

鐵磁理論的發展: s - d 交換作用的問題*

李 蔭 遠

(中國科學院應用物理研究所)

一、引 論

對於鐵磁性成因的解釋自上一世紀之末就有現在所謂的分場假說的提出, 這個假說認為鐵磁體內有效場強度是外加磁場 H 與分子場之和, 後者比例於鐵磁體磁化強度 M , 即

$$H_i = H + \lambda M.$$

這個比例常數 λ 的數量級要 10^4 才能使理論符合實驗事實的要求。如所周知, 磁偶極矩的作用僅產生相應於 $\lambda = \frac{4\pi}{3}$ 的分子場, 不能成為常見的鐵磁性的成因。直到 20 年代量子力學逐漸發展以後, 物體磁性的基本磁矩主要地是與電子自旋矩相結合的磁矩, 而電子間的庫倫作用, 由於泡里 (Pauli) 原理的要求, 除了與經典運算相當的一項 (一般即稱為庫倫項) 而外, 還有一個所謂交換作用項; 後者與兩電子自旋矩的相對方位有關。狄拉克 (Dirac) 首先證明多電子系統的交換作用項的一般表達式可以寫作

$$V_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{j < i} J_{ij} [1 + 4(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)]. \quad (1)$$

這裏

$$J_{ij} = e^2 \int \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1) d\tau_1 d\tau_2, \quad (2)$$

$\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ 是 i, j 兩電子的自旋向量的數乘積, $\varphi_i(r)$ 是單電子波函數。單個原子的磁矩來自內層未填滿壳的電子 (將叫它們為 d 電子)。假定只考慮相鄰原子 d 電子間的交換作用, 設每單位體積內有 N 個原子, 每一個有 z 個近鄰, 由式(1)可導出分子場的比例常數

$$\lambda = zJ/2 N\beta^2.$$

這裏 β 是玻爾磁子, $J \sim 10^{-14}$ 爾格的合理估計使 $\lambda \sim 10^4$ 。

單純考慮相鄰原子間 d 電子的交換作用的鐵磁性理論我們稱之為海森堡 (Heisenberg) 模型的鐵磁理論。建立在這個模型上的統計理論已有很大的發展, 如下一報告所講的自旋波方法便是其中之一。但是, 這個模型的缺點很多, 顯而易見者有: (1) 鐵磁體的原子磁矩 (即飽和磁化強度在趨近於 0°K 時以每一原子計算的數值) 必為整數個玻爾磁子。這一結論對於電介質鐵磁體 (例如鐵氧磁體) 大體上還適用, 對於金屬鐵磁體則完全與事實不符。 (2) 孤立地處理鐵磁性的負載者 (d 電子), 就無法討論鐵磁體的電導、熱電、光學性質等許多物理效應和鐵磁性的相關的所謂反常。 (3) 鐵磁性出現的判定條件過於簡

