left|-\frac{1}{2}\right\rangle - \left|\frac{1}{2}\right\rangle\right) \qquad (7.6.16)$$

基态能量为

$$E_{gp} = -547(\mathrm{K}) \qquad (7.6.17)$$

由以上的计算结果可得到下面两点结论：

(i) 在绝对零度下，当 Co 原子沿 c 轴磁化时，Nd^{3+} 离子的磁矩也在 c 轴方向，其值等于 $\frac{9}{2}g\mu_B$；当 Co 原子沿 x 轴（垂直于 c 轴）方向磁化时，Nd^{3+} 离子的磁矩也在 x 轴方向，其值近似为 $4.4g\mu_B$、$4.4g\mu_B$ 实际上接近于 $\frac{9}{2}g\mu_B$，这是由于晶体场作用远小于交换作用的缘故．如果晶体场较强，则当 Co 原子沿 x 方向磁化时，Nd^{3+} 离子的磁矩就会比 $\frac{9}{2}g\mu_B$ 小得多．这时会出现明显的 Nd^{3+} 离子磁矩的各向异性．

(ii) 当 Co 原子沿 c 轴方向磁化时，Nd^{3+} 离子的基态能量为 $-471(\mathrm{K})$；当 Co 原子沿 x 轴（垂直于 c 轴）方向磁化时，Nd^{3+} 离子的基态能量为 $-547(\mathrm{K})$．两种基态的能量差即代表绝对零度时 Nd^{3+} 对磁晶各向异性的贡献．如将 $NdCo_5$ 的磁晶各向异性表示为唯象的形式

$$F_k(\theta) = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta \qquad (7.6.18)$$

其中 θ 为磁化方向与 c 轴的夹角．由上式可求出 Nd^{3+} 离子对磁晶各向异性常数的贡献为

$$K_R(0\mathrm{K}) = |E_{gp} - E_{ga}| = 76(\mathrm{K}) \qquad (7.6.19)$$

其中脚标 R 表示这里算出的各向异性常数仅仅是 Nd^{3+} 离子的贡献部分．对 $NdCo_5$ 的实验测定值为 $160(\mathrm{K})$[36]．可见，理论计算

结果与实验大体相符.

§ 7.7 磁晶各向异性常数随温度的变化

研究磁晶各向异性常数随温度的变化是一个重要课题. 由于铁磁晶体的结构和各种相互作用的复杂性给这个问题的理论计算带来了许多困难. 本节仅讨论"单离子"的磁晶各向异性常数随温度的变化; 主要通过将"单自旋"模型应用于单轴晶体的具体计算说明研究这个问题的基本思路和方法, 并得出单轴晶体中表明磁晶各向异性系数 $K_l(T)$ 与约化磁化强度 $m(T)$ 之间关系的著明 $l(l+1)/2$ 定律. 这一定律是曾纳[37]首先导出的.

按照阿库洛夫关于单自旋模型的概念[38], 在 $T \neq 0\mathrm{K}$ 时自发磁化强度 $M(T)$ 相对于 $T = 0\mathrm{K}$ 时的偏离是由于热运动的影响使离子自旋不能完全平行排列造成的. 因此, 自旋的随机分布决定了约化磁化强度 $m(T)$ 的大小. 另一方面, 自旋的随机分布也确定了铁磁体的磁晶各向异性能的大小, 这是因为铁磁体总的磁晶各向异性能必然等于各个自旋按随机分布所需要能量的总和. 因此, 我们可以把每个自旋当成一个小单元, 每个小单元都具有各向异性能, 其形式相当于0K 时晶体的磁晶各向异性能. 当 $T \neq 0\mathrm{K}$ 时, 晶体的宏观各向异性能便可以通过对所有这些小单元的自由能求统计平均得到. 下面我们以单轴晶体为例进行计算.

为了理论计算的方便, 关于单轴晶体磁晶各向异性能的表达式, 我们将不采用式(7.1.3)所表示的唯象形式, 而将它展为球谐函数的多项式:

$$F(\theta) = K_0P_0(\alpha_3) + K_2P_2(\alpha_3) + K_4P_4(\alpha_3) + \cdots = \sum_{l=0}^{2n} K_l(T)P_l(\alpha_3) \tag{7.7.1}$$

其中 $\alpha_3 = \cos\theta$, θ 为磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 与单轴晶体 $\boldsymbol{C}$ 轴之间的夹角. $K_0(T), K_2(T), K_4(T), \cdots$ 称为各向异性系数; $P_l(\cos\theta)$ 为 l 阶的勒让德多项式, 其形式为

$$P_l(\alpha_3) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{d(\alpha_3)^l}(\alpha_3^2-1)^l \qquad (7.7.2)$$

由于 $F(\theta) = F(\pi+\theta)$，所以在式(7.7.1)的展开式中只包含 l 为偶数的项.

按照"单自旋"模型，每个自旋的各向异性能应与 $T = 0\mathrm{K}$ 时晶体的各向异性能形式相同，故可设为

$$\varepsilon = \sum_{l=0}^{2n} K_l(0\mathrm{K})P_l(\cos\Theta) \qquad (7.7.3)$$

式中 Θ 表示自旋与单轴晶体 c 轴间的夹角. 由此可得 $T \neq 0\mathrm{K}$ 时的宏观各向异性自由能为

$$F = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left[\sum_{l=0}^{2n} K_l(0\mathrm{K})P_l(\cos\Theta)\right] W\sin\theta' d\theta' d\varphi' \qquad (7.7.4)$$

其中W为玻耳兹曼分布函数

$$W = Ce^{-\varepsilon/k_BT} \qquad (7.7.5)$$

这里，ε 为每个自旋所具有的能量. 一般说来，电子自旋间的交换作用比晶体场通过自旋-轨道耦合作用施加于自旋上的能量大得多. 因此，作为一级近似，可只考虑交换作用，并把它取作分子场近似，有

$$\varepsilon = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}_m = -\mu H_m\cos\theta' \qquad (7.7.6)$$

其中 $\boldsymbol{\mu}$ 为自旋磁矩，$\boldsymbol{H}_m$ 为分子场，θ' 为自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 与分子场 $\boldsymbol{H}_m$ 之间的夹角. 将式(7.7.6)代入式(7.7.5)，可知

$$W = Ce^{\mu H_m\cos\theta'/k_BT} \qquad (7.7.7)$$

其中 C 为归一化常数，可由归一化条件确定:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} W\sin\theta' d\theta' d\varphi' = 1 \qquad (7.7.8)$$

为了计算式(7.7.4)，需要用 θ',φ' 来表示 $P_l(\cos\Theta)$. 为此选用新直角坐标系 $x'y'z'$，并令 z' 轴沿分子场 $\boldsymbol{H}_m$ (即磁化强度 $\boldsymbol{M}$) 的方向. 为了将新坐标系 x',y',z' 相对原坐标系 x,y,z 的取向用欧拉角表示，可令 (l_1,m_1,n_1) 代表 x' 轴相对于 x,y,z 轴的方向余弦，(l_2,m_2,n_2) 代表 y' 轴相对于 x,y,z 轴的方向余

弦，(l_3, m_3, n_3) 代表 z' 相对于 x，y，z 轴的方向余弦．由图 7.13 可知，各方向余弦与章动角 θ、自转角 φ、进动角 ψ 有如下关系：

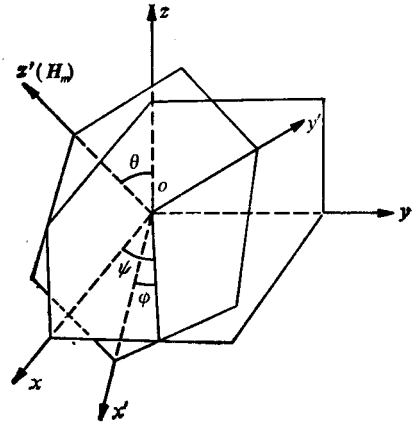


图 7.13　坐标变换的欧拉角

$$\begin{cases} l_1 = \cos\psi\cos\varphi - \cos\theta\sin\psi\sin\varphi \\ m_1 = \sin\psi\cos\varphi + \cos\theta\cos\psi\sin\varphi \\ n_1 = \sin\theta\sin\varphi \end{cases} \tag{7.7.9}$$

$$\begin{cases} l_2 = -\cos\psi\sin\varphi - \cos\theta\sin\psi\cos\varphi \\ m_2 = -\sin\psi\sin\varphi + \cos\theta\cos\psi\cos\varphi \\ n_2 = \sin\theta\cos\varphi \end{cases} \tag{7.7.10}$$

$$\begin{cases} l_3 = \sin\theta\sin\psi \\ m_3 = -\sin\theta\cos\psi \\ n_3 = \cos\theta \end{cases} \tag{7.7.11}$$

显然有

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_1 & m_1 & n_1 \\ l_2 & m_2 & n_2 \\ l_3 & m_3 & n_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{7.7.12}$$

利用勒让德函数的加法定理，得到

$$P_l(\cos\Theta) = P_l(\cos\theta')P_l(\cos\theta)$$

$$+2\sum_{m=1}^{l}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\cos\theta')P_l^m(\cos\theta)$$
$$\cdot\cos[m(\varphi-\varphi')] \tag{7.7.13}$$

其中

$$\cos\Theta=\cos\theta\cos\theta'+\sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi-\varphi') \tag{7.7.14}$$

这里，z 轴相对于 z' 轴的角度坐标为 $\theta,(2\pi-\varphi)$. 而自旋相对于 z' 轴的角度坐标为 θ', φ'. 将式(7.7.13)代入式(7.7.4)，并设 $\alpha=\mu H_m/k_BT$，可得

$$F=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left\{\sum_{l=0}^{2n}K_l(0\mathrm{K})[P_l(\cos\theta')P_l(\cos\theta)\right.$$
$$\left.+2\sum_{m=1}^{l}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\cos\theta')P_l^m(\cos\theta)\cos m(\varphi'-\varphi)]\right\}$$
$$\cdot Ce^{\alpha\cos\theta'}\sin\theta'd\theta'd\varphi'$$
$$-\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left[\sum_{l=0}^{2n}K_l(0\mathrm{K})P_l(\cos\theta')P_l(\cos\theta)\right]$$
$$\cdot Ce^{\alpha\cos\theta'}\sin\theta'd\theta'd\varphi'+\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left[\sum_{l=0}^{2n}K_l(0\mathrm{K})\right.$$
$$\cdot 2\sum_{m=1}^{l}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\cos\theta')P_l^m(\cos\theta)$$
$$\left.\cdot\cos m(\varphi'-\varphi)\right]Ce^{\alpha\cos\theta'}\sin\theta'd\theta'd\varphi'$$
$$-2\pi\int_0^{\pi}\left[\sum_{l=0}^{2n}K_l(0\mathrm{K})P_l(\cos\theta')P_l(\cos\theta)\right]$$
$$\cdot Ce^{\alpha\cos\theta'}\sin\theta'd\theta'+2\int_0^{2\pi}\cos m(\varphi'-\varphi)d\varphi'$$
$$\cdot\int_0^{\pi}\sum_{l=0}^{2n}K_l(0\mathrm{K})\sum_{m=1}^{l}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\cos\theta')$$
$$\cdot P_l^m(\cos\theta)Ce^{\alpha\cos\theta'}\sin\theta'd\theta' \tag{7.7.15}$$

利用 $\int_0^{2\pi}\cos(m\varphi')d\varphi'=\int_0^{2\pi}\sin(m\varphi')d\varphi'=0$，并设 $\cos\theta'=x$，则有

$$F=2\pi\int_{-1}^{1}\left[\sum_{l=0}^{2n}K_l(0\mathrm{K})P_l(\cos\theta)P_l(x)\right]Ce^{\alpha x}dx \tag{7.7.16}$$

其中归一化系数 C 可以如下确定

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}W\sin\theta'd\theta'd\varphi'=\int_0^{2\pi}d\varphi'\int_0^{\pi}Ce^{\alpha\cos\theta'}\sin\theta'd\theta'$$

$$=2\pi C\int_0^{\pi}e^{\alpha\cos\theta'}\sin\theta'd\theta'=\frac{2\pi C}{\alpha}(e^{\alpha}-e^{-\alpha})=1 \tag{7.7.17}$$

