

希土金属中的 s - f 相互作用*

蒲富恪 郑庆祺

提 要

本文利用量子力学中角动量理论的代数方法,对希土金属的 s - f 相互作用模型作了比较仔细的讨论,导出了 s - f 电子间相互作用的哈密顿量的一般形式。用算符形式的微扰论方法,求得了通过 s - f 相互作用而导致的 f 电子间 f - f 间接作用的有效哈密顿量的一般表达式。在保留到二级小项的情况下,除各向同性的交换作用以外,还得到了赝偶极矩作用。在所得结果的基础上,初步讨论了希土金属铁磁相的磁晶各向异性。指出了以上的结果可能解释的一些实验事实。

由于希土金属中贡献磁性的 $4f$ 壳层电子的轨道半径比相邻离子间的距离要小 $1/3$ — $1/5$ ^[1],因此,属于不同离子的 $4f$ 电子的电子云交迭是非常小的。通常 Heisenberg 模型所讨论的直接交换作用在这里将是非常小,不足以说明为什么希土金属中会出现磁有序结构^[1]。

Zener^[3] 首先提出的 s - d 交换作用是过渡金属中产生铁磁性的部分原因, Kasuya^[4], Yosida^[5] 等人对此作了进一步的详细的计算,他们所得的结果表明,导电电子(以下用 s 电子代表)和局域的未满壳层的电子[贡献磁性的 f (希土金属)或 d (过渡金属)电子,以下用 f 电子代表]的确导致 f 电子间的 f - f 间接交换作用,这一作用就是决定这类金属中出现铁磁或反铁磁性的机理。但在他们的计算中完全没有考虑轨道矩的作用。由于在希土金属中 $4f$ 电子的轨道矩并未冻结,他们的理论对除 Gd 以外的希土金属都不适用。Gennes^[6] 设想对其他的希土金属,自旋算符 $\mathbf{s}$ 应以 $(g_f - 1) \mathbf{J}$ 替代得到有效交换作用的形式为

$$- \sum_{f, f_1} I(r_{ff_1}) (g_f - 1)^2 \mathbf{J}_f \cdot \mathbf{J}_{f_1},$$

其中 g_f 为 Lande g 因子, $I(r_{ff_1})$ 为与交换积分有关的量, $\mathbf{J}_f$ 为 f 格点上离子的总角动量矩算符。由此可以使一些实验事实得到较好的解释,例如所得到的居里温度(或 Neel 温度)随 J 的变化,对 Gd 以后的重希土金属基本上是与实验符合得很好。S. H. Liu^[7] 曾对 Gennes 的设想给以证明。最近 Kondo^[8] 考虑了 $4f$ 电子轨道波函数的特点,在一定的近似下得出了总角动量算符 $\mathbf{J}_f$ 表达的 s - f 相互作用哈密顿量也包含了 Gennes 的结果。

* 1963年2月4日收到。

1) 近年来中子衍射研究的结果^[9]表明,在 Gd 以后的重希土金属中,在不同温度范围内存在着不同的磁有序结构,粗略地讲,在 0 — T_c °K (T_c 为几十度) 磁矩呈铁磁结构, T_c — T_N °K (几十度到一二百度) 呈螺旋形或更复杂的反铁磁结构, T_N 以上为顺磁。

希土金属在磁性上虽表现得比较复杂,但就其产生磁有序的作用机构而言, s - f 作用模型应该比较合理的近似,亦即我们可以合理地将希土金属中与磁性有关的电子区分为公有化了的传导电子(相当于 $6s$, $5d$ 等电子贡献)及局域于格点上的 $4f$ 电子,而认为它们之间的相互作用导致出现磁有序结构。但过去的工作中都没有认真地或仔细地考虑 f 电子的特点(轨道矩未冻结),本文由 Kondo 的思路出发,利用量子力学中角动量理论的代数方法^[9],比较仔细地讨论了上述 s - f 模型,得到了 s - f 作用的哈密顿量算符的一般形式,在二级近似下包括了 Kondo^[8] 的结果,讨论了近似的意义。用算符形式的微扰论方法^[10],求得了通过 s - f 相互作用导致的 f - f 有效哈密顿量的一般形式,在准确到二级小的近似下,除各向同性的交换作用外,已有赝偶极矩作用出现。利用得到的结果初步讨论了希土金属铁磁性相的磁晶各向异性。最后粗略地讨论了用所得结果解释一些实验事实的可能性。

二

我们考虑公有化了的 N 个 s 电子和局域于 N 个格点上的 $n_0 N$ 个 f 电子及离子实所组成的系统,其中 n_0 为希土金属原子的 $4f$ 电子数。格点上的希土离子可以有一个以上的 f 电子($13 \geq n_0 \geq 1$),但其数目 n_0 被认为是固定的。 s 电子用 Bloch 形式的波函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

来描述, f 电子被认为保留有孤立原子的 $4f$ 轨道的特性,并近似用类氢原子波函数

$$\psi_{\mathbf{f}m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

来描述,其中 $\mathbf{f}$ 表示所属离子所处的格点, m 为磁量子数 $l = 3^1$, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数, $P_l(r)$ 是 f 电子波函数的径向部分。前面已经说过,不同离子的 $4f$ 电子波函数交迭很小,可以认为它们是正交的,这样, s - f 相互作用的哈密顿量在二次量子化表象中可写成

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_f} \sum_{mm'} \{ & (\hat{b}_{fm+}^\dagger \hat{b}_{fm'+} + \hat{b}_{fm-}^\dagger \hat{b}_{fm'-}) \times \\ & \times (a_{\mathbf{k}+}^\dagger + a_{\mathbf{k}'+} + a_{\mathbf{k}-}^\dagger - a_{\mathbf{k}'-}) V_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - (\hat{b}_{fm+}^\dagger \hat{b}_{fm'+} + a_{\mathbf{k}+}^\dagger + a_{\mathbf{k}'+} + \\ & + \hat{b}_{fm-}^\dagger \hat{b}_{fm'-} - a_{\mathbf{k}-}^\dagger - a_{\mathbf{k}'-} + \hat{b}_{fm-}^\dagger \hat{b}_{fm'+} + a_{\mathbf{k}+}^\dagger + a_{\mathbf{k}'-} + \\ & + \hat{b}_{fm-}^\dagger \hat{b}_{fm'-} - a_{\mathbf{k}-}^\dagger - a_{\mathbf{k}'-}) J_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

其中 $\mathbf{f}$ 表示格点, $\mathbf{k}$ 代表 s 电子的动量, $\hat{b}_{\mathbf{f}m\sigma}^\dagger$, $\hat{b}_{\mathbf{f}m\sigma}$ ($\sigma = \pm$) 为 $\mathbf{f}$ 格点上 m 轨道态、自旋为 σ 的 f 电子的产生和消灭算符; $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$, $a_{\mathbf{k}\sigma}$ 分别代表动量为 $\mathbf{k}$ 、自旋为 σ 的 s 电子的产生和消灭算符。 $V_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ 相当于 s - f 电子间的库仑作用积分, $J_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ 则相当于交换作用的积分。

$$\begin{aligned} V_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = N e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_f} \times \\ \times \iint \psi_{fm}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{k'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{fm'}(\mathbf{r}_1) \psi_{k'}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} J_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = N e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_f} \times \\ \times \iint \psi_{fm}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{k'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{k'}(\mathbf{r}_1) \psi_{fm'}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (2.3)$$