* 1958 年 1 月 12 日上午在固體電子論報告會上報告。

單;因此凡由未被電子填滿的內殼的原子所組成的固體,若不是鐵磁體($J > 0$)便是反鐵磁體($J < 0$),這也與事實不合。理論上進一步的發展是必然要考慮傳導電子與內層電子的交換作用(s - d 交換作用)。這個方向在歐美物理學界是被忽略了¹⁾,他們的注意力過於集中在利用能帶理論的成果來發展鐵磁理論。在這一方面,簡單而有一些成功的理論是斯萊特(Slater)和泡林(Pauling)等人所論述的由於交換作用的存在, d 帶中自旋正向和自旋反向的二種電子數目不相等;原子磁矩被 $3d$ 和 $4s$ 電子的總數和它們在能帶中的填充情況所決定。假定 Ni 有 $0.6N$ (N 為原子數)進入 s 帶,而在 d 帶中有 $5N$ 個自旋向上、 $4.4N$ 自旋向下的電子, Ni 的原子磁矩為 0.6 玻爾磁子。 $3d$ 加 $4s$ 電子數較少的一方,如 Fe 及其一些合金,在 d 帶中自旋向上和向下的電子都不滿 $5N$ 個。由此出發可以解釋 CO 的原子磁矩和大多數鐵磁性合金的原子磁矩及其與原子組成百分比的綫型關係。這些成就在鐵磁學文獻^[1]上未有不引述到的。如所周知,能帶理論一開始就故意忽略掉能帶電子間的並不微弱的相互作用,而鐵磁性正是這個相互作用的結果。上面所談到的簡單理論將交換作用和能帶觀點嫁接在一塊,在論證上未免缺乏嚴格的邏輯。1938 年斯東納(Stoner)作出了有名的能帶電子鐵磁理論^[2](他不適當地稱之為集體電子鐵磁理論)。他在費米統計因子 $(e^{(\epsilon-\eta)/kT} + 1)^{-1}$ 中將個別電子的能量 ϵ 作為 $\epsilon_b = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ (m^* = 能帶電子的有效質量)及交換作用能 ϵ_J 之和;在計算中採用分子場近似將 ϵ_J 寫作 $\pm c\zeta$ (ζ 為 d 電子的平均磁矩),並假定能帶內能級密度 $\propto \sqrt{\epsilon_b}$, 推算結果得出飽和磁化強度與溫度的關係、居里點以上磁導率-溫度曲綫等。但是由於將交換作用能直接加入能帶電子的費米統計裏,顯然是當作一個次級項看待;然而電子間的相互作用比之於電子與晶格陽離子間的作用並非微弱的次級項,因之斯東納理論在根本上存在着嚴重的問題,在蘇聯的鐵磁學文獻中很少提到這一理論。

二、 s - d 交換作用

1946 年馮索夫斯基^[3] (Вонсовский) 提出以考慮 s - d 交換作用解決海森堡模型的缺陷。令 μ_d 為 d 電子的平均磁矩, σ_k 為準冲量是 k 的 s 電子的磁矩($\sigma_k = \pm 1$, 單位玻爾磁子)。馮氏由考慮 $N_d + 1$ 個電子的系統(N_d 個具有原子軌道的 d 電子和一個具有布洛赫波函數的 s 電子)得到交換項

$$V_{s-d} = -\frac{1}{2} J(k) [1 + \sigma_k \mu_d]. \quad (3)$$

這裏交換積分 $J(k)$ 是 s 電子的準冲量 k 的函數。式(3)也可以直接看作是式(1)的近似應用,即個別 d 電子的磁矩在磁化方向上的分量都被其平均值替代的近似。 V_{s-d} 作為 s 電子能量的一部分,當 $\mu_d \neq 0$ 時不同的自旋態具有不同的能量 $-\frac{1}{2} J(k)(1 \pm \mu_d)$ 。在平衡狀況下,兩種自旋態的 s 電子的數目就不等,換言之, s 電子在 d 電子的作用場內部分地發生磁化。

現在較詳細地介紹這一工作:令 $\varphi_n(x)$ 為第 n 個原子上的 d 電子波函數,準冲量為 k 的 s 電子的波函數,依緊束縛近似有

1) 粹納(Zener)除外,見文獻[6]。

$$\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{ik \cdot n} \chi_n(x),$$

這裏 $\chi_n(x)$ 是第 n 個原子的價電子 s 波函數， n 代表第 n 個原子的位置矢量。下面以簡單立方晶體為例。交換積分

$$\begin{aligned} J(k) &= \sum_{m, m'} \exp i k \cdot (m - m') \times \iint \chi_{m'}^*(x) \varphi_n(x') \frac{e^2}{|x - x'|} \chi_m(x') \varphi_n(x) d\tau = \\ &= I_0 + 2I_1(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) + \dots, \end{aligned} \quad (4)$$

$$I_0 = \iint \chi_n(x) \varphi_n(x') \frac{e^2}{|x - x'|} \chi_n(x') \varphi_n(x) d\tau d\tau',$$

$$I_1 = \iint \chi_n(x) \varphi_n(x') \frac{e^2}{|x - x'|} \chi_{n'}(x') \varphi_n(x) d\tau d\tau';$$

這裏 n' 是 n 的近鄰， a 是晶格常數。對於準沖量為 k 的 s 電子

$$\begin{aligned} \epsilon_k &= b_0 + 2b_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) - \\ &\quad - \frac{1}{2}(1 + \mu_d \sigma_k)[I_0 + 2I_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)]. \end{aligned} \quad (5)$$