于是

$$C=\frac{\sqrt{\alpha}}{2\pi\sqrt{2\pi}}\frac{1}{I_{\frac{1}{2}}(\alpha)} \tag{7.7.18}$$

其中

$$I_{\frac{1}{2}}(\alpha)=\sqrt{\frac{1}{2\pi\alpha}}\ (e^{\alpha}-e^{-\alpha}) \tag{7.7.19}$$

将式(7.7.18)代入式(7.7.16)，可得

$$F=\frac{\sum_{l=0}^{2n}K_l(0\mathrm{K})P_l(\cos\theta)I_{l+\frac{1}{2}}(\alpha)}{I_{\frac{1}{2}}(\alpha)} \tag{7.7.20}$$

其中

$$I_{l+\frac{1}{2}}(\alpha)=\sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}\int_{-1}^{1}P_l(x)e^{\alpha x}dx \tag{7.7.21}$$

称为双曲贝塞尔函数。 将式(7.7.20)与式(7.7.1)相比较可知

$$K_l(T)=K_l(0\mathrm{K})\frac{I_{l+\frac{1}{2}}(\alpha)}{I_{\frac{1}{2}}(\alpha)} \tag{7.7.22}$$

另一方面，$T\neq 0\mathrm{K}$ 时的磁化强度为

$$M(T)=\int_0^{\pi}N\mu\cos\theta'e^{\mu H_m\cos\theta'}\sin\theta'd\theta'=N\mu\int_{-1}^{1}P_1(x)e^{\alpha x}dx$$

$$=N\mu\sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}I_{\frac{1}{2}}(\alpha) \tag{7.7.23}$$

当 $T=0\mathrm{K}$ 时，所有自旋平行取向，这时

$$\begin{aligned} M(0\mathrm{K}) &= \int_0^{\pi} N\mu e^{\mu H_m \cos\theta'} \sin\theta' d\theta' \\ &= \int_0^{\pi} N\mu P_0(\cos\theta') e^{\mu H_m \cos\theta'} \sin\theta' d\theta' \\ &= N\mu \int_{-1}^{1} P_0(x) e^{\alpha x} dx \\ &= N\mu \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} I_{\frac{1}{2}}(\alpha) \end{aligned} \tag{7.7.24}$$

由此可得约化磁化强度为

$$m(T) = \frac{M(T)}{M(0)} = \frac{I_{\frac{3}{2}}(\alpha)}{I_{\frac{1}{2}}(\alpha)} \tag{7.7.25}$$

将式(7.7.22)与式(7.7.25)进行对比，可求出 $K_1(T)$ 与 $m(T)$ 之间的关系．在一般温度下，这种关系是不明显的，我们仅讨论低温情况．

将双曲贝塞尔函数表示为级数形式

$$\begin{aligned} I_{l+\frac{1}{2}}(\alpha) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\alpha}} \Bigg[& e^{\alpha} \sum_{r=0}^{l} \frac{(-1)^r (l+r)!}{r!(l-r)!(2\alpha)^r} \\ & + (-1)^{l+1} e^{-\alpha} \sum_{r=0}^{l} \frac{(l+r)!}{r!(l-r)!(2\alpha)^r} \Bigg] \end{aligned} \tag{7.7.26}$$

当 $T \to 0\mathrm{K}$ 时，$\alpha \to \infty$．这时，上式中的第二项可以忽略不计，因而近似有

$$\begin{aligned} I_{l+\frac{1}{2}}(\alpha) &\doteq \sqrt{\frac{1}{2\pi\alpha}} e^{\alpha} \left[1 - \frac{l}{2}(l+1) \frac{1}{\alpha} \right] \\ I_{\frac{3}{2}}(\alpha) &\doteq \sqrt{\frac{1}{2\pi\alpha}} e^{\alpha} \left[1 - \frac{1}{\alpha} \right] \\ I_{\frac{1}{2}}(\alpha) &\doteq \sqrt{\frac{1}{2\pi\alpha}} e^{\alpha} \end{aligned} \tag{7.7.27}$$

在这一近似下

$$\frac{I_{l+\frac{1}{2}}(\alpha)}{I_{\frac{1}{2}}(\alpha)} \doteq \left[\frac{I_{\frac{3}{2}}(\alpha)}{I_{\frac{1}{2}}(\alpha)}\right]^{\frac{1}{2}l(l+1)} \tag{7.7.28}$$

于是得出

$$\frac{K_l(T)}{K_l(0\mathrm{K})} \doteq [m(T)]^{\frac{1}{2}l(l+1)} \tag{7.7.29}$$

这便是众所周知的 $l(l+1)/2$ 定律.

以上是对于单轴晶体的计算结果. 可以运用同样的步骤，把单自旋模型推广到各种结构的晶体中去，还可以把它推广到量子力学的范围内. 有关这方面的工作可参看文献[39—43].

单自旋模型属于局域电子模型，它不适用于 3d 过渡金属，尽管在这类金属中也存在着类似于式(7.7.29)的如下关系

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = [m(T)]^n \tag{7.7.30}$$

对于 Fe，$n \sim 10$；对于 Ni，$n \sim 50$.

近年来，人们对铁氧体、稀土-铁族金属间化合物等各种磁性体中磁晶各向异性同温度的关系曾进行了广泛研究，这方面的理论工作也已取得某些新的进展，有兴趣的读者可参考有关的文献报导.

参 考 文 献

[1] F. Bloch and G. Gentile, Z. Phys., 1931, **70**, 395.
[2] J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 1937, **52**, 1178.
[3] H. Brooks, Phys. Rev., 1940, **58**, 909.
[4] W. P. Wolf, Phys. Rev., 1957, **108**, 1152.
[5] K. Yosida and M. Tachiki, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), 1957, **17**, 331.
[6] J. C. Slonczewski, Phys. Rev., 1958, **110**, 1341.
[7] T. Nagamiya and Coworkers, Adv. in Physics, 1955, **4**, 6.
[8] Н. С. Акулов, Ферромагнетизм, Онти, 1939.
[9] N. S. Akulov, Z. Phys., 1936, **100**, 197.
[10] S. V. Vonsovskii, Zhurn. EKSP Teor. Fiz., 1938, **8**, 1104.
[11] C. Zener, Phys. Rev., 1954, **96**, 1335.
[12] F. Keffer, Phys. Rev., 1955, **100**, 1692.
[13] J. H. Van Vleck, Boston Conf. On Magnetism and Magnetic Materials, 1956, 6.
[14] H. J. Zeiger and G. W. Pratt, Magnetic Interaction in Solids, 1973, Chap. 4.

[15] M. H. L. Pryce, Proc. Phys. Soc., 1950 **A63**, 25.
[16] A. Abragam and M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**, 135.
[17] J. C. Slater, Quantum Theory of Atom Structure, Vol. II, 1960.
[18] E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, Cambridge, 1935, 210.
[19] M. Blume, A. J. Freeman and R. E. Watson, Phys. Rev., 1964, **A134**, 320.
[20] M. Blume and R. E. Watson, Proc. R. Soc. 1962, **A270**, 127.
[21] M. Blume, Proc. R. Soc 1963, **A 271**, 565.
[22] 见文献[14]的附录 2.
[23] L. Rodberg, Ann. Phys., 1957, **2**, 199.
[24] N. M. Hugenholtz, Physica, 1957, **23**, 481.
[25] A. S. Chakravarty, Introduction to the Magnetic Properties of Solids, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1980, Chap. 8.
[26] N. Fuchikami, J. Phys. Soc. Japan, 1965, **20**, 760.
[27] D. J. Craik, Magnetic Oxides, Part 1, Chap. 3, A Wiley-Interscience publication, London, 1975, 141.
[28] M. Tachiki, Prog. Theor. Phys., 1960, **23**, 1055.
[29] P. Hahsen, Phys. Rev., 1971, **B3**, 862,
[30] H. Kamimura, S. Koide, H. Sekiyama, and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 1960, **15**, 1264.
[31] J. E. Greedan and V. U. S. Rao, J. Solid State Chemistry, 1973, **6**, 387.
[32] M. T. Hutchings, Solid state Physics, 1964, **16**, 227.
[33] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc., 1952, **A65**, 209.
[34] A. J. Freeman and R. E. Watson, Phys. Rev., 1962, **127**, 2058.
[35] G. Burns, J. Chem. Phys., 1965, **42**, 377.
[36] E. Tatsumoto, et al., J. Phys. (Paris) 1971, **32**, Cl-550.
[37] C. Zener, Phys. Rev., 1954, **96**, 1335.
[38] N. S. Akulov, Z. Phys, 1936, **100**, 197.
[39] H. B. Callen and E. R. Callen, J. Phys. Chem. Solids, 1966, **27**, 1271.
[40] E. R. Callen and H. B. Callen, J. Phys. Chem. Solids, 1960, **16**, 310.
[41] H. B. Callen and E. R. Callen, Phys. Rev., 1963, **129**, 578.
[42] E. R. Callen, J. Appl. Phys., 1960, **31**, 1498.
[43] W. J. Carr, J. Appl. Phys., 1958 **29**, 436; 1960, **31**, 69.

附录一　有关点群的基本知识

为了计算晶体场 $V(r)$，需要对群论有所了解．关于群的定义及群的表示论我们不再介绍，读者可以在任何一本有关群论的书中找到．下面仅将本书应用最多的有关点群的基本知识归纳如下，以便于读者参考．

一、点群中的对称操作

一个有限大小的物体通常可以通过一些操作使其与原来的图象重合，每一种使图象重合的操作被称为对称操作．

每一种对称操作也可以看作是保持有限图形中所有点之间的距离不变并使其自身重合的一种数学变换，这种变换就是我们所熟知的三维空间的线性正交变换．

根据群的定义可以证明，对称操作的全体构成一个群，它的每个群元与一种对称操作相对应，它的全体群元代表了这个图象所属的对称性．由于在这类群元所表示的对称操作中，通常对称图象中至少有一点保持不变，所以习惯上称这类群为点群．一般说

表附 1.1　点群中的对称操作

对称元素	对称操作
1.对称平面 (σ)	通过平面的镜象反射，使图象重合
2.对称中心或反演中心 (I)	图象中的所有点通过对此中心点的反演使图象重合
3. n 度旋转轴 (C_n)	整个图象绕此轴旋转 $2\pi/n$，使图象重合
4. n 度旋转反演轴 (S_n)	整个图象绕此轴旋转 $2\pi/n$，然后对垂直此轴的平面作镜象反射，使图象重合

来，点群可以有下列四种对称元素，如表附 1.1 所示.

可以证明，如果一个对称图象有两个对称元素不相交，则按这两个对称元素相继操作，必然造成图象平移，而对于有限图象的任何平移便无法使图象重合，所以一个有限图象的所有对称元素必须至少相交于一点，这也就是点群的名称由来.

二、纯旋转点群

(1) C_n 群：它是由只包含一个 n 度旋转轴 C_n 所组成的群. 对于晶体来讲，只存在 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 五种操作.

(2) D_n 群：它是由一个 n 度轴和一些与 n 度轴垂直的二度轴所组成的群.

如果 $n \geqslant 3$ 的高阶轴的数目不多于一个，又是纯旋转群，则只能是这个 D_n 群. 其中 D_3 群为阿贝尔群，$n \geqslant 3$ 的 D_n 群为非阿贝尔群. 一般地说，一个 D_n 群，有 n 个 $C_n^k (k = 1, 2, \cdots n)$ 操作(包括单位操作 E) 和 n 个垂直于 C_n 轴的 C_2 操作，所以共有 $2n$ 个群元.

C_n 和 D_n 包括了所有点群中只有一个 $n \geqslant 3$ 的纯旋转轴的情况.