1) 这里的处理,对 d 电子亦适用,只要波函数作相应改变($l = 2$, $Y_{2m}(\theta, \varphi)$ 二阶球谐函数)即可。

将 $\hat{b}_{fm}^+$, $\hat{b}_{fm'}$ 的部分回复到普通的坐标空间中, 并引入算符 $p_{mm'}(i)$ 如下:

$$\hat{b}_{fm}^+ \hat{b}_{fm'\pm} \rightarrow \sum_{i=1}^{n_0} p_{mm'}(i) s_i^\mp, \quad (2.4)$$

$$\hat{b}_{fm\pm} \hat{b}_{fm'\pm} \rightarrow \sum_{i=1}^{n_0} p_{mm'}(i) \left(\pm s_i^z + \frac{1}{2} \right),$$

$$\int \psi_{m_1}^*(i) p_{mm'}(i) \psi_{m'_1}(i) dv_i = \delta_{mm_1} \delta_{m'm'_1}. \quad (2.5)$$

同时把 s 电子的自旋部分分开, 为此引入

$$a_{\mathbf{k}\pm}^+ a_{\mathbf{k}'\pm} \rightarrow a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} \left(\pm s_c^z + \frac{1}{2} \right),$$

$$a_{\mathbf{k}\pm}^+ a_{\mathbf{k}'\mp} \rightarrow a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} s_c^\pm, \quad (2.4')$$

其中 s_i^z 为第 i 个 f 电子的 z 分量 $s_i^z = s_i^z \pm i s_i^y$; s_c 是 s 电子相应的自旋算符; $a_{\mathbf{k}}^+$, $a_{\mathbf{k}}$ 为动量 $\mathbf{k}$ 的 s 电子的产生和消灭算符。这样, (2.1) 式可改写成

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_f} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} \sum_i \left\{ \sum_{mm'} p_{mm'}(i) V_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - \left(\frac{1}{2} + 2(\mathbf{s}_i, \mathbf{s}_c) \right) \sum_{mm'} p_{mm'}(i) J_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right\}. \quad (2.6)$$

由附录 I 可知, 算符 $p_{mm'}(i)$ 可以用轨道角动量算符 $\hat{l}_i$ 所构成的不可约张量算符来表示:

$$p_{mm'}(i) = (-1)^{l+m'} \sum_{hM} \frac{\sqrt{2h+1}}{\langle l \| \langle \mathbf{l} \cdots \mathbf{l} \rangle^h \| l \rangle} C_{lm, l-m'}^{hM} \langle \mathbf{l}_i \cdots \mathbf{l}_i \rangle_M^h, \quad (2.7)$$

其中 $\langle \mathbf{l}_i \cdots \mathbf{l}_i \rangle_M^h$ 为由 h 个 i 电子的轨道角动量算符 $\hat{l}_i$ (它是一阶不可约张量算符) 所组成的 h 阶不可约张量算符的 M 分量¹⁾, $\langle l \| \langle \mathbf{l} \cdots \mathbf{l} \rangle^h \| l \rangle$ 为该张量算符的约化矩阵元, $C_{lm, l-m'}^{hM}$ 为 Wigner 系数²⁾。利用 (2.7) 并将 f 电子的波函数代入 (2.2), (2.3) 式, 容易证明:

$$\sum_{mm'} p_{mm'}(i) V_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{h=0}^{2l} v^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{l}_i \cdots \mathbf{l}_i \rangle^h, \quad (2.8)$$

$$\sum_{mm'} p_{mm'}(i) J_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{h=0}^{2l} \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{l}_i \cdots \mathbf{l}_i \rangle^h. \quad (2.9)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} v^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{l}_i \cdots \mathbf{l}_i \rangle^h &= \sum_M (-1)^M v_M^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle \mathbf{l}_i \cdots \mathbf{l}_i \rangle_{-M}^h, \\ \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{l}_i \cdots \mathbf{l}_i \rangle^h &= \sum_M (-1)^M \mathcal{J}_M^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle \mathbf{l}_i \cdots \mathbf{l}_i \rangle_{-M}^h. \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

$$v_M^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = N(-1)^l \frac{2l+1}{\sqrt{4\pi}} \frac{C_{l0l0}^{h0}}{\langle l \| \langle \mathbf{l} \cdots \mathbf{l} \rangle^h \| l \rangle} \times$$

$$\times \iint Y_{hM}(\hat{\mathbf{r}}_1) \frac{P^2(r_1)}{r_1^2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.11)$$

1) 关于不可约张量算符的定义见 Edmonds 书^[9]或其他有关书籍: 例如 U. Fano and G. Racah, "Irreducible Tensorial Sets".

2) 本文采用 Wigner 系数的写法, 同文献 [11].

$$\mathcal{J}_M^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = N(-1)^l \frac{\sqrt{2h+1}}{\langle l \| \langle \mathbf{l} \cdots \mathbf{l} \rangle^h \| l \rangle} \times \\ \times \iint \langle Y_l(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_l(\hat{\mathbf{r}}_1) \rangle_M \frac{P(r_1)P(r_2)}{r_1 r_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.11')$$

其中 $\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2$ 分别为 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 的单位矢量.

如果 $\psi_{\mathbf{k}}(r)$ 对 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{k}$ 的同时转动不变时, 容易证明, $v_M^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ 和 $\mathcal{J}_M^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ 对 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 的转动而言是 h 阶不可约张量的 M 分量¹⁾, 而(2.10)就是两个不可约张量的标量积的定义.

由 Wigner 系数 C_{l0l0}^{h0} 的性质, 我们立刻可以知道, $h = \text{奇数}$ 时, $v_M^h(k, k') = 0$. 将(2.8), (2.9) 式代入(2.6), 就得到

$$\mathcal{H} = \sum_{f, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_f} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} \sum_h \sum_i \left\{ \left[v^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - \frac{1}{2} \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right] \cdot \langle \hat{l}_i \cdots \hat{l}_i \rangle^h - \right. \\ \left. - 2(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_c) \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \hat{l}_i \cdots \hat{l}_i \rangle^h \right\}. \quad (2.12)$$

离子内诸 f 电子的角动量 $\hat{l}_i$ 耦合成总轨道角动量 $\mathbf{L}$, 而自旋 $\mathbf{s}_i$ 耦合成总自旋动量矩 $\mathbf{S}$, 对于稀土金属离子, 由于强的自旋-轨道作用, $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{S}$ 还耦合成总角动量 $\mathbf{J}$. 我们限于考虑诸离子处于由 Hund 法则所决定的基态的情形. 这时诸离子具有固定的量子数 L, S, J, M_J . 在这样的波函数空间中, 不可约张量算符 $\sum_i \langle \hat{l}_i \cdots \hat{l}_i \rangle^h$ (i 对 $\mathbf{f}$ 格点上诸 f 电子求和) 和 $\langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h$ 具有同一对称性 ($\mathbf{L}_f$ 为 $\mathbf{f}$ 格点离子的总轨道角动量算符). 按 Wigner-Eckart 定理^[9,11], 它们的矩阵元只差一比例常数, 因而在所考虑的空间内有

$$\sum_i \langle \hat{l}_i \cdots \hat{l}_i \rangle^h = C_{1,h} \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h. \quad (2.13)$$

同样的理由有

$$\sum_i \mathbf{s}_i \langle \hat{l}_i \cdots \hat{l}_i \rangle^h = C_{2,h} \mathbf{S}_f \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h. \quad (2.13')$$

常数 $C_{1,h}$; $C_{2,h}$ 和 f 电子数有关, 显然 $C_{11} = C_{20} = 1$, 对 $h \leq 2$ 时这些常数在文献[8]中已求出, 我们将它们一并列在本文表1中.