上式中含 b_0 及 b_1 的項是 s 電子在晶格中的能量的表達式(緊束縛近似)，後面的項就是使用了式(3)和式(5)的交換作用能表達式。當 $ka \ll 1$ 時，

$$\epsilon_k \approx \alpha - \alpha' \mu_d \sigma_k + (\beta + \beta' \mu_d \sigma_k) a^2 k^2. \quad (6)$$

引入有效質量

$$m_{\pm}^* = \hbar^2/2(\beta \pm \beta' \mu_d) a^2, \quad (7)$$

ϵ_k 的後一項便為 $\hbar^2 k^2/2m_{\pm}^*$ 。上式中的正負號是相應於 s 電子的磁矩平行於 μ_d 或反平行的兩種情形。 α, α', β 及 β' 是由 b_0, b_1, I_0 及 I_1 組合而成的參量。系統的自由能

$$F = F(\mu_d, T) + N_s \{-\alpha' \mu_d \mu_s + \lambda[(\beta + \beta' \mu_d)(1 + \mu_s)^{5/3} + (\beta - \beta' \mu_d)(1 - \mu_s)^{5/3}]\}, \quad (8)$$

$$\lambda = (3\pi^2)^{5/3} (n a^3)^{2/3} / 10\pi^2 \approx 3.$$

上式中前一項是 d 電子的自由能； N_s 是單位體積晶體中 s 電子的總數； μ_s 是 s 電子的平均磁矩。平衡條件要求

$$\partial F / \partial \mu_s = 0, \quad \partial F / \partial \mu_d = 0, \quad \partial^2 F / \partial \mu_s^2 > 0, \quad \partial^2 F / \partial \mu_d^2 > 0.$$

當溫度低於居里點而且離後者不遠時有

$$M(T) = (N \mu_d + N_s \mu_s) = \left(N + \frac{3}{20} \frac{\tau}{\beta} N_s\right) \frac{\theta}{\theta_d} \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{\theta}\right)}. \quad (9)$$

原子磁矩(推廣到每一原子不只有一個 d 電子的情況)

$$m_{T=0} \approx (n_d + 0.15 \frac{\tau}{\beta} n_s). \quad (10)$$

這裏 n_s 是孤立原子的 s 電子數； n_d 是海森堡模型的原子磁矩； θ_d 是不管 s - d 交換作用時應有的居里溫度。

$$\tau = \frac{1}{2} I_0 - 2I_1, \quad \theta = \theta_d / 1 - \frac{3}{10} \frac{n_s}{N} \frac{\tau^2}{\beta b_1}$$

鐵磁性的判定條件除了要求近鄰原子的 d 電子間的交換積分 $J > 0$ 外，有

$$1 - \frac{3}{10} \frac{n_s}{N} \frac{\tau^2}{\beta b_1} > 0.$$

有些與鐵磁性相關的反常效應的理論解釋可以通過有效質量的表達式(7)來作出。例如馮氏證明在居里溫度附近,由於磁化引起的電阻改變比例於 M^2 的規律^[3]。

式(10)已經很自然地將原子磁矩不為整數個玻爾磁子的事實在原則上予以解釋,但是不能就說 s - d 交換作用足夠定量地解釋鐵族金屬及合金的原子磁矩實測值。例如根據式(10)和鐵的原子磁矩為 2.22 玻爾磁子的事實比較勢必要求 μ_s 和 μ_d 反平行而且 $\mu_s \approx 1$ (所有 s 電子接近於完全磁化)。這是並不容易理解的。必需指出,在馮氏的理論中,除了人為地將電子系統分為 s 和 d 兩種類型並略去 s 電子間的交互作用外,還假定每一原子上各有一 d 電子(非極化條件)。在金屬中 d 電子並不保持原子軌道情態,故非極化條件不合於實際情況。在發展 s - d 交換作用理論的同時,馮氏曾將他早年有鑑於能帶理論的單電子處理法的缺點而提出的金屬極化模型^[4]應用到鐵磁理論上來^[5]。在這個模型裏, d 電子的分佈對於某一原子而言有四種情態:空穴態(原子上缺一 d 電子),電子對態(原子上有一對自旋反向的電子對),和單個電子自旋在正方向及在負方向的。假定電子對態出現的幾率為 p ,則原子磁矩等於 $(1 - 2p)n_d$ 玻爾磁子。極化模型避免了能帶理論忽略電子間相互作用的缺點,但 p 的數值並沒有計算過。如將極化模型和 s - d 交換作用合併考慮,我們就有原子磁矩