(3) O, T, I 点群

设有一个 $n \geqslant 3$ 的高次旋转轴多于一个的纯旋转轴系，公共交点为 o，其中两个最近邻的高次旋转轴 Λ_1 及 Λ_1' 分别为 n 度轴和 m 度轴. 设想有一个以 o 为球心的球面交 Λ_1 及 Λ_1' 轴于 p_1 及 p_1' 点. 因 Λ_1 为 n 度旋转轴，所以除 Λ_1' 轴外，还存在着 $\Lambda_2', \Lambda_3', \cdots, \Lambda_n'$ 等 $(n-1)$ 个与 Λ_1' 等价的 m 次旋转轴，设它们与球面的交点分别为 $p_2', p_3', \cdots, p_n'$. 连接 $p_1', p_2', \cdots, p_n'$ 等点得一个内接正 n 边形. 另一方面，$\Lambda_1', \Lambda_2', \cdots, \Lambda_n'$ 各为一个 m 次旋转轴，每一个这样轴的周围又有 m 个 n 次旋转轴相围绕，所以在正 n 边形的各顶点 $p_1', p_2', \cdots, p_n'$ 处形成了一个由 m 个内接正 n 边形围成的 m 面正顶角，而且这样的正顶角一定是凸顶角. 于是，在整个球面内最后形成了由正 n 边形和 m 面正顶角所构成的内接正

多面体．这就是说，任何含有一个以上的高次旋转轴的旋转轴系一定是某一种多面体使自身重合的旋转轴系．

由于每一个 m 面正顶角是由 m 个相等的正 n 边形围成，因此围成这样一个凸顶角的 m 个正 n 边形的顶角总和应为

$$\varphi = m\left(\frac{n\pi - 2\pi}{n}\right) = \frac{m(n-2)}{n}\pi \qquad (附\ 1.1)$$

根据上面的讨论，n 和 m 都不应小于 3，而 φ 又不应大于 2π，所以可得出如下组合：

(1) $n = 3$，$m = 3$；$\varphi = \pi < 2\pi$，内接正多面体为正四面体，其对称操作为 T 群；

(2) $n = 4, m = 3; \varphi = \frac{3}{2}\pi < 2\pi$，内接正多面体为立方体，其对称操作为 O 群；

(3) $n = 3, m = 4; \varphi = \frac{4}{3}\pi < 2\pi$，内接正多面体为正八面体，其对称操作亦为 O 群；

(4) $n = 5, m = 3; \varphi = \frac{9}{5}\pi < 2\pi$，内接正多面体为正五角十二面体，其对称操作为 I 群；

(5) $n = 3, m = 5; \varphi = \frac{5}{3}\pi < 2\pi$，内接正多面体为正三角二十面体，其对称操作也为 I 群．

O 群、T 群、I 群穷尽了 $n \geqslant 3$ 的高次轴多于一个的所有纯旋转点群．如果再加上前面所说的 C_n 群和 D_n 群，便穷尽了一切由纯旋转组成的点群．

三、包含镜面映射的点群

(1) S_n 群

它是经 $C_n\sigma_h = \sigma_h C_n = S_n$ 操作后使图象重合所构成的群，其中 C_n 为绕 C_n 轴的 n 度旋转，σ_h 为垂直于 C_n 轴的镜面映射．这种点群常记作 C_{nh}．对于晶体点群来说，只存在 S_1 和 S_3 两个

群元，实际上它们分别包含于 σ_h（对 S_1）和 $C_3+\sigma_h$（对 S_3）两种对称性之中。

(2) C_{nv} 和 C_{nh} 群

将一个独立的对称面加到 C_n 上，当对称面 σ_v 平行通过主轴时，称为 C_{nv} 点群。这时由于存在 C_n 对称性，所以产生了 n 个 σ_v 面，并且 C_n 轴是双向的。

将一个独立的对称面加到 C_n 上，当对称平面 σ_h 垂直于主轴时，称为 C_{nh} 点群。C_{nh} 群是一个阿贝尔群，σ_h 与 C_n 可以对易。若记群 (E,σ_h) 为 C_s，则 $C_{nh}=C_n\otimes C_s$

(3) D_{nh} 群

将独立的对称面 σ_h 垂直地加到 D_n 的主轴上，就产生了 D_{nh} 群。同 C_{nh} 群相类似，存在下列关系

$$D_{nh}=D_n\otimes C_s$$

(4) D_{nd} 群

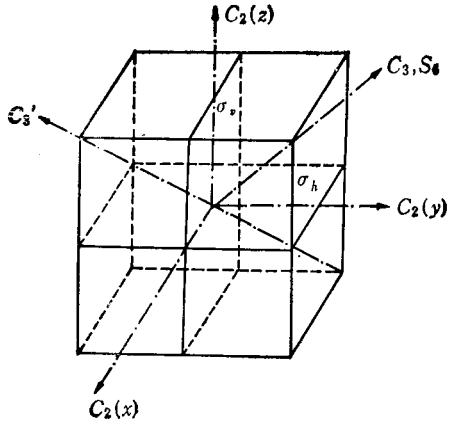
对称面 σ 加于 D_n 的另一种方式是 σ_v，由于 n 个通过 D_n 中 C_2 轴的 σ_v 已自然包括进 D_{nh} 中，因此现在仅有的可能是加一个 σ_v 正好夹在两个 C_2 轴中间，由于 σ_v 可使一个 C_2 轴产生另一个等价的镜象 C_2 轴，因此 σ_v 一定以平分相邻的两个 C_2 轴的形式出现。由 n 个 C_2 轴产生 n 个平分 C_2 轴并且通过主轴 C_n 的镜面 σ_d。这就构成了 D_{nd} 点群。对于晶体点群来说，只存在 D_{2d} 群和 D_{3d} 群。

(5) 正多面体的完全对称点群

将对称面加于 T,O,I 群，可得到引伸 T 群、引伸 O 群等，分别讨论如下：

(i) 引伸 T 群

在 T 纯旋转点群中，取 $C_2(z)$ 为主轴，加上 σ_h 对称（如下图所示），便引伸出 T_h 群。由于它在 σ_h 平面内另外存在着 $C_2(x)$，$C_2(y)$，所以它一定同时存在两个通过 $C_2(x)$，$C_2(y)$ 的 σ_v 面。这 3 个面 $\sigma_h,\sigma_v,\sigma'_v$ 都平分 C_3 轴间的夹角，所以并不增加新的 C_3 轴，从而保证服从原多面体定理。



图附 1　T_h 群对称

σ 加到 T 中的另一种引伸是以 $C_2(z)$ 为主轴加一个 σ_d 面去平分 $C_2(x), C_2(y)$ 轴间的夹角. 由于 $C_2(z)$ 便产生了一对 σ_d 面平分 $C_2(x), C_2(y)$ 间的夹角,而所有 4 条 C_3 轴均分别在此两个 σ_d 面上. 还可以引伸出另外 4 个 σ_d 面,它们分别为通过立方体对棱的平面. 6 个 σ_d 面等价. 结果引伸出 T_d 群.

(ii) 引伸 O 群

我们知道 O 群为立方体(或正八面体)点群,它包括 3 个互相垂直的 C_4 轴、4 个 C_3 轴及 6 个 C_2 轴. 现取 C_4 轴为主轴,然后将对称面 σ_h 加于 C_4 轴,便成为 O_h 群. 同 D_{4h} 群相类似, σ_h 加于 C_4 轴后便自动存在 4 个 σ_v 面,其中两个组成另外两个 C_4 轴的 σ_h 面,结果形成了 3 个 σ_h 面和 6 个 σ_d 面, σ_d 面又正好平分 2 个 C_4 轴并包含 C_3 轴. O_h 群还可以看作 O 群加中心反映 i,即可表示为

$$O_h = O \otimes C_i$$

关于 I 群的引伸在物理上应用很少,不再叙述. 至此,我们已得出全部点群. 但是有些点群并不符合晶体的有理指数定律,符合这一定律的只有 32 个点群,称为晶体点群. 晶体点群分为 7 个晶系,列于表附 1.2,表中括弧里面的数字代表对称操作数.

表附 1.2　32 个晶体点群表

晶　系	晶体点群(熊夫利符号)
I 三斜系	1. $C_1(1)$; 2. $C_i(2)$
II 单斜系	3. $C_{2h}(4)$; 4. $C_2(2)$; 5. $C_s(2)$
III 正交系	6. $D_{2h}(8)$; 7. $D_2\equiv V(4)$; 8. $C_{2v}(4)$
IV 三角系	9. $D_{3d}(12)$; 10. $D_3(6)$; 11. $C_{3v}(6)$ 12. $S_6(6)$; 13. $C_3(3)$
V正方系	14. $D_{4h}(16)$; 15. $D_4(8)$; 16. $C_{4v}(8)$; 17. $C_{4h}(8)$; 18. $C_4(4)$
VI 六角系	19. $D_{6h}(24)$; 20. $D_6(12)$; 21. $C_{6v}(12)$; 22. $C_{6h}(12)$; 23. $C_6(6)$
VII 立方系	24. $O_h(48)$; 25. $O(24)$; 26. $T_d(24)$; 27. $T_h(24)$; 28. $T(12)$

除表附 1.2 中所列 28 个晶体点群外，还有 4 个晶体点群. 通常将 29. $C_{3h}(6)$ 和 30. $D_{3h}(12)$ 归在 VI 晶系，将 31. $S_4(4)$ 和 32. $D_{2d}(8)$ 归在 V 晶系.

作为 32 个晶体点群的基础是正立方体 O_h 群和正六角柱 D_{6h} 群，其他的 30 个晶体点群都是这两个群的子群，而且是这两个群的全部子群. 掌握住这一点便可对32个晶体点群有一个概括的认识. 本书中所用到的晶体点群主要有 O_h, D_{3h}, D_{4h} 及 T_d 群等.

四、转动与量子力学

(1) 转动算符与角动量算符

设有一转动 $R(z, \delta\theta)$，意即绕 z 轴转 $\delta\theta$ 角，其坐标变换可用下面的矩阵表示

$$R(z, \delta\theta) = \begin{bmatrix} \cos\delta\theta & -\sin\delta\theta & 0 \\ \sin\delta\theta & \cos\delta\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & -\delta\theta & 0 \\ \delta\theta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (附\ 1.2)$$

而 $R^{-1}(z,\delta\theta)$ 为

$$R^{-1}(z,\delta\theta) = R(z,-\delta\theta) = \begin{bmatrix} 1 & \delta\theta & 0 \\ -\delta\theta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (附\ 1.3)$$

为了求出与 $R(z,\delta\theta)$ 相应的转动算符 $P_R = P_{z,\delta\theta}$ 的具体形式，我们把 P_R 作用到任意函数 $\phi(r)$ 上，由 P_R 的定义可知，

$$\begin{aligned} P_{z,\delta\theta}\phi(r) &= \phi(R^{-1}r) \\ &= \phi(x + y\delta\theta, y - x\delta\theta, z) \\ &= \phi(x,y,z) + [\phi(x + y\delta\theta, y - x\delta\theta, z) \\ &\quad - \phi(x, y - x\delta\theta, z)] + [\phi(x, y - x\delta\theta, z) \\ &\quad - \phi(x,y,z)] \\ &= \phi(x,y,z) + y\delta\theta \\ &\quad \cdot \frac{\phi(x+y\delta\theta, y - x\delta\theta, z) - \phi(x, y - x\delta\theta, z)}{y\delta\theta} \\ &\quad + (-x\delta\theta) \\ &\quad \cdot \frac{\phi(x, y - x\delta\theta, z) - \phi(x,y,z)}{-x\delta\theta} \\ &= \phi(x,y,z) + y\delta\theta \frac{\partial\phi}{\partial x} - x\delta\theta \frac{\partial\phi}{\partial y} \\ &= \left[1 - \frac{i}{\hbar}\delta\theta(-i\hbar)\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\right]\phi(x,y,z) \\ &= \left[1 - \frac{i}{\hbar}\delta\theta L_z\right]\phi(r) \end{aligned}$$

可见

$$P_{z,\delta_\theta} = 1 - \frac{i}{\hbar}\delta\theta L_z \qquad (附\ 1.4)$$

式中 L_z 是量子力学中的轨道角动量 z 分量算符。当转角为有限

角度时

$$P_z,\delta_\theta = (P_{z,\frac{\theta}{N}})^N = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\frac{\theta}{N} L_z\right)^N \qquad (附\ 1.5)$$

对于绕 $\boldsymbol{\omega}$ 轴转动 θ 角的普遍情况，可以证明

$$P_{\omega,\theta} = \epsilon^{-\frac{i}{\hbar}\theta\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{L}} \qquad (附\ 1.6)$$

这个公式说明了角动量算符与空间转动有着某种内在的联系，因此有着深刻的含义.