这样, (2.12) 式可写成

$$\mathcal{H} = \sum_{f, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_f} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} \sum_{h=0}^{2l} \left\{ C_{1,h} \left[v^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - \frac{1}{2} \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right] \cdot \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h - \right. \\ \left. - 2C_{2,h} (\mathbf{s}_f \cdot \mathbf{s}_c) \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h \right\}. \quad (2.14)$$

为了将(2.14)中的 $\mathbf{S}_f$ 和 $\mathbf{L}_f$ 进一步耦合成 $\mathbf{J}_f$, 式中第二项尚需改写, 我们限于 $v^h, \mathcal{J}^h$ 皆为 h 阶不可约张量的情形. 将第二项的两个标量积重新组合,

$$(\mathbf{S}_f \cdot \mathbf{s}_c) \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h = \\ = \langle \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathbf{s}_c \rangle^{h-1} \cdot \langle \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h \mathbf{S}_f \rangle^{h-1} - \langle \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathbf{s}_c \rangle^h \cdot \langle \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h \mathbf{S}_f \rangle^h + \\ + \langle \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathbf{s}_c \rangle^{h+1} \cdot \langle \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h \mathbf{S}_f \rangle^{h+1}.$$

1) 注意到(2.11), (2.11')中出现的球谐函数 $Y_{hM}(\hat{\mathbf{r}})$ 是 $\hat{\mathbf{r}}$ 的 h 阶不可约张量.

在所考虑的空間內, $\langle \mathbf{S}_f \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h$ 具有与 $\langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h$ 相同的对称性, 因而再次利用 Wigner-Eckart 定律有

$$\left. \begin{aligned} \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h \mathbf{S}_f^{h-1} &= e_{h-1, h} \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^{h-1}, \\ \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h \mathbf{S}_f^h &= e_{h, h} \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h, \\ \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h \mathbf{S}_f^{h+1} &= e_{h+1, h} \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^{h+1}, \\ \langle \mathbf{L}_f \cdots \mathbf{L}_f \rangle^h &= d_h \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h, \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

$$e_{-1,0} \equiv 0, \quad e_{1,0} = (g_J - 1), \quad d_1 = 2 - g_J.$$

这些系数决定于 J, L, S 的数值, 其计算见附录 II, 如我們所看到的, $e_{h,h} \equiv 0$ 对 $h \leq 3$ 的諸系数列于表 1 中.

引入符号

$$\left. \begin{aligned} f_h &\equiv C_{1,h} d_h, \quad g_{h-1} \equiv C_{2,h-1} e_{h,h-1} \quad (1 \leq h \leq 2l+1), \\ g'_{h+1} &= C_{2,h+1} e_{h,h+1} \quad (0 \leq h \leq 2l), \\ \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= v^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - \frac{1}{2} \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

表 1¹⁾

离 子	n_0	L	S	J	$C_{1,2}$	$C_{2,1}$	$C_{2,2}$	g_J	$e_{1,2}$	$e_{2,1}$	$e_{2,2}$	d_2
Ce ⁺⁺⁺	1	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	1	1	1	$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\frac{1}{7}$	$-\frac{1}{7}$	$\frac{9}{7}$
Pr ⁺⁺⁺	2	5	1	4	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{26}{5}\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\frac{12}{55}$	$-\frac{13}{55}$	$\frac{78}{55}$
Nd ⁺⁺⁺	3	6	$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{1}{11}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{33}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{105}{11}\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\frac{7}{22}$	$-\frac{105}{286}$	$\frac{35}{22}$
Pm ⁺⁺⁺	4	6	2	4	$-\frac{1}{11}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{44}$	$\frac{3}{5}$	$14\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\frac{28}{55}$	$-\frac{7}{11}$	$\frac{21}{11}$
Sm ⁺⁺⁺	5	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{5}$	$-\frac{1}{15}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{130}{7}\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\frac{15}{14}$	$-\frac{65}{42}$	$\frac{39}{14}$
Eu ⁺⁺⁺	6	3	3	0	-1	$\frac{1}{6}$	$-\frac{1}{6}$	0	$20\sqrt{\frac{3}{5}}$	-8	-10	10
Gd ⁺⁺⁺	7	0	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$	0	0	0	2	0	0	0	0
Tb ⁺⁺⁺	8	3	3	6	1	$-\frac{1}{6}$	$-\frac{1}{6}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\frac{13}{11}$	$\frac{3}{22}$	$\frac{5}{22}$
Dy ⁺⁺⁺	9	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{5}$	$-\frac{1}{15}$	$\frac{4}{3}$	$-5\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\frac{5}{21}$	$\frac{15}{91}$	$\frac{3}{7}$
Ho ⁺⁺⁺	10	6	2	8	$\frac{1}{11}$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{44}$	$\frac{5}{4}$	$-\frac{11}{2}\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{11}{70}$	$\frac{11}{20}$
Er ⁺⁺⁺	11	6	$\frac{3}{2}$	$\frac{15}{2}$	$-\frac{1}{11}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{33}$	$\frac{6}{5}$	$-\frac{22}{5}\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\frac{6}{35}$	$\frac{66}{455}$	$\frac{22}{35}$
Tm ⁺⁺⁺	12	5	1	6	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{7}{6}$	$-\frac{5}{2}\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\frac{5}{33}$	$\frac{3}{22}$	$\frac{15}{22}$
Yb ⁺⁺⁺	13	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$	-1	-1	1	$\frac{8}{7}$	$-\frac{5}{7}\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{5}{7}$

1) C 的数值引自文献[8]. 其他数值由吳維同志帮助計算, 作者对此表示感謝.

則 (2.14) 式可以写成由角动量算符 J_f 所表示的 s - f 相互作用哈密頓量的一般形式:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{f\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_f} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} \sum_{h=1}^{2l} f_h \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h - \\ & - \sum_{f\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{2}{N} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_f} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} \sum_{h=1}^{2l+1} \{g_{h-1} \langle \mathcal{J}^{h-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathbf{s}_c \rangle^h + \\ & + g'_{h+1} \langle \mathcal{J}^{h+1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathbf{s}_c \rangle^h\} \cdot \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h, \end{aligned} \quad (2.17)$$

其中略去了与 $\mathbf{J}_f$ 无关的常数項.

三

滿足 v^h , $\mathcal{J}^h$ 为不可約张量的条件的函数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 最簡單的形式是平面波形式:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

現在我們就来求此情形下 $v^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, $\mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ 的具体表达式, 为此利用展式

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{i=-q}^q (2q+1) i^q j_q(kr) Y_{qi}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{qi}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.1)$$

其中 $j_q(kr)$ 为球面 Bessel 函数, $\hat{\mathbf{k}}$, $\hat{\mathbf{r}}$ 分别为 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{r}$ 的单位矢量, 考虑到

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{i=-p}^p \frac{4\pi}{2p+1} \frac{r_{<}^p}{r_{>}^{p+1}} Y_{pi}^*(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{pi}(\hat{\mathbf{r}}_2), \quad (3.2)$$

代入 (2.11), 并利用球諧函数的正交性及关系式 $\{[11]\}$ 的 (10.12) 式

$$\begin{aligned} \int Y_{hM}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \\ = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2h+1)}} C_{l_1 0 l_2 0}^{h 0} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{h M}, \end{aligned}$$

可以得到

$$\begin{aligned} v^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = & \frac{Ne^2}{V} (4\pi)^2 (-1)^l \frac{2l+1}{(2h+1)^{3/2}} \frac{C_{l 0 l 0}^{h 0}}{\langle l || \langle \hat{l} \cdots \hat{l} \rangle^h || l \rangle} \times \\ & \times \sum_{q, q'} (-1)^{\frac{q-q'}{2}} \sqrt{(2q+1)(2q'+1)} C_{q 0 q' 0}^{h 0} R_h^c(q, q'; k, k') \\ & \langle Y_q(\hat{\mathbf{k}}) Y_{q'}(\hat{\mathbf{k}}') \rangle^h, \end{aligned} \quad (3.3)$$

其中

$$R_h^c(q, q'; k, k') = \iint j_q(kr_1) j_{q'}(k'r_1) \frac{r_{<}^h}{r_{>}^{h+1}} P^2(r_2) r_2^2 dr_1 dr_2. \quad (3.4)$$