$$m_{T=0} = (1 - 2p)n_d + 0.15 \frac{\tau}{\beta} n_s.$$

附帶在此要提一下:1951 粹納^[6]創議金屬鐵磁性的形成主要由於 s - d 交換作用。他認為 d - d 交換積分總是負的,因之若缺少 s - d 交換作用或不够強就只能產生反鐵磁性。這一個看法實際上是與馮氏理論相抵觸的。粹納的假設初發表時曾一度引起國際物理學界的注意,後來因為在理論和實驗事實上都找不到足夠的論據就漸漸不再被人重視了。

三、二次量子化方法

1953 年馮索夫斯基和杜若夫^[7](TyroB)引用二次量子化方法對 s - d 交換作用的基本公式(3)予以嚴格的推導。在新的理論基礎上我們從多電子系統波函數出發,避免了直接使用單電子波函數討論電子間的相互作用,我們只使用單電子波函數作為系統波函數的展開式的基函數。其次在數學形式上充分用哈密頓量為討論的對象,與鐵磁性相關的物理效應都可以通過該量中相應的相互作用項來討論。後者一般是可以當作微擾看待的。

系統波函數 $\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, t)$ 是薛丁吉方程

$$\mathfrak{H} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, t) \quad (11)$$

的解,這裏 q_i 是第 i 個電子的位置矢量 x_i 以及自旋變量 σ_i 的總和。哈密頓量

$$\mathfrak{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha, i} G_{\alpha}(x_i) + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{|x_i - x_j|} = \sum_i A^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} B^{(ij)}, \quad (12)$$

$$A^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} G_{\alpha}(x_i), \quad (13)$$

$$B^{(ij)} = e^2 / |x_i - x_j| \quad i \neq j. \quad (14)$$

G_{α} 是第 α 個陽離子的勢場。為了使對於多電子波函數 $\psi(q_1, \dots, t)$ 的探討可能下手,我們使用展開原理將其寫為

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, t) = \sum_{m_1, \dots} c(m_1 \dots m_k \dots t) \varphi_{m_1}(q_1) \dots \varphi_{m_k}(q_k) \dots \quad (15)$$

函數 $\varphi_m(q)$ ($m = 1, 2, \dots$) 組成一正交完全的函數羣。由於泡里原理的要求，在一個展開項中沒有兩個 m_h 和 m_k 相同，並且有

$$c(m_1, \dots, m_h, \dots, m_k, \dots, t) = -c(m_1, \dots, m_k, \dots, m_h, \dots, t).$$

我們引入一個新的標誌法用充填數 $N_f = 0$ 或 1 表示 $m = f$ 的 φ_f 在一個展開項中不出現或出現。新的參量 $C(N_1 \dots N_f \dots t)$ 與 $c(m_1, \dots, t)$ 間存在着

$$|C(N_1 \dots N_f \dots t)|^2 = N! |c(m_1, \dots, m_k, \dots, t)|^2,$$

N 是系統電子的總數。不難證明，作為二次量子化方法的波函數的 C 必須滿足

$$\hat{\mathcal{H}} C(N_1, \dots, t) = i\hbar \frac{d}{dt} C(N_1, \dots, t). \quad (16)$$

上式中哈密頓算符

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{m,n} A_{mn} a_m^* a_n + \frac{1}{2} \sum_{\substack{mm' \\ nn'}} B_{mm', nn'} a_m^* a_{m'}^* a_n a_{n'}. \quad (17)$$