(2) 本征方程与转动对称性

量子力学中的算符往往具有一定的对称性. 就是说，如果对空间作某种操作 R (如转动、平移)，则变换后的算符 $\hat{A}'$ 与原算符 $\hat{A}$ 相同，即

$$\hat{A}' = P_R\hat{A}P_{R^{-1}} = \hat{A} \qquad (附\ 1.7)$$

或写为

$$P_R\hat{A} = \hat{A}P_R \qquad (附\ 1.8)$$

这就表明算符 $\hat{A}$ 与交换算符 P_R 可以对易.

容易证明，使一个算符 $\hat{A}$ 不变的全部操作构成一个群，这个群称为算符 $\hat{A}$ 所属的群. 原则上，上述内容对所有算符都成立. 但我们最关心的是哈密顿算符. 哈密顿算符的对称性取决于系统所处环境的对称性. 下面我们研究具有群 G 对称性的哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征方程式，以便进一步探讨其本征函数所具有的某些性质.

设哈密顿算符 $\hat{H}$ 在某一群 G 的变换下保持不变，其本征方程为

$$\hat{H}\psi_m^i = E_i\psi_m^i \qquad (附1.9)$$

其中 $m = 1,2,\cdots,f$. f 为简并度(f 可以为 1). 由于

$$P_R\hat{H} = \hat{H}P_R, \quad (R \in G) \qquad (附\ 1.10)$$

于是

$$P_R\hat{H}\psi_m^i = P_RE_i\psi_m^i = E_iP_R\psi_m^i \qquad (附\ 1.11)$$

即有

$$\hat{H}P_R\psi_m^i = E_iP_R\psi_m^i \qquad (附\ 1.12)$$

可见，$P_R\psi_m^i$ 也是 $\hat{H}$ 的本征函数，本征值也是 E_i. 于是，根据本

征函数的理论，这个新函数 $P_R\phi_m^i$ 必然在原来 f 个本征函数 $\phi_{m'}^i$（其中 $m'=1,2,\cdots,f$）所构成的空间中．因而，$P_R\phi_m^i$ 可表示为 $\phi_{m'}^i$ 的线性叠加

$$P_R\phi_m^i=\sum_{m'}\phi_{m'}^i D_{m',m}^{(i)}(R) \qquad (附\ 1.13)$$

其中 $D_{m',m}^{(i)}(R)$ 为叠加系数．由上式可以得到一个重要结论：如算符 $\hat{A}$ 对于某一个群的变换具有不变性，则 $\hat{A}$ 的一组 f 重简并的本征函数构成这个群的一个 f 维表示的基函数，叠加系数 $D_{m',m}^{(i)}(R)$ 就是表示矩阵．

（3）角动量算符和旋转群

前面已经说明，转动算符可表示为

$$P_{\omega,\theta}=e^{-\frac{i}{\hbar}\theta\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{L}} \qquad (附\ 1.14)$$

而 $\boldsymbol{L}$ 同角动量平方算符 L^2 对易：

$$[\boldsymbol{L},L^2]=0 \qquad (附1.15)$$

从而算符 $P_{\omega,\theta}$ 与 L^2 对易：

$$P_{\omega,\theta}L^2=L^2P_{\omega,\theta} \qquad (附\ 1.16)$$

另一方面，由量子力学知道，L^2 的本征函数为球谐函数 $Y_l^m(\theta,\varphi)$，且

$$L^2Y_l^m(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad (附\ 1.17)$$

$$L_zY_l^m(\theta,\varphi)=m\hbar Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad (附\ 1.18)$$

根据上面的讨论，$Y_l^m(\theta,\varphi)$ 即为转动群表示的基函数．由于对应于 L^2 的某一本征值 $l(l+1)\hbar^2$，本征函数是 $(2l+1)$ 度简并的．所以，当 $l=0,1,2,\cdots$ 时，Y_l^m 是转动群的一维、三维、五维…表示的基函数．

利用 Y_l^m 的上述性质可以计算转动群的第 l 个表示（即 $2l+1$ 维的表示）的特征标．由群论可知，特征标是类函数，因而在这里是转角的函数．所以我们只要讨论一个特殊情况，找出群中一个特殊的元的表示矩阵，即可求出特征标．显然，对于转动群来说，以取绕 z 轴转 α 角最为方便．由于

$$R^{-1}(z,\alpha)(\theta,\varphi)=(\theta,\varphi-\alpha)$$

而

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$

将 $P_{z,\alpha}$ 作用于 $Y_l^m(\theta,\varphi)$，有

$$P_{z,\alpha}Y_l^m(\theta,\varphi) = Y_l^m[R^{-1}(\theta,\varphi)]$$
$$= P_l^m(\cos\theta)\cdot e^{im(\varphi-\alpha)} = Y_l^m(\theta,\varphi)e^{-im\alpha} \quad (附\ 1.19)$$

另一方面

$$P_{z,\alpha}Y_l^m(\theta,\varphi) = \sum_{m'} Y_l^{m'}(\theta,\varphi)D^{(l)}_{m'm}(z,\alpha) \quad (附\ 1.20)$$

将式(附 1.19)与式(附1.20)相比较，对固定的 l，得

$$D^l_{m'm}(z,\alpha) = e^{-m\alpha}\delta_{m'm}$$

即

$$D^{(l)}(z,\alpha) = \begin{bmatrix} e^{-il\alpha} & & & & 0 \\ & e^{-i(l-1)\alpha} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & e^{i(l-1)\alpha} & \\ 0 & & & & e^{il\alpha} \end{bmatrix} \quad (附\ 1.21)$$

由此可以求出第 l 个表示、转角为 α 这一类的特征标 $\chi^{(l)}_{(\alpha)}$ 为

$$\chi^{(l)}_{(\alpha)} = \sum_{m=-l}^{l} e^{-im\alpha} = e^{-il\alpha}\sum_{k=0}^{2l}(e^{i\alpha})^k$$

$$= \frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}} \quad (附\ 1.22)$$

由于球谐函数是一完备函数系，所以以球谐函数为基函数的表示是不可约表示. 事实上，以不同 l 的球谐函数为基函数的表示，是转动群的全部不可约表示，此外再没有与此不等价的不可约表示.

五、么正算符和么正表示

对于任何两个函数 ψ_1 和 ψ_2，如果有

$$\int(\hat{P}\psi_1)^*(\hat{P}\psi_2)d\tau = \int\psi_1^*\psi_2 d\tau \quad (附\ 1.23a)$$

则变换算符 $\hat{P}$ 称为么正算符. 如果考虑到自旋,上式应变为

$$\int (\hat{P}\phi_1)^{\dagger}(\hat{P}\phi_2)d\tau = \int \phi_1{}^{\dagger}\phi_2 d\tau. \qquad \text{(附 1.23b)}$$

由量子力学可知，与转动群对称操作相对应的变换算符一定是么正算符.

容易证明,如果对应于群 G 元素的算符是么正算符,基函数又是正交归一的,则产生的表示必然是么正的. 也就是说,对于所有的表示矩阵,有

$$A^{\dagger} = A^{-1} \qquad \text{(附 1.24)}$$

由群论可以证明,么正表示有如下性质:

(1) 属于不同不可约表示的基函数 $f_k^i, f_{k'}^{i'}$ 是正交的;

(2) 属于同一不可约表示的不同列的基函数 $f_k^i, f_{k'}^i$ 也是正交的.

在此，f 表示基函数，i 和 i' 分别代表第 i 个和第 i' 个不可约表示，k 和 k' 则分别代表基函数的第 k 列和第 k' 列.

(3) 群的某一不可约表示可以有几组基函数,例如 2p,3p, 4p 波函数便属于转动群三维同一不可约表示的不同基函数. 不同基函数之间,属于不同列的也是正交的.

上述三项性质可以用下式表示

$$\langle f_k^i | g_{k'}^{i'} \rangle = 0, \text{ 除非 } i = i', \ k = k' \qquad \text{(附 1.25)}$$

当 $i = i'$ 时，f，g 表示同一不可约表示的两组不同的基函数.

(4) 同一不可约表示的某一列的两个基函数的内积与其他列的两个基函数的内积相等,即

$$\langle f_k^i | g_k^i \rangle = \langle f_{k'}^i | g_{k'}^i \rangle \qquad \text{(附 1.26)}$$

特别是,当 $f = g$ 时也成立.

六、转动群与某些常用子群的约化关系

由群论知道,如果群 S 是群 G 的子群,那么群 G 的某一不可约表示的基函数可以产生群 S 的一个表示，并且这个表示一般是可约的,可以把它约化为群 S 的若干不可约表示的直和.

对于转动群来说，我们知道角动量的本征函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 构成它的 $(2l+1)$ 维不可约表示的基函数，而晶体点群 O_h，T_d，D_3，D_{4h} 等又是转动群的子群，因此角动量的本征函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 也构成这些晶体点群的基函数，但由此所产生的表示一般是可约的，其约化关系可由附表 4 查出。

七、群的直积表示的约化

如群 G 有一个 m 维的不可约表示 $D^{(\mu)}$，基函数为 f_i^μ；另有一个 n 维的不可约表示 $D^{(\nu)}$，基函数为 f_j^ν；则以这两组基函数的乘积 $f_i^\mu f_j^\nu$ 作为基函数所产生的表示应为 $D^{(\mu)}$ 和 $D^{(\nu)}$ 的直积 $D^{(\mu)}\otimes D^{(\nu)}$，其维数为 (mn)。一般说来，直积表示是可约的，可以把它约化成群的若干个不可约表示的直和。

对于转动群来说，如以 D^{l_1} 代表基函数为 $Y_{l_1}^{m_1}$ 的不可约表示，以 D^{l_2} 代表基函数为 $Y_{l_2}^{m_2}$ 的不可约表示，则以 $Y_{l_1}^{m_1}\cdot Y_{l_2}^{m_2}=Y^{m_{l_1+l_2}^{(l_1+l_2)}}$ 为基函数所产生的直积表示 $D^{l_1}\otimes D^{l_2}$ 可按下列关系约化：

$$D^{l_1}\otimes D^{l_2}=D^{(l_1+l_2)}\oplus D^{(l_1+l_2-1)}\oplus\cdots\oplus D^{(|l_1-l_2|)} \quad \text{(附 1.27)}$$

显然，这一约化关系与两个角动量耦合的矢量模型是一致的。对于 O_h 群来说，两个不可约表示的直积的约化关系已由附表 5 列出。

八、两个有用的结论

(1) 设 f_k^i 是群 G 的不可约表示 $D^i(R)$ 的第 k 列基函数，如算符 $\hat{S}$ 在群 G 的对称操作下不变，则 $\hat{S}f_k^i$ 也是群 G 的不可约表示 $D^i(R)$ 的第 k 列基函数。依式(附 1.25)、式(附 1.26)有

$$\langle f_k^i|\hat{S}|g_{k'}^{i'}\rangle=0 \quad \text{除非 } i=i',\ k=k' \quad \text{(附 1.28)}$$

$$\langle f_k^i|\hat{S}|g_k^i\rangle=\langle f_{k'}^{i'}|\hat{S}|f_{k'}^{i'}\rangle \quad \text{(附 1.29)}$$

(2) 在积分 $\langle\phi_i^\lambda|Q_k^\mu|\phi_j^\nu\rangle$ 中，ϕ_j^ν，Q_k^μ，ϕ_i^λ 分别依群 G 的不可约表示 $D^{(\nu)}$，$D^{(\mu)}$，$D^{(\lambda)}$ 变换。$Q_k^\mu\phi_j^\nu$ 为直积表示 $D^{(\mu)}\otimes D^{(\nu)}$ 的基函数。如果直积表示 $D^{(\mu)}\otimes D^{(\nu)}$ 不包含不可约表示 $D^{(\lambda)}$，则

由第五条可知，$\langle \psi_i^{\lambda} | Q_k^{\mu} | \psi_j^{\nu} \rangle$ 一定为零.

为便于查阅，我们在附表 6 至附表 8 中分别列出了由球谐函数的线性组合得到的 O_h, D_{4h}, D_3 群不可约表示的基函数. 应当注意的是，表中 Y_l^m 不仅可以作为轨道角动量的本征函数，亦可作为总角动量的本征函数，这时只要把 l, m 分别看作 j, m_j 即可. 甚至还可以把 Y_l^m 作为多电子系统角动量的本征函数，只需将 l, m 作相应的改动.