对 $\mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ 的计算要稍微复杂些. 经过代入后利用上面类似计算, 有

$$\begin{aligned} \iint \langle Y_l(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_l(\hat{\mathbf{r}}_1) \rangle_M^h \frac{P(r_1)P(r_2)}{r_1 r_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \sum_{mm'} \sum_{qq'p m_1} (-1)^M (-i)^q (i)^{q'} \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \frac{e^2}{V} \sqrt{(2q+1)(2q'+1)} R_p^{qx}(q, q'; k, k') \times \\ \times C_{l m' l - m}^{h M} C_{p 0 q' 0}^{l 0} C_{p 0 q 0}^{l 0} \sum_i C_{p i q' - i + m}^{l m} \delta_{i m' - m_1} C_{p - m' + m_1 q - m_1}^{l - m'} \times \\ \times (-1)^{m+m_1} Y_{q m_1}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{q' i - m}(\hat{\mathbf{k}}'), \end{aligned} \quad (3.5)$$

其中

$$R_p^{ex}(q, q'; k, k') = \iint j_q(kr_1) j_{q'}(k'r_2) \frac{r_1^p}{r_2^{p+1}} P(r_1) P(r_2) r_1 r_2 dr_1 dr_2. \quad (3.6)$$

利用球函数的正交关系,

$$\delta_{l, m'-m_1} = \int Y_{pl}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{pm'-m_1}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}}.$$

代入 (3.5) 式, 则 (3.5) 式可以改写成

$$\begin{aligned} &= \sum_{qq'p} (-i)^q (i)^{q'} \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \frac{e^2}{V} \sqrt{(2q+1)(2q'+1)} R_p^{ex}(q, q'; k, k') C_{p0q'0}^{l0} C_{p0q0}^{l0} \times \\ &\quad \times \int \langle Y_q(\hat{\mathbf{k}}) Y_p(\hat{\mathbf{r}}) \rangle^l \langle Y_{q'}(\hat{\mathbf{k}}') Y_p(\hat{\mathbf{r}}) \rangle^l \rangle_M^h d\hat{\mathbf{r}}. \end{aligned}$$

将不可约张量重新组合,

$$\begin{aligned} &\int \langle Y_q(\hat{\mathbf{k}}) Y_p(\hat{\mathbf{r}}) \rangle^l \langle Y_{q'}(\hat{\mathbf{k}}') Y_p(\hat{\mathbf{r}}) \rangle^l \rangle_M^h d\hat{\mathbf{r}} = \\ &= \sum_{\mu\nu} (2l+1) \sqrt{(2\mu+1)(2\nu+1)} \left\{ \begin{matrix} q & p & l \\ q' & p & l \\ \mu & \nu & h \end{matrix} \right\} \sum_n C_{\mu M-n\nu n}^{hM} \langle Y_q(\hat{\mathbf{k}}) Y_{q'}(\hat{\mathbf{k}}') \rangle_{M-n}^\mu \times \\ &\quad \times \sum_{n_1} C_{pn_1pn-n_1}^{\nu n} \int Y_{pn_1}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{pn-n_1}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \\ &= \sum_{\mu\nu} (2l+1) \sqrt{(2\mu+1)(2\nu+1)(2p+1)} (-1)^p \left\{ \begin{matrix} q & p & l \\ q' & p & l \\ \mu & \nu & h \end{matrix} \right\} C_{\mu M\nu 0}^{hM} \times \\ &\quad \times \langle Y_q(\hat{\mathbf{k}}) Y_{q'}(\hat{\mathbf{k}}') \rangle_M^\mu \delta_{\nu 0} = \\ &= (2l+1) (-1)^{l+q+h} \left\{ \begin{matrix} q' & l & p \\ l & q & h \end{matrix} \right\} \langle Y_q(\hat{\mathbf{k}}) Y_{q'}(\hat{\mathbf{k}}') \rangle_M^h, \end{aligned}$$

其中利用了球函数的正交关系及 Wigner 系数的正交性. $\left\{ \begin{matrix} q & p & l \\ q' & p & l \\ \mu & \nu & h \end{matrix} \right\}$ 即所谓 $9j$ 符号,

$\left\{ \begin{matrix} q' & l & p \\ l & q & h \end{matrix} \right\}$ 为 $6j$ 符号^[9]. 将 (3.5) 及上式代入 (2.11'), 得

$$\begin{aligned} \mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= (-1)^h \frac{Ne^2}{V} (4\pi)^2 \frac{\sqrt{2h+1}}{\langle l \| \langle l \cdots l \rangle^h \| l \rangle} \sum_{qq'p} (i)^{q+q'} \sqrt{(2q+1)(2q'+1)} \times \\ &\quad \times C_{p0q'0}^{l0} C_{p0q0}^{l0} \left\{ \begin{matrix} q' & l & p \\ l & q & h \end{matrix} \right\} R_p^{ex}(q, q'; k, k') \langle Y_q(\hat{\mathbf{k}}) Y_{q'}(\hat{\mathbf{k}}') \rangle_M^h. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Wigner 系数 $C_{p0q'0}^{l0} C_{p0q0}^{l0}$ 决定了 $q + q' =$ 奇数的项不存在, 即必须 $q + q' =$ 偶数.

一般而言, 所有 $q = 0, 1, \cdots$ 的项都对 ν^h , $\mathcal{J}^h$ 有贡献, 但由以后的讨论知, 在有关的效应中得到的结果相当于 (3.3), (3.7) 中以与费米能相应的动量 k_0 代替 k 和 k' , 再考虑到在积分中出现的 f 电子的波函数的径向部分 $\frac{1}{r} P(r)$ 只在 $4f$ 电子轨道半径 r_0 以内的区域中才有实际的贡献, 对希土金属 $k_0 r_0 \sim 0.5 < 1$, 因而 (3.3), (3.7) 中相当于对小量 $k_0 r_0$ 的展开, 在限于 $q + q' \leq 2$ 的情形下 (亦即相当于准确到 $k_0 r_0$ 的二级项). 这些张量可具体写成

$$\begin{aligned}
v^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= R_{00}(k, k') + R_0(k, k')(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}'), \\
v^1(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= 0, \\
v^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= -2R_1(k, k')\langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle + R_2(k, k')\langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}} \rangle + R_3(k, k')\langle \hat{\mathbf{k}}'\hat{\mathbf{k}}' \rangle, \\
\mathcal{J}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= F_0(k, k') + 2F_1(k, k')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}'), \\
\mathcal{J}^1(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \sqrt{2} F_2(k, k')\langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle^1 = iF_2(k, k')(\hat{\mathbf{k}}' \times \hat{\mathbf{k}}), \\
\mathcal{J}^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= -\frac{2}{5} F_3(k, k')\langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle + F_4(k, k')\langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}} \rangle + F_5(k, k')\langle \hat{\mathbf{k}}'\hat{\mathbf{k}}' \rangle, \\
\mathcal{F}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= R_{00}(k, k') - \frac{1}{2} F_0(k, k') - \sqrt{3} (R_0(k, k') - F_1(k, k'))\langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle^0, \\
\mathcal{F}^1(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \sqrt{2} F_2(k, k')\langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle^1, \\
\mathcal{F}^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \left(-2R_1(k, k') + \frac{1}{5} F_3(k, k') \right) \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle + \\
&\quad + \left(R_2(k, k') - \frac{F_4(k, k')}{2} \right) \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}} \rangle + \left(R_3(k, k') - \frac{F_5(k, k')}{2} \right) \langle \hat{\mathbf{k}}'\hat{\mathbf{k}}' \rangle, \\
v^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= 0, \quad h > 2, \\
\mathcal{J}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= 0, \quad h > 2.
\end{aligned} \tag{3.8}$$