費米算符 a^* 和 a 具有下列的性質：

$$\begin{aligned} a_m^* \Phi(N_1, \dots, N_m, \dots, t) &= (-1)^{\sum_{n=1}^{m-1} N_n} \sqrt{N_m} \Phi(N_1, \dots, 1 - N_m, \dots, t), \\ a_m \Phi(N_1, \dots, N_m, \dots, t) &= (-1)^{\sum_{n=1}^{m-1} N_n} \sqrt{1 - N_m} \Phi(N_1, \dots, 1 - N_m, \dots, t), \\ a_m^* a_m &= N_m, \\ a_m^* a_n + a_n^* a_m &= \delta_{mn}, \\ a_m^* a_n^* + a_n^* a_m^* &= 0, \\ a_m a_n + a_n a_m &= 0. \end{aligned}$$

矩陣元素

$$A_{mn} = \int \varphi_m^*(q) A(x) \varphi_n(q) d\tau_q,$$

$$B_{mm', nn'} = \int \varphi_m^*(q) \varphi_{m'}^*(q') B(x, x') \varphi_n(q) \varphi_{n'}(q') d\tau_q d\tau_{q'}.$$

由於 A 和 B 均不包含自旋變量，我們可以將標誌 m 分開為空間及自旋兩個成分 f 及 σ 。於是有

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{f, f', \sigma} A_{ff'} a_{f\sigma}^* a_{f'\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{f_1 f'_1 f_2 f'_2 \\ \sigma_1, \sigma_2}} B_{f_1 f'_1, f_2 f'_2} a_{f_1 \sigma_1}^* a_{f'_1 \sigma_1}^* a_{f_2 \sigma_2} a_{f'_2 \sigma_2}. \quad (18)$$

當上式被應用到馮氏的 s-d 交換作用理論時，我們選 $\varphi_n(x)$ 及 $\varphi_k(x)$ 為展開基函數，即有 $f = n$ 或 k 。按照第 2 節內的情形， $B_{k_1 k'_1, k_2 k'_2}$ 的項被忽略，我們將 $\hat{\mathcal{H}}$ 寫作

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= C_0 + NE_n + \sum_{n_1 < n_2} K_{n_1 n_2} + \sum_{k, \sigma} E_k a_{k\sigma}^* a_{k\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ \sigma_1 \sigma_2}} J_{n_1 n_2} a_{n_1 \sigma_1}^* a_{n_1 \sigma_2}^* a_{n_2 \sigma_2} a_{n_2 \sigma_1} - \\ &\quad - \frac{1}{N} \sum_{\substack{n, k_1, k_2, \\ \sigma_1, \sigma_2}} J_{k_1 k_2} e^{i(k_1 - k_2) \cdot n} a_{n \sigma_1}^* a_{n \sigma_2}^* a_{k_1 \sigma_2} a_{k_2 \sigma_1}, \end{aligned} \quad (19)$$

上式中

$$\begin{aligned} E_n &= A_{nn}, & E_k &= A_{kk} + NB_{0k,0k}, \\ K_{n_1 n_2} &= B_{n_1 n_2, n_1 n_2}, & J_{n_1 n_2} &= B_{n_1 n_2, n_2 n_1}, \\ J_{k_1 k_2} &= NB_{0k_1, k_2 0}. \end{aligned}$$

同時我們引用了非極化條件:即在每一原子上有一個而且只有一個 d 電子,這就是

$$\sum_{\sigma} a_{n\sigma}^* a_{n\sigma} = 1,$$

相當於:

$$\left. \begin{aligned} C(\dots, N_{n+} = 1, N_{n-} = 1, \dots, t) &= 0, \\ C(\dots, N_{n+} = 0, N_{n-} = 0, \dots, t) &= 0. \end{aligned} \right\}$$

因之式(19)中可能出現的含 $a_{n\sigma_1}^* a_{n'\sigma_2} a_{k_1\sigma_2}^* a_{k_2\sigma_1}$ ($n = n'$) 的以及類似的項都等於 0, 無需寫出。

其次,我們需要引入一個重要的關鍵:自旋算符與費米算符 $a_+^* a_+$ 和 $a_-^* a_-$ 的關係。博戈留波夫(Боголюбов)^[8]首先指出在非極化條件下有

$$\begin{aligned} \sigma_n^+ &= 2 a_{n-}^* a_{n+}, & \sigma_n^- &= 2 a_{n+}^* a_{n-}, \\ \sigma_n^z &= a_{n-}^* a_{n-} - a_{n+}^* a_{n+} = 1 - 2 a_{n+}^* a_{n+}. \end{aligned} \quad (20)$$