附录二　维格纳-埃伽定理和斯蒂芬等价算符

一、维格纳-埃伽 (Wigner-Ecart) 定理

设有一个 L_2 阶不可约张量算符 T^{L_2}，它共有 $(2L_2+1)$ 个分量 $T^{L_2}_{m_2}$，其中 $m_2=-L_2,-L_2+1,\cdots,L_2$. 如令 $|L_1m_1\rangle$ 为轨道角动量量子数等于 L_1、磁量子数等于 m_1 的角动量本征函数，则可以证明有如下关系

$$\langle Lm|T^{L_2}_{m_2}|L_1m_1\rangle=\langle L_1m_1L_2m_2|L_1L_2Lm\rangle\langle L\|T^{L_2}\|L_1\rangle \tag{附 2.1}$$

其中 $\langle L_1m_1L_2m_2|L_1L_2Lm\rangle$ 为矢量耦合系数(或称为克莱布希-高登系数，简称为 CG 系数)，$\langle L\|T^{L_2}\|L_1\rangle$ 称为约化矩阵元.

约化矩阵元可以如下求得：选不可约张量的某一特殊分量(设为 $T^{L_2}_{m_2}$) 及 m，m_1 为特定值的角动量本征函数 $|Lm\rangle$ 与 $|L_1m_1\rangle$，将积分 $\langle Lm|T^{L_2}_{m_2}|L_1m_1\rangle$ 算出. 其中 m、m_1、m_2 的选择是为了让积分 $\langle Lm|T^{L_2}_{m_2}|L_1m_1\rangle$ 变得容易计算. 然后由 (CG) 系数表查出 $\langle L_1m_1L_2m_2|L_1L_2Lm\rangle$ 的数值，于是根据式(附 2.1)便可求得约化矩阵元. 由于约化矩阵元仅由 L、L_1、L_2 决定，与 m、m_1、m_2 无关. 所以，m、m_1、m_2 为其他值的矩阵元 $\langle Lm|T^{L_2}_{m_2}|L_1m_1\rangle$ 便无需计算，可直接由前面求出的约化矩阵元乘以相应的 CG 系数得到.

L 阶球谐函数就是 L 阶不可约张量. 因此可以应用 W-E 定理计算晶体场矩阵元，以便简化计算过程. 下面以式(6.8.24)的计算为例说明.

在式(6.8.24)所包含的许多积分项中，我们选

$$\left\langle \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\right|O^0_4\left|\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\right\rangle$$

作积分计算

$$\left\langle \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\right| O_4^0 \left|\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\right\rangle = \left\langle \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\right| 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2$$

$$+ 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \left|\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\right\rangle$$

$$= 35 \times \left(\frac{5}{2}\right)^4 - 30 \times \left(\frac{5}{2}\right) \times \left(\frac{5}{2}+1\right) \times \left(\frac{5}{2}\right)^2$$

$$+ 25 \times \left(\frac{5}{2}\right)^2 - 6 \times \left(\frac{5}{2}\right) \times \left(\frac{5}{2}+1\right) + 3$$

$$\times \left(\frac{5}{2}\right)^2 \times \left(\frac{5}{2}+1\right)^2 = 59.9$$

然后由 CG 系数表查出$\left\langle \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ 40 \left|\frac{5}{2}\ 4\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\right\rangle\right.$的数值，由此可求出约化矩阵元$\left\langle \frac{5}{2}\|T^4\|\frac{5}{2}\right\rangle$. 这样，式(6.8.24)中的其他各项便可由相应的 CG 系数乘以约化矩阵元得到.

二、斯蒂芬等价算符

由 W-E 定理可以引伸出等价算符方法以简化上面的计算. 这个方法是斯蒂芬 (K. W. H. Stevens) 首先提出的，又叫斯蒂芬等价算符. 下面简单说明它的应用.

例如，球谐函数 $\phi_{2,0} \sim (3z^2 - r^2)$，而 $(3z^2 - r^2)$ 与 $3J_z^2 - J^2$ 在坐标系旋转时具有相同的性质，它们同为二阶不可约张量的同一分量，因此都适用于 W-E 定理. 由式(附2.1)可知

$$\langle Jm|\phi_{2,0}|Jm_1\rangle = \langle Jm_1 20|J2Jm\rangle\langle J\|\phi_{2,0}\|J\rangle \qquad \text{(附 2.2)}$$

$$\langle Jm|(3J_z^2 - J^2)|Jm_1\rangle = \langle Jm_1 20|J2Jm\rangle \cdot \langle J\|(3J_z^2 - J^2)\|J\rangle \qquad \text{(附2.3)}$$

由于两式的耦合系数相同，因此

$$\langle Jm|\phi_{2,0}|Jm_1\rangle = \frac{\langle J\|\phi_{2,0}\|J\rangle}{\langle J\|(3J_z^2 - J^2\|J\rangle}\langle Jm|(3J_z^2 - J^2)|Jm_1\rangle$$

$$= \alpha\langle Jm|(3J_z^2 - J^2)|Jm_1\rangle \qquad \text{(附 2.4)}$$

对于不同的m与 m_1,α 是相同的. 因此只要求出系数 α，则当计算 $\phi_{2,0}$ 在同一 J 中不同 m、m_1 之间的矩阵元时，其中的 $\phi_{2,0}$ 便可用等价算符 $(3J_z^2 - J^2)$ 来代替.

为求得与各球谐函数等价的角动量算符，应当从一阶不可约张量 $-\frac{1}{\sqrt{2}}(J_x + iJ_y)$, J_z, $\frac{1}{\sqrt{2}}(J_x - iJ_y)$ 出发，根据张量的乘法法则，求出高阶张量. 但是，事实上，可令球谐函数在直角坐标表达式中的 x,y,z 分别改为 J_x,J_y,J_z，并注意到 J_x,J_y,J_z 的不可对易性得到. 下面列出部分结果，式中的求和号系指对离子中各磁性电子的坐标求和，$\alpha_J,\beta_J,\gamma_J$ 为比例常数，其值可自行算出也可从有关文献查出.

球谐函数的等价算符

$$\Sigma(3z^2 - r^2) \equiv \alpha_J\langle r^2\rangle[3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_J\langle r^2\rangle O_2^0$$

$$\Sigma(x^2 - y^2) \equiv \alpha_J\langle r^2\rangle\frac{1}{2}[J_+^2 + J_-^2] = \alpha_J\langle r^2\rangle O_2^2$$

$$\begin{aligned}\Sigma(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) &\equiv \beta_J\langle r^4\rangle[35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) \\ &\quad + 3J^2(J+1)^2] \\ &= \beta_J\langle r^4\rangle O_4^0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Sigma(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2) &\equiv \beta_J\langle r^4\rangle\frac{1}{4}\{[7J_z^2 - J(J+1) - 5](J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2) \\ &\quad \cdot [7J_z^2 - J(J+1) - 5]\} \\ &= \beta_J\langle r^4\rangle O_4^2.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Sigma z(x^3 - 3xy^2) &\equiv \beta_J\langle r^4\rangle\frac{1}{4}[J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z] \\ &= \beta_J\langle r^4\rangle O_4^3.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Sigma z(3x^2y - y^3) &\equiv -i\beta_J\langle r^4\rangle\frac{1}{4}[J_z(J_+^3 - J_-^3) + (J_+^3 - J_-^3)J_z] \\ &= \beta_J\langle r^4\rangle O_4^3(S)\end{aligned}$$

$$\Sigma(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) \equiv \beta_J\langle r^4\rangle\frac{1}{2}[J_+^4 + J_-^4]$$

$$= \beta_J\langle r^4\rangle O_4^4$$

$$\Sigma 4(x^3y - xy^3) \equiv -i\beta_J\langle r^4\rangle \frac{1}{2}[J_+^4 - J_-^4]$$

$$= \beta_J\langle r^4\rangle O_4^4(S)$$

$$\Sigma(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$$

$$\equiv \gamma_J\langle r^6\rangle \cdot [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)]$$

$$= \gamma_J\langle r^6\rangle O_6^0.$$

$$\Sigma\{16z^4 - 16(x^2+y^2)z^2 + (x^2+y^2)^2\}(x^2 - y^2)$$

$$\equiv \gamma_J\langle r^6\rangle \frac{1}{4}\{[33J_z^4 - 18J(J+1)J_z^2 - 123J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J \cdot (J+1) + 102](J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)[33J_z^4 - 18J(J+1)J_z^2 - 123J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102]\}$$

$$= r_J\langle r^6\rangle O_6^2$$

$$\Sigma(11z^3 - 3zr^2)(x^3 - 3xy^2)$$

$$\equiv \gamma_J\langle r^6\rangle \frac{1}{4}\{[11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z](J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)[11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z]\}$$

$$= \gamma_J\langle r^6\rangle O_6^3$$

$$\Sigma(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$$

$$\equiv \gamma_J\langle r^6\rangle \frac{1}{4}\{[11J_z^2 - J(J+1) - 38](J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4) \cdot [11J_z^2 - J(J+1) - 38]\}$$

$$= \gamma_J\langle r^6\rangle O_6^4$$

$$\Sigma(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6)$$

$$\equiv \gamma_J\langle r^6\rangle \frac{1}{2} \cdot [J_+^6 + J_-^6]$$

$$= \gamma_J\langle r^6\rangle O_6^6.$$

附表 1　某些球谐函数的形式

Y_l^m	$Y_l^m(\theta,\varphi)$	$Y_l^m(x,y,z)$
Y_0^0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
Y_1^1	$-\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\sin\theta e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}\frac{x+iy}{r}$
Y_1^0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$
Y_1^{-1}	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}\sin\theta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}\frac{x-iy}{r}$
Y_2^2	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\theta e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\frac{(x+iy)^2}{r^2}$
Y_2^1	$-\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{z(x+iy)}{r^2}$
Y_2^0	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\frac{1}{2}\frac{3z^2-r^2}{r^2}$
Y_2^{-1}	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{z(x-iy)}{r^2}$

Y_2^{-2}	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\theta e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\frac{(x-iy)^2}{r^2}$
Y_3^3	$-\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\sin^3\theta e^{3i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\frac{(x+iy)^3}{r^3}$
Y_3^2	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{8}}\sin^2\theta\cos\theta e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{8}}\frac{z(x+iy)^2}{r^3}$
Y_3^1	$-\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{16}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{16}}\frac{(5z^2-r^2)(x+iy)}{r^3}$
Y_3^0	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\cdot\frac{1}{2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\frac{1}{2}\frac{z(5z^2-3r^2)}{r^3}$
Y_3^{-1}	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{16}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{16}}\frac{(5z^2-r^2)(x-iy)}{r^3}$
Y_3^{-2}	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{8}}\sin^2\theta\cos\theta e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{8}}\frac{z(x-iy)^2}{r^3}$
Y_3^{-3}	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\sin^3\theta e^{-3i\varphi}$	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\frac{(x-iy)^3}{r^3}$
Y_4^4	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{70}}{16}\sin^4\theta e^{4i\varphi}$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{70}}{16}\frac{(x+iy)^4}{r^4}$
Y_4^3	$-\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{35}}{4}\sin^3\theta\cos\theta e^{3i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{35}}{4}\frac{z(x+iy)^3}{r^4}$
Y_4^2	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{10}}{8}\sin^2\theta(7\cos^2\theta-1)e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{10}}{8}\frac{(7z^2-r^2)(x+iy)^2}{r^4}$