其中

$$\begin{aligned}
R_{00}(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} 4\pi R_0^c(0, 0; k, k'), \\
R_0(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} 12\pi R_0^c(1, 1; k, k'), \\
R_1(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} \frac{4\pi}{25} R_2^c(1, 1; k, k'), \\
R_2(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} \frac{4\pi}{15} R_2^c(2, 0; k, k'), \\
R_3(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} \frac{4\pi}{15} R_2^c(0, 2; k, k'), \\
F_0(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} \frac{4\pi}{7} R_3^{ex}(0, 0; k, k'), \\
F_1(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} \frac{18\pi}{35} \left\{ R_2^{ex}(1, 1; k, k') + \frac{20}{27} R_4^{ex}(1, 1; k, k') \right\}, \\
F_2(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} \frac{18\pi}{35} \left\{ R_2^{ex}(1, 1; k, k') - \frac{5}{9} R_4^{ex}(1, 1; k, k') \right\}, \\
F_3(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} \frac{18\pi}{35} \left\{ R_2^{ex}(1, 1; k, k') + \frac{25}{81} R_4^{ex}(1, 1; k, k') \right\}, \\
F_4(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} \frac{2\pi}{63} R_3^{ex}(2, 0; k, k'), \\
F_5(k, k') &= \frac{Ne^2}{V} \frac{2\pi}{63} R_3^{ex}(0, 2; k, k');
\end{aligned} \tag{3.9}$$

并利用了球函数 $Y_h(\hat{\mathbf{k}})$ 和单位矢量 $\hat{\mathbf{k}}$ 所组成的不可约张量间的关系

$$Y_h(\hat{\mathbf{k}}) = \lambda_h \langle \hat{\mathbf{k}} \cdots \hat{\mathbf{k}} \rangle^h,$$

$$\lambda_h = \sqrt{\frac{2h+1}{4\pi}} (C_{h-1,0,10}^{h0} \cdot C_{h-2,0,10}^{h-1,0} \cdots C_{0010}^{10})^{-1}.$$

将 (3.8) 代入 (2.17) 式, 就得到 s - f 作用的哈密顿量¹⁾为

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_f} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} \left\{ \frac{(2-g_f)}{\sqrt{2}} F_2 \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle^1 \cdot \mathbf{J}_f + \right. \\ & + C_{1,2} d_2 \left[\left(1 - 2R_1 + \frac{F_3}{5} \right) \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle \cdot \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle + \left(R_2 - \frac{F_4}{2} \right) \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}} \rangle \cdot \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle + \right. \\ & + \left. \left(R_3 - \frac{F_5}{2} \right) \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle \cdot \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle \right] \Big\} - \sum_{j\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{2}{N} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_f} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} \times \\ & \times \left\{ (g_f - 1)(F_0 + 2F_1(\hat{\mathbf{k}}, \mathbf{k}')) \mathbf{s}_c \cdot \mathbf{J}_f + C_{2,2} e_{1,2} \left[-\frac{2}{5} F_3 \langle \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle \mathbf{s}_c \rangle^1 \cdot \mathbf{J}_f + \right. \right. \\ & + F_4 \langle \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}} \rangle \mathbf{s}_c \rangle^1 \cdot \mathbf{J}_f + F_5 \langle \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle \mathbf{s}_c \rangle^1 \cdot \mathbf{J}_f \Big] + \sqrt{2} C_{2,1} e_{2,1} F_2 \langle \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle^1 \mathbf{s}_c \rangle^2 \cdot \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle + \\ & + C_{2,2} e_{3,2} \left[-\frac{2}{5} F_3 \langle \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle \mathbf{s}_c \rangle^3 \cdot \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle + F_4 \langle \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}} \rangle \mathbf{s}_c \rangle^3 \cdot \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle + \right. \\ & + \left. \left. F_5 \langle \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle \mathbf{s}_c \rangle^3 \cdot \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

为简单起见, 系数 $F_2(k, k') \cdots$ 等都简写成 $F_2 \cdots$, (3.10) 式中除系数为 R_2, R_3, F_4, F_5 的项以外, 和文献[8]的结果相同, 系数为 F_0 的项即为 Gennes^[6] 所设想的哈密顿量. 按前述的理由, 系数 F_0 是 $(k_0 r_0)^0$ 级项, 其他的系数都是 $(k_0 r_0)^2$ 量级的项, 因而比 F_0 小得多.

四

上述 s - f 作用的数量级为 10^{-14} 尔格^[1], 而 s 电子的费米能 $\sim 10^{-12}$ 尔格; 因而比之于费米能 s - f 作用是一个小得多的微扰. 这样我们可以利用算符形式的微扰论^[10] 得到通过 s - f 作用而导致的 f 电子间的 f - f 作用有效角动量哈密顿量. 对于研究希土金属的磁的行为, 从这样的哈密顿量出发是很方便的.

为此取总哈密顿量为

$$\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H},$$

其中 $\mathcal{H}_0$ 为无 s - f 作用时 s 电子的哈密顿量, 它决定了 s 电子系统服从费米分布, $\mathcal{H}$ 即为上述 s - f 作用的哈密顿量 (2.17) [或在平面波近似时的 (3.8) 式], 它是作为微扰. 因而零级近似时, s 电子的状态是由费米分布所决定的状态, 即

$$\left. \begin{aligned} C_0 &= \prod_{\mathbf{k}\sigma} (a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger})^{n_{\mathbf{k}\sigma}} |0\rangle, \\ n_{\mathbf{k}\sigma} &= \theta_F(\mathbf{k}) = \begin{cases} 1 & |\mathbf{k}| < k_0, \\ 0 & |\mathbf{k}| > k_0, \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

k_0 为与费米能相应的动量, $|0\rangle$ 为真空态. 基态的能量为

1) 我们略去了与 J_f 无关的常数项.

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{k^2}{2m^*} n_{\mathbf{k}\sigma}^{(1)}.$$

为计算方便,将 s 电子的算符仍利用 (2.4'), 将 (2.17) 改写成

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{f, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_f} \sum_{h=1}^{2l} f_h \mathcal{F}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h (a_{\mathbf{k}+}^+ a_{\mathbf{k}'+} + a_{\mathbf{k}-}^+ a_{\mathbf{k}'-}) - \\ & - \sum_{f, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{2}{N} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_f} \sum_{h=1}^{2l+1} \sum_M (-1)^M \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle_{-M}^h \left\{ -A_1^{hM}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{a_{\mathbf{k}+}^+ a_{\mathbf{k}'-}}{\sqrt{2}} + \right. \\ & \left. + A_0^{hM}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1}{2} (a_{\mathbf{k}+}^+ a_{\mathbf{k}'+} - a_{\mathbf{k}-}^+ a_{\mathbf{k}'-}) + A_{-1}^{hM}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{a_{\mathbf{k}-}^+ a_{\mathbf{k}'+}}{\sqrt{2}} \right\}, \quad (4.2) \end{aligned}$$

其中

$$\left. \begin{aligned} A_1^{hM}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= g_{h-1} C_{h-1}^{h-M-111} \mathcal{J}_{-M-1}^{h-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + g'_{h+1} C_{h+1}^{h-M-111} \mathcal{J}_{-M-1}^{h+1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \\ A_0^{hM}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= g_{h-1} C_{h-1}^{h-M-100} \mathcal{J}_{-M}^{h-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + g'_{h+1} C_{h+1}^{h-M-100} \mathcal{J}_{-M}^{h+1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \\ A_{-1}^{hM}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= g_{h-1} C_{h-1}^{h-M+11-1} \mathcal{J}_{-M+1}^{h-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + g'_{h+1} C_{h+1}^{h-M+11-1} \mathcal{J}_{-M+1}^{h+1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'). \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

在二級近似中,有效哈密頓量为^[9]

$$\tilde{\mathcal{H}} = E_0 + P \mathcal{H} P + P(\mathcal{H} - P \mathcal{H} P) \frac{1}{E_0 - \mathcal{H}_0} (\mathcal{H} - P \mathcal{H} P) P, \quad (4.4)$$