容易證明:上面的表達式完全適合自旋角動量的基本性質 $\sigma^x \sigma^y = i \sigma^z$ 等(上式中 σ_n^z 的本徵值 = 1 或 -1, 按照電子磁矩在正或負方向而定)。 $\hat{\mathcal{H}}$ 中的一項

$$- \sum_{\sigma_1, \sigma_2} J_{n_1 n_2} a_{n_1 \sigma_1}^* a_{n_1 \sigma_2} a_{n_2 \sigma_2}^* a_{n_2 \sigma_1}$$

通過式(20)的關係就可改寫為狄拉克的交換作用表達式:

$$- \frac{1}{2} J_{n_1 n_2} (1 + \sigma_{n_1} \cdot \sigma_{n_2}).$$

進一步我們要把自旋偏差表示為自旋波。按布洛赫(Bloch)最初的研究,自旋波具有服從波色統計的準粒子性質。承繼霍爾斯太因-蒲立馬柯夫(Holstein-Primakoff)的方法^[9],用波色算符表示自旋

$$\begin{aligned} \sigma_n^+ &= 2(1 - b_n^* b_n)^{1/2} b_n, \\ \sigma_n^- &= 2 b_n^* (1 - b_n^* b_n)^{1/2}, \\ \sigma_n^z &= 1 - 2 b_n^* b_n. \end{aligned} \quad (21)$$

波色算符

$$\begin{aligned} b_m b_n^* - b_n^* b_m &= \delta_{mn}, \\ b_m^* b_n^* - b_n^* b_m^* &= 0, \\ b_m b_n - b_n b_m &= 0. \end{aligned}$$

於是 $\hat{\mathcal{H}}$ 中的兩個交換項就被改寫為

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{2} \sum_{n_1 \neq n_2} J_{n_1 n_2} [b_{n_1}^* b_{n_1} b_{n_2}^* b_{n_2} + (1 - b_{n_1}^* b_{n_1})(1 - b_{n_2}^* b_{n_2}) + \\ & + b_{n_1}^* (1 - b_{n_1}^* b_{n_1})^{1/2} (1 - b_{n_2}^* b_{n_2})^{1/2} b_{n_2} + (1 - b_{n_1}^* b_{n_1})^{1/2} b_{n_1} b_{n_2}^* (1 - b_{n_2}^* b_{n_2})^{1/2}] - \\ & - \frac{1}{N} \sum J_{k_1 k_2} e^{i(k_1 - k_2) \cdot n} [b_n^* b_n a_{k_1+}^* a_{k_2+} (1 - b_n^* b_n) a_{k_1-}^* a_{k_2-} + \\ & + b_n^* (1 - b_n^* b_n)^{1/2} a_{k_1-}^* a_{k_2+} (1 - b_n^* b_n)^{1/2} b_n a_{k_1+}^* a_{k_2-}] \end{aligned}$$

在足够低的溫度下，自旋偏差的平均值 $\langle b_n^* b_n \rangle \ll 1$ ，上式中所有高於 $b_n^* b_n$ 的項都可以略去並簡化為

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{n_1 \neq n_2} J_{n_1 n_2} [1 - b_{n_1}^* b_{n_1} - b_{n_2}^* b_{n_2} + b_{n_1} b_{n_2} + b_{n_2}^* b_{n_1}] - \\ & -\frac{1}{N} \sum_{n_1 k_2} J_{k_1 k_2} e^{i(k_1 - k_2) \cdot n} [a_{k_1}^* a_{k_2-} + b_n^* b_n (a_{k_1+}^* a_{k_2+} - a_{k_1-}^* a_{k_2-}) + \\ & + b_n^* a_{k_1-}^* a_{k_2+} + b_n a_{k_1+}^* a_{k_2-}]. \end{aligned} \quad (22)$$

再次導入 b_n^* 和 b_n 的富利葉展開式：

$$b_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}} b_g, \quad b_n^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}} b_g^*, \quad (23)$$