附表 1（续）

Y_l^m	$Y_l^m(\theta,\varphi)$	$Y_l^m(x,y,z)$
Y_4^1	$-\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{5}}{4}\sin\theta(7\cos^3\theta-3\cos\theta)e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{5}}{4}\frac{(7z^3-3r^2z)(x+iy)}{r^4}$
Y_4^0	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{1}{8}(35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+3)$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{1}{8}\frac{(35z^4-30r^2z^2+3r^4)}{r^4}$
Y_4^{-1}	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{5}}{4}\sin\theta(7\cos^3\theta-3\cos\theta)e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{5}}{4}\frac{(7z^3-3r^2z)(x-iy)}{r^4}$
Y_4^{-2}	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{10}}{8}\sin^2\theta(7\cos^2\theta-1)e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{10}}{8}\frac{(7z^2-r^2)(x-iy)^2}{r^4}$
Y_4^{-3}	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{35}}{4}\sin^3\theta\cos\theta e^{-3i\varphi}$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{35}}{4}\frac{z(x-iy)^3}{r^4}$
Y_4^{-4}	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{70}}{16}\sin^4\theta e^{-4i\varphi}$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\frac{\sqrt{70}}{16}\frac{(x-iy)^4}{r^4}$
Y_5^5	$-\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{\sqrt{63}}{16}\sin^5\theta e^{5i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{\sqrt{63}}{16}\frac{(x+iy)^5}{r^5}$
Y_5^4	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{315}{128}}\sin^4\theta\cos\theta e^{4i\varphi}$	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{315}{128}}\frac{z(x+iy)^4}{r^5}$
Y_5^3	$-\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{\sqrt{35}}{16}\sin^3\theta(9\cos^2\theta-1)e^{3i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{\sqrt{35}}{16}\frac{(9z^2-r^2)(x+iy)^3}{r^5}$

Y_5^2	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{32}}\sin^2\theta\cos\theta(3\cos^2\theta-1)e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{32}}\frac{(3z^3-r^2z)(x+iy)^2}{r^5}$
Y_5^1	$-\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{128}}\sin\theta(21\cos^4\theta-14\cos^2\theta+1)e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{128}}\frac{(21z^4-14r^2z^2+r^4)(x+iy)}{r^5}$
Y_5^0	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{1}{8}(63\cos^5\theta-70\cos^3\theta+15\cos\theta)$	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{1}{8}\frac{63z^5-70r^2z^3+15r^4z}{r^5}$
Y_5^{-1}	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{128}}\sin\theta(21\cos^4\theta-14\cos^2\theta+1)e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{128}}\frac{(21z^4-14r^2z^2+r^4)(x-iy)}{r^5}$
Y_5^{-2}	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{32}}\sin^2\theta\cos\theta(3\cos^2\theta-1)e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{32}}\frac{(3z^3-r^2z)(x-iy)^2}{r^5}$
Y_5^{-3}	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{\sqrt{35}}{16}\sin^3\theta(9\cos^2\theta-1)e^{-3i\varphi}$	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{\sqrt{35}}{16}\frac{(9z^2-r^2)(x-iy)^3}{r^5}$
Y_5^{-4}	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{315}{128}}\sin^4\theta\cos\theta e^{-4i\varphi}$	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\sqrt{\frac{315}{128}}\frac{z(x-iy)^4}{r^5}$
Y_5^{-5}	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{\sqrt{63}}{16}\sin^5\theta e^{-5i\varphi}$	$\sqrt{\frac{11}{4\pi}}\frac{\sqrt{63}}{16}\frac{(x+iy)^5}{r^5}$
Y_6^6	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{231}{1024}}\sin^6\theta e^{6i\varphi}$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{231}{1024}}\frac{(x+iy)^6}{r^6}$
Y_6^5	$-\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{693}{256}}\sin^5\theta\cos\theta e^{5i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{693}{256}}\frac{z(x+iy)^5}{r^6}$
Y_6^4	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{63}{512}}\sin^4\theta(11\cos^2\theta-1)e^{4i\varphi}$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{63}{512}}\frac{(11z^2-r^2)(x+iy)^4}{r^6}$

附表 1（续）

Y_l^m	$Y_l^m(\theta,\varphi)$	$Y_l^m(x,y,z)$
Y_6^3	$-\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{256}}\sin^3\theta\cos\theta(11\cos^2\theta-3)e^{3i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{256}}\frac{(11z^3-3r^2z)(x+iy)^3}{r^6}$
Y_6^2	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{1024}}\sin^2\theta(33\cos^4\theta-18\cos^2\theta+1)e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{1024}}\frac{(33z^4-18r^2z^2+r^4)(x+iy)^2}{r^6}$
Y_6^1	$-\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{21}{128}}\sin\theta(33\cos^5\theta-30\cos^3\theta+5\cos\theta)e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{21}{128}}\frac{(33z^5-30r^2z^3+5r^4z)(x+iy)}{r^6}$
Y_6^0	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\frac{1}{16}(231\cos^6\theta-315\cos^4\theta+105\cos^2\theta-5)$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\frac{1}{16}\frac{231z^6-315z^4r^2+105r^4z^2-5r^6}{r^6}$
Y_6^{-1}	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{21}{128}}\sin\theta(33\cos^5\theta-30\cos^3\theta+5\cos\theta)e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{21}{128}}\frac{(33z^5-30r^2z^3+5r^4z)(x-iy)}{r^6}$
Y_6^{-2}	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{1024}}\sin^2\theta(33\cos^4\theta-18\cos^2\theta+1)e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{1024}}\frac{(33z^4-18r^2z^2+r^4)(x-iy)^2}{r^6}$

Y_6^{-3}	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{256}}\sin^3\theta\cos\theta(11\cos^2\theta-3)e^{-3i\varphi}$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{105}{256}}\frac{(11z^3-3r^2z)(x-iy)^3}{r^6}$
Y_6^{-4}	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{63}{512}}\sin^4\theta(11\cos^2\theta-1)e^{-4i\varphi}$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{63}{512}}\frac{(11z^2-r^2)(x-iy)^4}{r^6}$
Y_6^{-5}	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{693}{256}}\sin^5\theta\cos\theta e^{-5i\varphi}$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{693}{256}}\frac{z(x-iy)^5}{r^6}$
Y_6^{-6}	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{231}{1024}}\sin^6\theta e^{-6i\varphi}$	$\sqrt{\frac{13}{4\pi}}\sqrt{\frac{231}{1024}}\frac{(x-iy)^6}{r^6}$

附表 2　某些类氢原子归一化径向波函数

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left[1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$
	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} \left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$
	2	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$
4	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4} \left[1-\frac{3Zr}{4a_0}+\frac{1}{8}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2-\frac{1}{192}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0}$
	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{16}\sqrt{\frac{5}{3}} \frac{Zr}{a_0} \left[1-\frac{Zr}{4a_0}+\frac{1}{80}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/4a_0}$
	2	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{64\sqrt{5}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \left(1-\frac{Zr}{12a_0}\right) e^{-Zr/4a_0}$
	3	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{768\sqrt{35}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/4a_0}$

附表 3　关于 $\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_2^{m*}(\theta,\varphi)Y_1^{k}(\theta,\varphi)Y_2^{m'}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi$ **的积分值**

积分函数形式	积分值		
	$\lambda=0$	$\lambda=2$	$\lambda=4$
$2\sqrt{\pi}\langle Y_2^0\|Y_1^0\|Y_2^0\rangle$	1	$2\sqrt{5}/7$	$6/7$
$2\sqrt{\pi}\langle Y_2^{\pm1}\|Y_1^0\|Y_2^{\pm1}\rangle$	1	$\sqrt{5}/7$	$-4/7$
$2\sqrt{\pi}\langle Y_2^{\pm2}\|Y_1^0\|Y_2^{\pm2}\rangle$	1	$-2\sqrt{5}/7$	$1/7$
$2\sqrt{\pi}\langle Y_2^{\pm2}\|Y_2^{\pm4}\|Y_2^{\mp2}\rangle$	0	0	$\sqrt{70}/7$

附表 4　由基 ψ_{n,l,m_l} 所产生的 O_h, T_d, D_3, D_{4h}, C_{4v}, C_{2v} 群不可约表示的关系

	O_h	T_d	D_3	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
$s(l=0)$	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
$p(l=1)$	T_{1u}	T_2	$A_2\oplus E$	$A_{2u}\oplus E_u$	$A_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
$d(l=2)$	E_g	E	E	$A_{1g}\oplus B_{1g}$	$A_1\oplus B_1$	$2A_1$
	T_{2g}	T_2	$A_1\oplus E$	$B_{2g}\oplus E_g$	$B_2\oplus E$	$A_2\oplus B_1\oplus B_2$
$f(l=3)$	A_{2u}	A_1	A_2	B_{1u}	B_2	A_2
	T_{1u}	T_2	$A_2\oplus E$	$A_{2u}\oplus E_u$	$A_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
	T_{2u}	T_1	$A_1\oplus E$	$B_{2u}\oplus E_u$	$B_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
$g(l=4)$	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
	E_g	E	E	$A_{1g}\oplus B_{1g}$	$A_1\oplus B_1$	$2A_1$
	T_{1g}	T_1	$A_2\oplus E$	$A_{2g}\oplus E_g$	$A_2\oplus E$	$A_2\oplus B_1\oplus B_2$
	T_{2g}	T_2	$A_1\oplus E$	$B_{2g}\oplus E_g$	$B_2\oplus E$	$A_2\oplus B_1\oplus B_2$
$h(l=5)$	E_u	E	E	$A_{1u}\oplus B_{1u}$	$A_2\oplus B_2$	$2A_2$
	T_{1u}	T_2	$A_2\oplus E$	$A_{2u}\oplus E_u$	$A_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
	T_{1u}	T_2	$A_2\oplus E$	$A_{2u}\oplus E_u$	$A_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
	T_{2u}	T_1	$A_1\oplus E$	$B_{2u}\oplus E_u$	$B_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$

附表 5　O 群直积表示 $\Gamma_i\otimes\Gamma_j$ 的不可约成分(如以 g 表示偶函数,以 u 表示奇函数，当注意到 $g\otimes g=g$，$g\otimes u=u$，$u\otimes u=g$ 后,即可得到 O_h 群表)

	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_2	A_2	A_1	E	T_2	T_1
E	E	E	$A_1\oplus A_2\oplus E$	$T_1\oplus T_2$	$T_1\oplus T_2$
T_1	T_1	T_2	$T_1\oplus T_2$	$A_1\oplus E\oplus T_1\oplus T_2$	$A_2\oplus E\oplus T_1\oplus T_2$
T_2	T_2	T_1	$T_1\oplus T_2$	$A_2\oplus E\oplus T_1\oplus T_2$	$A_1\oplus E\oplus T_1\oplus T_2$

附表 6　由球谐函数 Y_l^m 产生的 O 群的不可约表示的基函数

（本表也适用于 O_h 群，这时如 Y_l^m 为偶函数，则在不可约表示的符号下加脚标 g，如 Y_l^m 为奇函数，则加脚标 u；本表中的 Y_l^m 还可作为总角动量本征函数，这时须将 l, m_l 视为 j, m_j）

$l=0$	A_1	Y_0^0
$l=1$	T_1a	Y_1^1
	b	Y_1^0
	c	Y_1^{-1}
$l=2$	Ea	Y_2^0
	b	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_2^2+Y_2^{-2})$
	T_2a	Y_2^{-1}
	b	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_2^2-Y_2^{-2})$
	c	$-Y_2^1$
$l=3$	A_2	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_3^2-Y_3^{-2})$
	T_1a	$-\sqrt{\frac{1}{8}}(\sqrt{5}Y_3^{-3}+\sqrt{3}Y_3^1)$
	b	Y_3^0
	c	$-\sqrt{\frac{1}{8}}(\sqrt{5}Y_3^3+\sqrt{3}Y_3^{-1})$
	T_2a	$-\sqrt{\frac{1}{8}}(\sqrt{3}Y_3^3-\sqrt{5}Y_3^{-1})$
	b	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_3^2+Y_3^{-2})$

	c	$-\sqrt{\frac{1}{8}}\left(\sqrt{3}\ Y_3^{-3}-\sqrt{5}\ Y_3^1\right)$
$l=4$	A_1	$\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{7}\ Y_4^0+\sqrt{\frac{5}{2}}\left(Y_4^4+Y_4^{-4}\right)\right\}$
	Ea	$-\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{5}\ Y_4^0-\sqrt{\frac{7}{2}}\left(Y_4^4+Y_4^{-4}\right)\right\}$
	b	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left(Y_4^2+Y_4^{-2}\right)$
	T_1a	$-\sqrt{\frac{1}{8}}\left(Y_4^{-3}+\sqrt{7}\ Y_4^1\right)$
	b	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left(Y_4^4-Y_4^{-4}\right)$
	c	$\sqrt{\frac{1}{8}}\left(Y_4^3+\sqrt{7}Y_4^{-1}\right)$
	T_2a	$\sqrt{\frac{1}{8}}\left(\sqrt{7}\ Y_4^3-Y_4^{-1}\right)$
	b	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left(Y_4^2-Y_4^{-2}\right)$
	c	$\sqrt{\frac{1}{8}}\left(Y_4^1-\sqrt{7}\ Y_4^{-3}\right)$
$j=\frac{1}{2}$	$E'a$	$Y_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$
	b	$Y_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}$
$j=\frac{3}{2}$	$G'a$	$Y_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}}$
	b	$Y_{\frac{3}{2}}^{\frac{1}{2}}$
	c	$Y_{\frac{3}{2}}^{-\frac{1}{2}}$
	d	$Y_{\frac{3}{2}}^{-\frac{3}{2}}$
	$E''a$	$\sqrt{\frac{1}{6}}\left(Y_{\frac{5}{2}}^{\frac{5}{2}}-\sqrt{5}\ Y_{\frac{5}{2}}^{-\frac{3}{2}}\right)$