其中 P 代表投影算符,它将 $\mathcal{H}_0$ 的本征函数 C 投影到 C_0 所组成的子空间,即 $PC = C_0$. 考虑到

$$\left. \begin{aligned} P(a_{\mathbf{k}+}^+ a_{\mathbf{k}'+} - a_{\mathbf{k}-}^+ a_{\mathbf{k}'-}) &= (a_{\mathbf{k}+}^+ a_{\mathbf{k}'+} - a_{\mathbf{k}-}^+ a_{\mathbf{k}'-})P = 0, \\ a_{\mathbf{k}\pm}^+ a_{\mathbf{k}'\pm} a_{\mathbf{k}_1\pm}^+ a_{\mathbf{k}'_1\pm} P &= \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_1) \theta_F(\mathbf{k}) (1 - \theta_F(\mathbf{k}')), \\ a_{\mathbf{k}\mp}^+ a_{\mathbf{k}'\mp} a_{\mathbf{k}_1\pm}^+ a_{\mathbf{k}'_1\pm} P &= \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}') \theta_F(\mathbf{k}) \theta_F(\mathbf{k}'), \\ a_{\mathbf{k}\pm}^+ a_{\mathbf{k}'\mp} a_{\mathbf{k}_1\pm}^+ a_{\mathbf{k}'_1\pm} P &= \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}') \theta_F(\mathbf{k}) (1 - \theta_F(\mathbf{k}')), \\ a_{\mathbf{k}\pm}^+ a_{\mathbf{k}'\mp} a_{\mathbf{k}_1\pm}^+ a_{\mathbf{k}'_1\mp} P &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

((4.5) 中 $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$, $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}'_1$), 则 (4.4) 式的头两项为与 f 电子无关的常数项, 不必考虑. 第三项中不为零的项在考虑了 (4.5) 以后可写成(略去常数项)

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} = & \frac{2}{N^2} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{f, f_1} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_{f_1})} \frac{\theta_F(\mathbf{k})(1 - \theta_F(\mathbf{k}'))}{\frac{1}{2m} (k^2 - k'^2)} \left(\sum_{h=1}^{2l} f_h \mathcal{F}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \right) \times \\ & \times \left(\sum_{h'=1}^{2l} f_{h'} \mathcal{F}^{h'}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \cdot \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \right) + \\ & + \frac{2}{N^2} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{f, f_1} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_{f_1})} \frac{\theta_F(\mathbf{k})(1 - \theta_F(\mathbf{k}'))}{\frac{1}{2m} (k^2 - k'^2)} \times \\ & \times \sum_{hh'} \sum_{MM'} (-1)^{M+M'} \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle_M^h \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle_{M'}^{h'} \times \\ & \times \{ -A_1^{hM}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') A_{-1}^{h'M'}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) + A_0^{hM}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') A_0^{h'M'}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) - \\ & - A_{-1}^{hM}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') A_1^{h'M'}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \}, \end{aligned}$$

1) 本文中取 $\hbar = 1$.

其中 $\sum'_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ 表示求和中 $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$. 将 (4.3) 式代入, 经过重新组合, 得

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{2}{N^2} \sum'_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{f f_1} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_{ff_1}} \frac{\theta_F(k)(1 - \theta_F(k'))}{\frac{1}{2m}(k^2 - k'^2)} \left\{ \left(\sum_{h=1}^{2l} f_h \mathcal{F}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \right) \times \right. \\ & \times \left(\sum_{h'=1}^{2l} f_{h'} \mathcal{F}^{h'}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \cdot \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \right) + \\ & + \sum_{hh'} (-1)^{h+h'} \frac{\sqrt{(2h+1)(2h'+1)}}{3} \times \\ & \times [g_{h-1} g_{h'-1} \langle \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \mathcal{F}^{h-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle^1 \cdot \langle \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \mathcal{F}^{h'-1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \rangle^1 + \\ & + g_{h-1} g'_{h'+1} \langle \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \mathcal{F}^{h-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle^1 \cdot \langle \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \mathcal{F}^{h'+1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \rangle^1 + \\ & + g'_{h+1} g_{h'-1} \langle \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \mathcal{F}^{h+1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle^1 \cdot \langle \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \mathcal{F}^{h'-1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \rangle^1 + \\ & \left. + g'_{h+1} g'_{h'+1} \langle \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \mathcal{F}^{h+1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle^1 \cdot \langle \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \mathcal{F}^{h'+1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \rangle^1 \right\}. \quad (4.6) \end{aligned}$$

将 (4.6) 式中出现的不可约张量及不可约张量算符重新组合, 经过整理得

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{2}{N^2} \sum'_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{f f_1} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_{ff_1}} \frac{\theta_F(k)(1 - \theta_F(k'))}{\frac{1}{2m}(k^2 - k'^2)} \left(\sum_{h, h'=1}^{2l} f_h f_{h'} \sum_{\mu} (-1)^{h+h'+\mu} \times \right. \\ & \times \langle \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \rangle^{\mu} \cdot \langle \mathcal{F}^h(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathcal{F}^{h'}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \rangle^{\mu} - \\ & - \sum_{h, h'=1}^{2l+1} \sqrt{(2h+1)(2h'+1)} \sum_{\mu} \left[g_{h-1} g_{h'-1} \begin{Bmatrix} h & h-1 & 1 \\ h'-1 & h' & \mu \end{Bmatrix} \times \right. \\ & \times \langle \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \rangle^{\mu} \cdot \langle \mathcal{F}^{h-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathcal{F}^{h'-1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \rangle^{\mu} + \\ & + g_{h-1} g'_{h'+1} \begin{Bmatrix} h & h-1 & 1 \\ h'+1 & h' & \mu \end{Bmatrix} \langle \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \rangle^{\mu} \\ & \cdot \langle \mathcal{F}^{h-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathcal{F}^{h'+1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \rangle^{\mu} + \\ & + g'_{h+1} g_{h'-1} \begin{Bmatrix} h & h+1 & 1 \\ h'-1 & h' & \mu \end{Bmatrix} \langle \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \rangle^{\mu} \\ & \cdot \langle \mathcal{F}^{h+1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathcal{F}^{h'-1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \rangle^{\mu} + \\ & + g'_{h+1} g'_{h'+1} \begin{Bmatrix} h & h+1 & 1 \\ h'+1 & h' & \mu \end{Bmatrix} \langle \langle \mathbf{J}_f \cdots \mathbf{J}_f \rangle^h \langle \mathbf{J}_{f_1} \cdots \mathbf{J}_{f_1} \rangle^{h'} \rangle^{\mu} \\ & \left. \cdot \langle \mathcal{F}^{h+1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathcal{F}^{h'+1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \rangle^{\mu} \right] \right). \quad (4.7) \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{r}_{ff_1} = \mathbf{r}_f - \mathbf{r}_{f_1}$ 为 $\mathbf{f}$ 与 $\mathbf{f}_1$ 格点间位矢差, 而 $\begin{Bmatrix} h & h-1 & 1 \\ h'-1 & h' & \mu \end{Bmatrix}$ 等仍为 $6j$ 符号^[9]. 将 $\mathcal{F}^h, \mathcal{F}^h$ 的表达式 (2.11), (2.11'), (2.16) 式代入, 完成对 $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ 的求和, 即得到 f 电子间的 f - f 有效相互作用的哈密顿量.