準冲量 $\mathbf{g}$ 適合晶格的周期條件； b_g^* 和 b_g 相當地也滿足

$$\begin{aligned} b_g b_{g'}^* - b_g^* b_{g'} &= \delta_{gg'}, \\ b_g^* b_{g'}^* - b_{g'}^* b_g^* &= 0, \\ b_g b_{g'} - b_{g'} b_g &= 0 \end{aligned}$$

的交換關係。式(22)在代入式(23)後改寫為

$$\begin{aligned} & \sum_{n_1 - n_2} J_{n_1 n_2} [1 - \cos \mathbf{g} \cdot (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2)] b_g^* b_g - \\ & - \sum_k J_{kk} N_{k-} + \frac{1}{N} \sum_{k_2 - k_1 + g_2 - g_1 = 0} J_{k_1 k_2} b_{g_1}^* b_{g_2} (a_{k_1-}^* a_{k_2-} - a_{k_1+}^* a_{k_2+}) - \\ & - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_2 - k_1 + g = 0} J_{k_1 k_2} b_g a_{k_1+}^* a_{k_2-} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_2 - k_1 - g = 0} J_{k_1 k_2} b_g^* a_{k_1-}^* a_{k_2+} \end{aligned}$$

最後得

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}', \\ \hat{\mathcal{H}}_0 &= C_0 + N E_n + \sum_{n_1 < n_2} K_{n_1 n_2} + \sum_{k\sigma} E_k a_{k\sigma}^* a_{k\sigma} + \\ & + \sum J_{n_1 n_2} [1 - \cos \mathbf{g} \cdot (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2)] b_g^* b_g - \sum J_{kk} N_{k-} - \\ & - \frac{1}{N} \sum_{g,k} J_{kk} b_g^* b_g (N_{k-} - N_{k+}) = U_0 + \sum_{k,\sigma} E_k^a N_{k\sigma} + \sum E_g N_g, \end{aligned} \quad (24)$$

$$E_k = E_k - \frac{1}{2}(1 - \mu_d) J_{kk}, \quad E_k^- = E_k - \frac{1}{2}(1 + \mu_d) J_{kk}, \quad (25)$$

$$E_g = \sum_{n_1 - n_2} J_{n_1 n_2} [1 - \cos \mathbf{g} \cdot (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2)], \quad (26)$$

$$N_{n_\sigma} = 0 \text{ 或 } 1, \quad N_g = b_g^* b_g = 0, 1, 2, \dots$$

$\hat{\mathcal{H}}_0$ 是 $\hat{\mathcal{H}}$ 的適當的一次近似，其本徵值由 N_{n_σ} 和 N_g 所決定，構成的能譜包含 s-電子的費米支和自旋波的波色支。式(25)中的 μ_d 是通過

$$\mu_d = \left(1 - \frac{2}{N} \sum_n b_n^* b_n\right) = \left(1 - \frac{2}{N} \sum_g b_g^* b_g\right)$$

的關係引進來的。式(25)構成了馮氏 s-d 交換作用理論基本公式(3)的證明。 $\hat{\mathcal{H}}'$ 包含

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_{k_2 - k_1 = g_1 - g_2 \neq 0} J_{k_1 k_2} b_{g_1}^* b_{g_2} (a_{k_1-}^* a_{k_2-} - a_{k_1+}^* a_{k_2+}) - \\ & - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{g, k_1 - k_2} J_{k_1 k_2} b_g a_{k_1+}^* a_{k_2-} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{g, k_2 - k_1} J_{k_1 k_2} b_g^* a_{k_1-}^* a_{k_2+} \end{aligned} \quad (27)$$

代表自旋波與傳導電子的相互作用；上面三項分別代表傳導電子與自旋波的碰撞的幾種可能情況：電子的準沖量由 k_1 變到 k_2 (自旋不變)，同時某一自旋波的準沖量由 g_1 變為 g_2 ，及電子的準沖量由 k_1 變為 k_2 ，同時其自旋反向並引起一準沖量為 g 的自旋波的產生或抵消。每一種碰撞過程都保持系統的總沖量不變。 $\mathfrak{H}'$ 作為微擾項計算可求得在低溫下自旋偏差引起的電阻 $\rho = aT^2 + bT^3$ 的關係。杜若夫和馮索夫斯基^[10]曾用式(27)計算在低溫下鐵磁共振的弛豫時間 τ ，得 $\tau^{-1} \approx 10^{13} \sqrt{T}$ 與由實驗共振綫的推得值大體相合。