$j=\frac{5}{2}$	b	$\sqrt{\frac{1}{6}}\left(Y^{-\frac{5}{2}}_{\frac{5}{2}}-\sqrt{5}\,Y^{\frac{3}{2}}_{\frac{5}{2}}\right)$
	$G'a$	$-\sqrt{\frac{1}{6}}\left(Y^{\frac{3}{2}}_{\frac{5}{2}}+\sqrt{5}\,Y^{-\frac{5}{2}}_{\frac{5}{2}}\right)$
	b	$Y^{\frac{1}{2}}_{\frac{5}{2}}$
	c	$-Y^{-\frac{1}{2}}_{\frac{5}{2}}$
	d	$\sqrt{\frac{1}{6}}\left(\sqrt{5}\,Y^{\frac{5}{2}}_{\frac{5}{2}}+Y^{-\frac{3}{2}}_{\frac{5}{2}}\right)$

附表 7　由 Y_l^m 所产生的 D_{4h} 群不可约表示的基函数

$l=0$	A_{1g}	Y_0^0
$l=1$	A_{2u}	$-iY_1^0$
	$E_u a$	$i\sqrt{\frac{1}{2}}\,(Y_1^1-Y_1^{-1})$
	b	$\sqrt{\frac{1}{2}}\,(Y_1^1+Y_1^{-1})$
$l=2$	A_{1g}	Y_2^0
	B_{1g}	$\sqrt{\frac{1}{2}}\,(Y_2^2+Y_2^{-2})$
	B_{2g}	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_2^2-Y_2^{-2})$
	$E_g a$	$i\sqrt{\frac{1}{2}}\,(Y_2^{-1}+Y_2^1)$
	b	$-\sqrt{\frac{1}{2}}\,(Y_2^{-1}-Y_2^1)$
$l=3$	A_{2u}	$-iY_3^0$
	B_{1u}	$\sqrt{\frac{1}{2}}\,(Y_3^2-Y_3^{-2})$
	B_{2u}	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}\,(Y_3^2+Y_3^{-2})$
	$E_u a$	$i\sqrt{\frac{1}{16}}\,\{\sqrt{5}\,(Y_3^3-Y_3^{-3})-\sqrt{3}\,(Y_3^1-Y_3^{-1})\}$

	b	$-\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{5}(Y_3^3+Y_3^{-3})+\sqrt{3}(Y_3^1+Y_3^{-1})\}$
	$E_u a$	$-i\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{3}(Y_3^3-Y_3^{-3})+\sqrt{5}(Y_3^1-Y_3^{-1})\}$
	b	$\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{3}(Y_3^3+Y_3^{-3})-\sqrt{5}(Y_3^1+Y_3^{-1})\}$
$l=4$	A_{1g}	$\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{7}\,Y_4^0+\sqrt{\frac{5}{2}}(Y_4^4+Y_4^{-4})\right\}$
	A_{1g}	$-\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{5}\,Y_4^0-\sqrt{\frac{7}{2}}(Y_4^4+Y_4^{-4})\right\}$
	A_{2g}	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_4^4-Y_4^{-4})$
	B_{1g}	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_4^2+Y_4^{-2})$
	B_{2g}	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_4^2-Y_4^{-2})$
	$E_g a$	$-i\sqrt{\frac{1}{16}}\{Y_4^3+Y_4^{-3}+\sqrt{7}(Y_4^1+Y_4^{-1})\}$
	b	$\sqrt{\frac{1}{16}}\{Y_4^3-Y_4^{-3}-\sqrt{7}(Y_4^1-Y_4^{-1})\}$
	$E_g a$	$i\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{7}(Y_4^3+Y_4^{-3})-(Y_4^1+Y_4^{-1})\}$
	b	$-\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{7}(Y_4^3-Y_4^{-3})+(Y_4^1-Y_4^{-1})\}$

附表 8　由 Y_l^m 所产生的 D_3 群不可约表示的基函数

$l=0$	A_1	Y_0^0
$l=1$	A_2	$i\sqrt{\frac{1}{3}}\left\{\sqrt{\frac{1}{2}}[(Y_1^1-Y_1^{-1})-i(Y_1^1+Y_1^{-1})]-Y_1^0\right\}$
	Ea	$-\sqrt{\frac{1}{4}}\{(Y_1^1+Y_1^{-1})-i(Y_1^1-Y_1^{-1})\}$
	b	$\sqrt{\frac{1}{12}}\{(Y_1^1+Y_1^{-1})+i(Y_1^1-Y_1^{-1}+2\sqrt{2}Y_1^0)\}$
$l=2$	A_1	$i\sqrt{\frac{1}{6}}\{(Y_2^1+Y_2^{-1}-Y_2^2+Y_2^{-2})+i(Y_2^1-Y_2^{-1})\}$
	Ea	Y_2^0
	b	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_2^2+Y_2^{-2})$
	Ea	$\sqrt{\frac{1}{12}}\{(Y_2^1-Y_2^{-1})-i(Y_2^1+Y_2^{-1}+2Y_2^2-2Y_2^{-2})\}$
	b	$\sqrt{\frac{1}{4}}\{(Y_2^1-Y_2^{-1})+i(Y_2^1+Y_2^{-1})\}$
$l=3$	A_1	$i\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1-i)(-\sqrt{3}Y_3^3+\sqrt{5}Y_3^{-1})+(1+i)(\sqrt{3}Y_3^{-3}-\sqrt{5}Y_3^1)]-(Y_3^2+Y_3^{-2})\right\}$
	A_2	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_3^2-Y_3^{-2})$
	A_2	$i\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1-i)(-\sqrt{5}Y_3^{-3}-\sqrt{3}Y_3^1)+(1+i)(\sqrt{5}Y_3^3+\sqrt{3}Y_3^{-1})]-\sqrt{2}Y_3^0\right\}$

$l=3$	Ea	$\sqrt{\frac{1}{32}}\{(1-i)(\sqrt{5}Y_3^{-3}+\sqrt{3}Y_3^1)+(1+i)(\sqrt{5}Y_3^3+\sqrt{3}Y_3^{-1})\}$
	b	$-\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1+i)(\sqrt{5}Y_3^{-3}+\sqrt{3}Y_3^1)+(1-i)\cdot(\sqrt{5}Y_3^3+\sqrt{3}Y_3^{-1})]-i2\sqrt{2}Y_3^0\right\}$
	Ea	$\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1+i)(\sqrt{3}Y_3^3-\sqrt{5}Y_3^{-1})+(1-i)\cdot(\sqrt{3}Y_3^{-3}-\sqrt{5}Y_3^1)]-i2(Y_3^2+Y_3^{-2})\right\}$
	b	$-\sqrt{\frac{1}{32}}\left\{(1-i)(-\sqrt{3}Y_3^3+\sqrt{5}Y_3^{-1})+(1+i)\cdot(-\sqrt{3}Y_3^{-3}+\sqrt{5}Y_3^{-1})\right\}$
$l=4$	A_1	$\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{7}Y_{4,0}+\sqrt{\frac{5}{2}}(Y_4^4+Y_4^{-4})\right\}$
	A_1	$i\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1-i)(\sqrt{7}Y_4^2-Y_4^{-2})+(1+i)\cdot(-Y_4^4+\sqrt{7}Y_4^{-4})]-(Y_4^2-Y_4^{-2})\right\}$
	A_2	$-i\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1-i)(Y_4^{-4}+\sqrt{7}Y_4^4)+(1+i)\cdot(Y_4^2+\sqrt{7}Y_4^{-2})]+(Y_4^4-Y_4^{-4})\right\}$
	Ea	$-\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{5}Y_4^0-\sqrt{\frac{7}{2}}(Y_4^4+Y_4^{-4})\right\}$

	b	$\sqrt{\frac{1}{2}}\ (Y_4^2 + Y_4^{-2})$
	Ea	$-\sqrt{\frac{1}{32}}\ \{(1-i)(-Y_4^{-3} - \sqrt{7}\,Y_4^1) + (1+i)$ $\cdot (Y_4^3 + \sqrt{7}\,Y_4^{-1})\}$
	b	$\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}\ [(1-i)(-Y_4^{-3} - \sqrt{7}\,Y_4^1) + (1-i)\right.$ $\left.\cdot (Y_4^3 + \sqrt{7}\ Y_4^{-1})] + i2(Y_4^4 - Y_4^{-4})\right\}$
	Ea	$-\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}\ [(1+i)\,(\sqrt{7}\ Y_4^3 - Y_4^{-1}) + (1-i)\right.$ $\left.\cdot (Y_4^1 - \sqrt{7}\ Y_4^{-3})] + i2(Y_4^2 - Y_4^{-2})\right\}$
	b	$-\sqrt{\frac{1}{32}}\left\{(1-i)(\sqrt{7}\ Y_4^3 - Y_4^{-1}) + (1+i)\right.$ $\left.\cdot (Y_4^1 - \sqrt{7}\ Y_4^{-3})\right\}$

附表 9　d 电子的 5 个 φ 函数在 O 群对称操作下的变换性质

（在此表中，对每一类只考虑一种操作，且由于这里 φ 函数是偶函数，所以 O_h 群的 $iE, iC_3, iC_2, iC_4, iC_2'$ 操作的变换情况与 E, C_3, C_2, C_4, C_2' 相同）

	E	$C_3\begin{pmatrix} x \to y \\ y \to z \\ z \to x \end{pmatrix}$	$C_2\begin{pmatrix} x \to -x \\ y \to -y \\ z \to z \end{pmatrix}$	$C_4\begin{pmatrix} x \to y \\ y \to -x \\ z \to z \end{pmatrix}$	$C_2'\begin{pmatrix} x \to y \\ y \to x \\ z \to -z \end{pmatrix}$	
φ_1	φ_1	$-\frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_2$	φ_1	φ_1	φ_1	E_g
φ_2	φ_2	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_1 - \frac{1}{2}\varphi_2$	φ_2	$-\varphi_2$	$-\varphi_2$	
φ_3	φ_3	φ_5	φ_3	$-\varphi_3$	φ_3	T_{2g}
φ_4	φ_4	φ_3	$-\varphi_4$	φ_5	$-\varphi_5$	
φ_5	φ_5	φ_4	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_4$	

附表 10　某些常用点群的特征标表

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_4$	$6iC_2'$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
E_g	2	−1	2	0	0	2	−1	2	0	0
E_u	2	−1	2	0	0	−2	1	−2	0	0
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	0	−1	1	−1
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	0	1	−1	1
T_{2g}	3	0	−1	−1	1	3	0	−1	−1	1
T_{2u}	3	0	−1	−1	1	−3	0	1	1	−1

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	1	−1
B_2	1	−1	1	−1	1
E	2	0	−2	0	0

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
E	2	−1	2	0	0
T_1	3	0	−1	1	−1
T_2	3	0	−1	−1	1

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
E	2	−1	0

O'	E	R	$4C_3$ $4C_3^2R$	$4C_3R$ $4C_3^2$	$3C_2$ $3C_2R$	$3C_4$ $3C_4^3R$	$3C_4R$ $3C_4$	$6C'$ $6C_2'R$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	−1
E	2	2	−1	−1	2	0	0	0
T_1	3	3	0	0	−1	1	1	−1
T_2	3	3	0	0	−1	−1	−1	1
E'	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
E''	2	−2	1	−1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
G'	4	−4	−1	1	0	0	0	0