对于平面波近似 $\mathcal{F}^h, \mathcal{F}^h$ 的形式如 (3.3), (3.7) 所示, 和上节中一样, 我们只考虑到 $(k_0 r_0)^2$ 量级的项时, 将 (3.8) 代入一般形式 (4.7) 中, 得到

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & \frac{2}{N^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}' \sum_{\mathbf{ff}_1} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_{ff_1}} \frac{\theta_F(k)(1-\theta_F(k'))}{\frac{1}{2m}(k^2-k'^2)} \left\{ [(g_J-1)^2 F_0(k, k') F_0(k', k) - \right. \\
& - 4\sqrt{3}(g_J-1)^2 F_0(k, k') F_1(k, k') \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle^0] \mathbf{J}_f \cdot \mathbf{J}_{f_1} - 2\sqrt{\frac{3}{5}}(g_J-1) F_0(k, k') \times \\
& \times \left[-\frac{2}{5} C_{2,2} e_{1,2} F_3(k, k') \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle + C_{2,2} e_{1,2} F_4(k, k') \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle + \right. \\
& + C_{2,2} e_{1,2} F_5(k, k') \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle] \cdot \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_{f_1} \rangle - 2\sqrt{\frac{7}{5}}(g_J-1) F_0(k, k') \times \\
& \times \left[-\frac{2}{5} C_{2,2} e_{3,2} F_3(k, k') \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle + C_{2,2} e_{3,2} F_4(k, k') \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle + \right. \\
& \left. \left. + C_{2,2} e_{3,2} F_5(k, k') \langle \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}' \rangle \right] \cdot \langle \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \mathbf{J}_{f_1} \mathbf{J}_{f_1} \rangle^2 \rangle \right\}. \quad (4.8)
\end{aligned}$$

将对 $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ 的求和改成积分。在已有的工作^[1,5]中, 对于这方面的处理都引用了 $F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rightarrow F(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) \rightarrow F(k_0)$ 的近似¹⁾。其确切意义是含混的。此外例如从他们的结果中在 $\mathbf{r}_{ff_1} = 0$ 的点将得到发散, 而这一点他们是难以解释的。为此我们在本文中作较详细的讨论, 以明确近似的实质。

对于 (4.8) 中典型的项的形式(在对 $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ 的求和改成积分后)为

$$\begin{aligned}
& \frac{V^2}{(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \theta_F(k)(1-\theta_F(k')) R^{ex}(q_1, q'_1; k, k') R^{ex}(q_2, q'_2; k, k') \times \\
& \times \frac{e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_{ff_1}}}{k^2-k'^2} \langle Y_q(\hat{\mathbf{k}}) Y_{q'}(\hat{\mathbf{k}}') \rangle_M^h.
\end{aligned}$$

在 $\mathbf{r}_{ff_1} = 0$ 的时候, 上面的积分要求 $q = q' = 0$ 时才不为零, 这时在哈密顿量 (4.8) 中得到的是一与 $\mathbf{J}_f$ 无关的常数项 [因为 $\langle J_f^2 \rangle \equiv J(J+1)$], 因而在今后只需要考虑 $\mathcal{H}$ 中 $\mathbf{r}_{ff_1} \neq 0$ 的情形。利用 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 的展式 (3.1) 很容易得到上述积分为

$$\begin{aligned}
& \frac{V^2}{4\pi^4} \int_0^{k_0} \int_0^\infty R^{ex}(q_1, q'_1; k, k') R^{ex}(q_2, q'_2; k, k') \frac{j_q(kr_{ff_1}) j_{q'}(k'r_{ff_1})}{k^2-k'^2} k^2 k'^2 dk dk' \times \\
& \times (-i)^{q'} (i)^q \sqrt{\frac{(2q+1)(2q'+1)}{4\pi(2h+1)}} C_{q_0 q'_0}^{h_0} \lambda_h \langle \hat{\mathbf{r}}_{ff_1} \cdots \hat{\mathbf{r}}_{ff_1} \rangle_M^h. \quad (4.9)
\end{aligned}$$

(4.9) 中出现的积分将在附录 III 中详细讨论, 这里只引用结果。

$$\begin{aligned}
& \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}' e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_{ff_1}} \frac{\theta_F(k)(1-\theta_F(k'))}{k^2-k'^2} R^{ex}(q_1, q'_1; k, k') R^{ex}(q_2, q'_2; k, k') \times \\
& \times \langle \langle \hat{\mathbf{k}} \cdots \hat{\mathbf{k}} \rangle^q \langle \hat{\mathbf{k}}' \cdots \hat{\mathbf{k}}' \rangle^{q'} \rangle_M^h = \frac{V^2}{4\pi^3} k_0^3 (-1)^{\frac{q-q'}{2}} \sqrt{\frac{(2q+1)(2q'+1)}{4\pi(2h+1)}} C_{q_0 q'_0}^{h_0} \times \\
& \times R^{ex}(q_1, q'_1; k_0 k_0) R^{ex}(q_2, q'_2; k_0 k_0) \frac{\lambda_h}{\lambda_q \lambda_{q'}} \phi_{q, q'}^{(q_1+q_2+q'_1+q'_2)}(2k_0 r_{ff_1}) \frac{\langle \mathbf{r}_{ff_1} \cdots \mathbf{r}_{ff_1} \rangle_M^h}{r_{ff_1}^h}, \quad (4.10)
\end{aligned}$$

其中

$$\phi_{q, q'}^{(q_1+q_2+q'_1+q'_2)}(x) = \frac{1}{x^{4+q_1+q_2+q'_1+q'_2}} \int_0^x j_q\left(\frac{t}{2}\right) n_{q'}\left(\frac{t}{2}\right) \frac{t}{2}^{3+q_1+q_2+q'_1+q'_2} dt. \quad (4.11)$$

1) 在文献 [1, 5] 等工作中只有相当于这里 $F_0^2(k, k')$ 的项。

$n_q(\frac{t}{2})$ 为第二类球面 Bessel 函数

$$\left. \begin{aligned} \phi_{00}^{(0)}(x) &= \frac{1}{x^4} (x \cos x - \sin x) \equiv \xi_1(x), \\ \phi_{11}^{(2)}(x) &= \frac{1}{x^6} \{ (14x - x^3) \cos x + (5x^2 - 14) \sin x \} \equiv \xi_2(x), \\ \phi_{20}^{(2)}(x) &= \xi_3(x) + \frac{2}{x^3}, \\ \phi_{02}^{(2)}(x) &= \xi_3(x) - \frac{2}{x^3}, \\ \xi_3(x) &\equiv \frac{1}{x^6} \{ (30x - x^3) \cos x + (9x^2 - 30) \sin x \}. \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

对于 $\langle \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle \mathbf{J}_{f_1} \rangle^2$ 经过重新组合(需要留心算符的不对易性), 得

$$\begin{aligned} \langle \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle \mathbf{J}_{f_1} \rangle^2 &= -\sqrt{\frac{5}{7}} \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle (\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{J}_{f_1}) + \\ &+ \left\{ \frac{J(J+1)}{3\sqrt{7}} + \frac{(2J+3)(2J-1)}{12\sqrt{35}} - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{7}} \right\} \langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_{f_1} \rangle \end{aligned} \quad (4.13)$$

以及

$$\left. \begin{aligned} \frac{\langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_{f_1} \rangle \cdot \langle \mathbf{r}_{ff_1} \mathbf{r}_{ff_1} \rangle}{r_{ff_1}^2} &= -\frac{1}{9} \left\{ \mathbf{J}_f \cdot \mathbf{J}_{f_1} - \frac{3(\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{r}_{ff_1})(\mathbf{J}_{f_1} \cdot \mathbf{r}_{ff_1})}{r_{ff_1}^2} \right\}, \\ \frac{\langle \mathbf{J}_f \mathbf{J}_f \rangle \cdot \langle \mathbf{r}_{ff_1} \mathbf{r}_{ff_1} \rangle (\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{J}_{f_1})}{r_{ff_1}^2} &= -\frac{1}{9} \left\{ J(J+1) - \frac{3(\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{r}_{ff_1})^2}{r_{ff_1}^2} \right\} (\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{J}_{f_1}). \end{aligned} \right\} \quad (4.13')$$