最後我們要提一下日本物理學家 Kasuya^[11] 的單純 s - d 交換作用鐵磁理論；他假定近鄰原子間的 d - d 交換作用很微弱可以略去不計，只由 s - d 交換作用導致鐵磁性的可能，這個觀點是從粹納假設演變出來的（馮氏的理論中顯然未將近鄰間的 d - d 交換作用降為次要的）。Kasuya 的處理所用方法基本和上面介紹的二次量子化方法相同；相當在式(19)中略去含 $J_{n_1 n_2}$ 的項，而將含 $J_{k_1 k_2}$ 的項當作微擾項看待，其二級近似得

$$- \Sigma J'(R_{mn}) s_n^z s_m^z - \Sigma J(R_{mn}) (s_n^x s_m^x + s_n^y s_m^y). \quad (28)$$

這裏

$$J(R_{mn}) = \sum_{k_1=k_2} J_{k_1 k_2}^2 f(k_1 - k_2, k_f) \exp i(k_1 - k_2) \cdot R_{mn}, \quad (29)$$

R_{mn} 是 m 與 n 兩原子間的向徑， k_f 是在費米表面上的傳導電子的準沖量； $f(k_1 - k_2, k_f)$ 是由於傳導電子的費米分佈而引入的因子。在式(29)的 $\sum_{k_1=k_2}$ 的求和中略去 $k_1 = k_2$ 的項

便得到 $J'(R_{mn})$ 。式(28)表現出通過 s - d 交換作用而產生的原子間的 d 電子的自旋耦合。Kasuya 指出：在希土族鐵磁性金屬(Gd, Dy 和 Er)中相鄰原子間的未滿 f 層電子云幾乎不疊交，因之他所考慮的單純 s - d 交換作用理論正好近似地反映了這種情況。他又證明，在單純 s - d 交換作用的模型下布洛赫關於飽和磁化強度的 $T^{3/2}$ 律還是成立。最近發現銅中含少量錳的合金在低溫下有反鐵磁性；含錳 11% (原子百分比) 的 $T_c \approx 100^\circ \text{K}$ ，含 1.4% 的， $T_c \approx 10^\circ \text{K}$ 。錳在銅中均勻地分散着，錳原子之間的 d - d 交換作用應該是微不足道。因之這個現象可能是 Kasuya 理論的一個例證。最近蒲拉特(Pratt)對這個現象作出了較詳細的分析。

參 考 文 獻

- [1] Вонсовский, С. В. и Шур, Я. С., Ферромагнетизм, Гостехиздат (1948). Buzorth, R. M. Ferromagnetism, Van Nostrand Co. (1951).
- [2] 最近的總結論述，見 Stoner, E. C., *J. Phys. Rad.* **12** (1951), 372.
- [3] Вонсовский, С. В., *ЖЭТФ* **16** (1946), 981; Вонсовский, С. В. и Власов, К. Б., *ЖЭТФ* **25** (1953), 328.
- [4] Шубин, С. П. и Вонсовский, С. В., *Sov. Phys.* **7** (1935), 292; **10** (1936), 348.
- [5] Вонсовский, С. В., *Изв. АН Сер. Физ.* **12** (1948), 337; Вонсовский, С. В., Власов, К. Б. и Соколов, А. В., *ЖЭТФ* **11** (1951), 1185.
- [6] Zener, C., *Phys. Rev.* **81** (1951), 440; **83** (1951), 299.
- [7] Вонсовский, С. В. и Туров, Е. А., *ЖЭТФ* **24** (1953), 419.
- [8] Боголюбов, Н. Н. и Табликов, С. В., *ЖЭТФ* **19** (1949), 251.
- [9] Holstein, T. & Primakoff, H., *Phys. Rev.* **58** (1940), 1098.
- [10] Туров, Е. А. и Вонсовский, С. В., *ЖЭТФ* **24** (1953), 501.
- [11] Kasuya, T., *Prog. Theo. Phys.* **16** (1956), 45.
- [12] Pratt, G. W., *Phys. Rev.* **106** (1957), 53; **108** (1957), 1233.