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

附表 11 $(3d)^n$ 自由离子的某些适用常数

组态	离子	基态	$\langle r^2\rangle$ (a.u.)	$\langle r^4\rangle$ (a.u.)	λ (cm^{-1})
$(3d)^1$	Sc^{2+}	^2D	4.560	52.360	86
	→ Ti^{3+}		1.911	7.307	159
	V^{4+}		1.389	3.753	255
	Cr^{5+}		1.080	2.214	
	Mn^{6+}		0.871	1.410	
$(3d)^2$	Sc^{+}	^3F			
	Ti^{2+}		2.400	12.651	61
	→ V^{3+}		1.632	5.450	106
	Cr^{4+}		1.219	2.883	163
	Mn^{5+}		0.964	1.756	
$(3d)^3$	Ti^{+}	^4F	3.417	29.570	
	V^{2+}		2.028	9.112	57
	→ Cr^{3+}		1.434	4.277	91
	Mn^{4+}		1.102	2.419	135
$(3d)^4$	V^{+}	^5D	2.767	19.571	
	→ Cr^{2+}		1.760	7.003	59
	→ Mn^{3+}		1.278	3.426	87
	Fe^{4+}		0.995	1.995	125
$(3d)^5$	Cr^{+}	^6S	2.280	13.211	
	→ Mn^{2+}		1.528	5.325	

组态	离子	基态	$\langle r^2\rangle$ (a. u.)	$\langle r^4\rangle$ (a. u.)	λ (cm^{-1})
$(3d)^4$	→Fe^{3+}	^6S	1.141	2.765	
	Co^{4+}		0.903	1.658	
$(3d)^6$	Mn^+	^5D	2.030	11.025	−64
	→Fe^{2+}		1.391	4.530	−114
	Co^{3+}		1.052	2.414	(−145)
	Ni^{4+}		0.839	1.463	(−197)
$(3d)^7$	Fe^+	^4F			−115
	→Co^{2+}		1.262	3.861	−189
	Ni^{3+}		0.966	2.071	(−272)
	Cu^{4+}		0.778	1.273	(−320)
$(3d)^8$	Co^+	^3F	1.582	6.751	−228
	→Ni^{2+}		1.146	3.245	−343
	Cu^{3+}		0.890	1.795	(−438)
$(3d)^9$	Ni^+	^2D			−605
	→Cu^{2+}		1.044	2.671	−830

注：以→标出的离子为常见离子．1a · u = 0.529 Å．

附表 12　常用物理常数

真空中光速	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}$
电子电荷	$e = 1.6021892 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$
普朗克常量	$h = 6.626196 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$
	$\hbar = h/2\pi = 1.05459 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$
电子静止质量	$m_e = 9.109534 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$
电子荷质比	$e/m_e = 1.7588047 \times 10^{11}\,\mathrm{C \cdot kg^{-1}}$
质子静止质量	$m_p = 1.672614 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
中子静止质量	$m_n = 1.674920 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
原子质量单位	$u = 1.6605655 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
玻耳兹曼常量	$k_B = 1.38066 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$
阿伏伽德罗常量	$N_0 = 6.02204 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
玻尔半径	$a_0 = 5.2917715 \times 10^{-11}\ \mathrm{m}$
玻尔磁子	$\mu_B = 9.274096 \times 10^{-24}\ \mathrm{J \cdot T^{-1}}$
里德伯常量	$R_\infty = 1.097373177 \times 10^{7}\ \mathrm{m^{-1}}$
电子磁矩	$\mu_e = 9.284832 \times 10^{-24}\ \mathrm{J \cdot T^{-1}}$
	$\approx 1.00116\mu_B$
核磁子	$\mu_N = 5.050951 \times 10^{-27}\ \mathrm{J \cdot T^{-1}}$
质子磁矩	$\mu_p = 1.4106171 \times 10^{-26}\,\mathrm{J \cdot T^{-1}}$
	$\approx 2.79\mu_N$
中子磁矩	$\mu_n = -1.91280\mu_N$
真空介电常量	$\varepsilon_0 = 8.854187818 \times 10^{-12}\,\mathrm{F \cdot m^{-1}}$
真空磁导率	$\mu_0 = 12.566370614 \times 10^{-7}\,\mathrm{H \cdot m^{-1}}$

能量换算

$1\mathrm{eV} = 1.602189 \times 10^{-19}\mathrm{J}$

$1\mathrm{eV} = 1.16049 \times 10^{4}\ \mathrm{K} = 0.80657 \times 10^{4}\mathrm{cm^{-1}}$

$1\mathrm{K} = 0.86171 \times 10^{-4}\mathrm{eV} = 0.69503\mathrm{cm^{-1}}$

$1\mathrm{cm^{-1}} = 1.43879\mathrm{K} = 1.23981 \times 10^{-4}\mathrm{eV}$

主要参考书目

[1] D. H. Martin, Magnetism in Solid, London Iliffe Books LTD, 1967.

[2] S. V. Vonsovskii, Magnetism, Translated from Russian by Ron Hardin, John Wiley & Sons, New York, Toronto, 1974.

[3] D. C. Mattis, The Theory of Magnetism 1, ed., D. C. Mattis Springer-Verlag, 1981.

[4] 蔡建华等，量子统计的格林函数理论，科学出版社，1983.

[5] S. K. Ma (马上庚) Modern Theory of Critical Phenomena, London, 1976.

[6] L. E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics, University of Texas Press, 1980.（中译本：统计物理现代教程，北京大学出版社，1983）

[7] H. E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford University Press, Oxford, 1971.

[8] 郝柏林，于渌等，统计物理学进展，科学出版社，1981.

[9] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, Course of Theoretical Physics: Statistical Physics, Pergamon Press, Oxford and New York, 1958.

[10] F. Ravendal, "Scaling and Renormalization Groups", lecture notes 1975—1976, Nordita. Blegdamsvieg 17 DK-2100, Copenhagen, Denmark.

[11] D. J. Amit, Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena, McGraw-Hill, 1978.

[12] S. Foner, Magnetism, Selected Topics, New York, 1976.

[13] H. L. Schläfer and G. Gliemann, Basic Principles of Ligand Field Theory (Translated by D. F. Ilten), Wiley-Interscience, London, 1969.

[14] C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York, 1962.

[15] S. Sugano, Y.Tanabe, and H. Karimura, Multiplets of Transition Metal Ions in Crystal, Academic Press, New York, 1980.

[16] A. S. Chakravarty, Introduction to the Magnetic Properties of Solids, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1980.

[17] J. S. Griffith, Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press, London, 1961.

[18] H. J. Zeiger and G. W. Pratt, Magnetic Interaction in Solids, 1973.

[19] E. U. Condon and G. H. Shortly, The Theory of Atomic Spetra, Cambridge University Press, Cambridge, 1935.

[20] M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill New York, 1964.

[21] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. I and II, McGraw-Hill, New York-Toronto-London, 1960.

索　引

一　画

一维原子线链　87,92
S^4-模型　240

二　画

二次量子化方法　32
二级相变　145,154
RKKY 交换作用　5,63,74

三　画

三角双值群　529
小口 (Oguchi) 近似　149
么正表示　560
么正变换　560
么正算符　560
久保 (Kubo) 公式　316
广义海森伯 (Heisenberg) 模型　253

四　画

不动点　222
无关参数　225
无穷小算子　223
无规相近似 (RPA)　257,313,316,319
长波横向静态磁化率　326
贝特 (Bethe) 近似　156
贝特-派厄耳-外斯 (Bethe-peierls-Weiss) 近似　156,162
分子场　7,139,149,290
分子场近似　137—156,192,200
分子轨道近似 (MOA)　13
分子场增量　139
反对称交换作用　57,62
反铁磁体的分子场理论　145
元激发　79,188
元激发能　188
比热突变　145,163,301

五　画

平均场近似　20,137
平均场理论　206
布里渊 (Brillouin) 函数　140,146—148
布里渊-维格纳 (Brilluin-Wigner) 微扰论　476,493
布洛赫 $T^{3/2}$ 定律　79,97,190,326
正群金属　299
电子比热　297,301
生成元　223
对称操作　551
边缘参数　225

六　画

有关参数　225,256
轨道冻结　3,7
轨道磁化率　304
自发破缺　209
各向异性交换作用　57,63,464
传导电子极化　67
伊辛 (Ising) 模型　157,226,229,240
自洽重整化理论　253,326
自旋关联函数　179
自旋-轨道 (L-S) 耦合　5,469,500,525,536
自旋波　79,84
自旋波动力学吸引　118
自旋波运动学排斥　118
自旋波劲度系数　323
自旋波相互作用　118
自旋波理论　79,190
自旋波谱　102,109,188,256
自旋哈密顿量　469,481
自旋密度算符　314
自旋密度涨落　315

自旋涨落效应 307
自旋涨落的统一绘景 337
齐亚洛欣斯基-守谷 (Dzyaloshinski-Moriya) 相互作用 62
动态磁化率 315,329
亥特勒-伦敦 (Heitler-London) 近似 13
交换电荷密度 12
关联长度 205,211,220
交换关联 17
交换作用 13,17
关联函数 153,160,179—188,205—219
交换积分 20,137
交换劈裂 290
约化矩阵元 564
阶跃函数 180,181
巡游电子模型 4,253—256,273,289
负群金属 299

七 画

克来布希-高登 (Clebsch-Gordan) 系数 445,564
克喇末 (Kramers) 双重态 456,458
连续相变 202,206,209
低自旋态 7,395,524
位势交换 41,50
库仑关联效应 17,21
运动交换 53
序参量 204—208
局域电子模型 4,253
局域态密度 270

八 画

拉卡 (Racah) 参数 386,405
表示矩阵 559
直接交换作用 5,32
旺尼尔 (Wannier) 函数 46,50
非高斯 (Gaussian) 不动点 248
金森-古迪纳夫 (Kanamori-Goodenough) 法则 54
"单自旋"模型 543
泡利 (Pauli) 磁化率 277
单体激发 320
变磁性相变 307
孤子 80,125
居里-外斯定律 144,256
组态间的相互作用 396,413—428
孤波解 80,130

九 画

项间相互作用 394,417—419
标度律 202,215
标度理论 213
点群 551—553
顺磁静态磁化率 277
重心定理 392
重整化群理论 202,220,222
临界现象 202,207
临界指数 α 202—207,226,233
临界指数 γ 144,153
临界指数 β 142,152
临界点 204
洪德 (Hund) 定则 3,7,395,444
结构因子 220
费曼 (Feynman) 不等式 308
屏蔽因子 444,539

十 画

格林 函数 178—200,262,317
铁磁振子 80,84
高场自旋磁化率 302
高斯 Gaussian) 不动点 249
高斯 (Gaussian) 统计 308
高斯 (Gaussian) 模型 235,240
涨落耗散定理 211,329
高温展开 172
弱场近似 380,444
弱铁磁性金属 326,337

十 一 画

推迟格林函数 180
维格纳-埃伽 (Wigner-Eckart) 定理 443,450,564

十 二 画

斯托纳 (Stoner) 判据 278
斯托纳理论 273,290,314,326
斯托纳模型 253,278
斯托纳激发 274,294,303

斯托纳激发区 322
斯托纳激发谱 322
超交换作用 5,36
斯莱特 (Slater) 行列式 24
斯莱特-康登 (Slater-Condan) 积分 386
超前格林函数 180
晶体场 6,343--443
晶体场强度参数 372
等价算符 447,452,455,539,565
集体激发 79,322
等效场 139
鲁德曼-基特尔 (Ruderman-Kittel) 函数 71
普适性 206,212
强场近似 394
强关联效应 267
线性算子 224

十 三 画

零场劈裂常数 481

十 四 画

磁比热 153,160
磁自由能 290
赫伯德 (Hubbard) 哈密顿量 317
赫伯德 (Hubbard) 模型 257
磁相变 305
磁振子 80
谱定理 183,188,264

十 五 画

横向动态磁化率 315,316,329

十 六 画

霍耳斯坦-普利马科夫 (Holstein-Primakoff) 算符 101
赝自旋 458
赝偶极矩相互作用 464

十 八 画

瞬时电荷涨落 22

ISBN 7-03-003346-9
O·606
定　　价：19.60 元
科技新书目：290—092