将 (4.11), (4.12), (4.13), (4.13') 诸式代入 (4.8) 式中, 经过整理后可得

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= - \sum_{f_1}' A_0(r_{ff_1}) \mathbf{J}_f \cdot \mathbf{J}_{f_1} + \\ &+ \sum_{f_1}' A_1(r_{ff_1}) \left\{ \mathbf{J}_f \cdot \mathbf{J}_{f_1} - \frac{3(\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{r}_{ff_1})(\mathbf{J}_{f_1} \cdot \mathbf{r}_{ff_1})}{r_{ff_1}^2} \right\} - \\ &- \sum_{f_1}' A_2(r_{ff_1}) \frac{(\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{r}_{ff_1})(\mathbf{J}_{f_1} \cdot \mathbf{r}_{ff_1})(\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{J}_{f_1})}{r_{ff_1}^2}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} A_0(r_{ff_1}) &= -\frac{9}{2} \frac{\pi}{E_f} \left(\frac{N_s}{N} \right)^2 (g_J - 1)^2 F_0^2(k_0) \left\{ \xi_1(2k_0 r_{ff_1}) + \frac{4F_1(k_0)}{F_0(k_0)} \xi_2(2k_0 r_{ff_1}) \right\} - \\ &- 2 \frac{\pi}{E_f} \left(\frac{N_s}{N} \right)^2 C_{2,2} e_{3,2} (g_J - 1)^2 J(J+1) F_0^2(k_0) \times \\ &\times \left\{ \frac{F_3(k_0)}{5(g_J - 1)F_0(k_0)} \xi_2(2k_0 r_{ff_1}) + \frac{F_4(k_0)}{(g_J - 1)F_0(k_0)} \xi_3(2k_0 r_{ff_1}) \right\}, \\ A_1(r_{ff_1}) &= -2 \frac{\pi}{E_f} \left(\frac{N_s}{N} \right)^2 C_{2,2} (g_J - 1)^2 F_0^2(k_0) \left\{ \sqrt{\frac{3}{5}} e_{1,2} + \sqrt{\frac{7}{5}} e_{3,2} \left[\frac{J(J+1)}{3\sqrt{7}} + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{(2J+3)(2J+1)}{12\sqrt{35}} - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{7}} \right] \right\} \left\{ \frac{F_3(k_0)}{5(g_J - 1)F_0(k_0)} \xi_2(2k_0 r_{ff_1}) + \right. \end{aligned} \right\} \quad (4.15)$$

$$A_2(r_{ff_1}) = 6 \frac{\pi}{E_f} \left(\frac{N_s}{N} \right)^2 C_{2,2} c_{3,2} (g_J - 1)^2 F_0^2(k_0) \left\{ \frac{F_3(k_0)}{5(g_J - 1)F_0(k_0)} \xi_2(2k_0 r_{ff_1}) + \frac{F_4(k_0)}{(g_J - 1)F_0(k_0)} \xi_3(2k_0 r_{ff_1}) \right\},$$

都是 r_{ff_1} 的衰减振荡函数, E_f 为费米能, $F_0(k_0)$, $F_1(k_0)$, $F_3(k_0)$, $F_4(k_0)$ 为 (3.9) 式中 k , k' 用 k_0 代时的数值. (4.14) 式的第一项 A_0 中含 $\xi_1(2k_0 r_{ff_1})$ 的部分相当于最强的作用, 这也就是 Gennes^[6] 所讨论的项, 当无轨道矩时, $J \rightarrow s$, $g_J - 1 = 1$, 这一项即退化为通常所讨论的形式^[1,5]. (4.14) 式中其他的项与第一项相比皆约小一 $(k_0 r_0)^2$ 的数量级. 按对于希土金属 $k_0 r_0 \sim 0.5$, 因而要约小到二个数量级. 它们的出现是由于轨道矩参与了 s - f 电子的相互作用. 第二项形式为熟知的偶极矩作用的形式, 因而可视为产生所谓赝偶极矩作用的机构之一. 最后一项看来是由更高级的多极矩作用来的.

五

对于重希土金属, 在低温下大都是铁磁性相, 根据所得哈密顿量 (4.14), 我们可以求得磁晶各向异性性能. 为简单起见, 我们将它看成是简单的六角结构的晶体. 设磁矩(从而 $\mathbf{J}$ 的量子化轴方向)对晶轴为 z 轴的坐标系中, 在 $\alpha \equiv (\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3)$ 方向. $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 为其方向余弦. 将算符作下列变换:

$$\left. \begin{aligned} J_f^z &= \alpha_1 J_f'^z + \frac{1}{2} \Omega_x J_f'^+ + \frac{1}{2} \Omega_x^* J_f'^-, \\ J_f^y &= \alpha_2 J_f'^z + \frac{1}{2} \Omega_y J_f'^+ + \frac{1}{2} \Omega_y^* J_f'^-, \\ J_f^x &= \alpha_3 J_f'^z + \frac{1}{2} \Omega_z J_f'^+ + \frac{1}{2} \Omega_z^* J_f'^-, \end{aligned} \right\} \quad (5.1)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \Omega_x &= \frac{\alpha_1 \alpha_3 + i \alpha_2}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}}, \\ \Omega_y &= \frac{\alpha_2 \alpha_3 - i \alpha_1}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}}, \\ \Omega_z &= \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}. \end{aligned} \right\} \quad (5.2)$$

在 J' 坐标系中, z' 轴为量子化轴方向, 由于在低温下, 表征自旋偏离的激发很小, 我们可以应用 Holstein-Primakoff 变换:

$$\left. \begin{aligned} J_f'^+ &\simeq \sqrt{2J} b_f, \\ J_f'^- &\simeq \sqrt{2J} b_f^\dagger, \\ J_f'^z &\simeq J - b_f^\dagger b_f. \end{aligned} \right\} \quad (5.3)$$

变换后的哈密顿量在略去高次项后得

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = & G_0 + \sum_f G_1(f) b_f^\dagger b_f + \sum_{ff_1} G_2(f, f_1) b_f^\dagger b_{f_1} + \\ & + \sum_f G_3(f) (b_f b_f + b_f^\dagger b_f^\dagger) + \sum_{ff_1} \{G_4(f, f_1) b_f b_{f_1} + G_4^*(f, f_1) b_f^\dagger b_{f_1}^\dagger\}. \quad (5.4)\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}G_0 = & -N \sum_{\mathbf{R}} \left\{ \left[A_0(R) - \frac{1}{3} A_1(R) + \frac{A_1(R)}{R^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{R})^2 \right] J^2 + \right. \\ & \left. + \frac{A_2(R)}{R^2} \left[(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{R})^2 J^4 + \frac{(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{R})(\boldsymbol{\alpha}^* \cdot \mathbf{R})}{2} J^3 \right] \right\}, \\ G_1(f) = & J \sum_{\mathbf{R}} \left\{ 2A_0(R) - \frac{2}{3} A_1(R) + \frac{2A_1(R)}{R^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{R})^2 + \frac{4A_2(R)}{R^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{R})^2 - \right. \\ & \left. - J^2 \frac{A_2(R)}{R^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{R})(\boldsymbol{\alpha}^* \cdot \mathbf{R}) \right\}, \\ G_2(f, f_1) = & -2J \left\{ A_0(r_{ff_1}) + \frac{1}{2} \frac{A_1(r_{ff_1})}{r_{ff_1}^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}_{ff_1})(\boldsymbol{\alpha}^* \cdot \mathbf{r}_{ff_1}) + \frac{J^2 A_2(r_{ff_1})}{r_{ff_1}^2} \right\}, \\ G_3(f) = & -\frac{J^3}{2} \sum_{\mathbf{R}} \frac{A_2(R)}{R^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{R})^2, \\ G_4(f, f_1) = & -\frac{J}{2} \frac{A_1(r_{ff_1})}{r_{ff_1}^2} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}_{ff_1})^2, \\ G_4^*(f, f_1) = & -\frac{J}{2} \frac{A_1(r_{ff_1})}{r_{ff_1}^2} (\boldsymbol{\alpha}^* \cdot \mathbf{r}_{ff_1})^2. \quad (5.5)\end{aligned}$$

作格林 (Green) 函数^[12]

$$\Gamma_{ff'}^{(1)} = \langle \langle b_f | b_{f'}^\dagger \rangle \rangle, \quad \Gamma_{ff'}^{(2)} = \langle \langle b_f^\dagger | b_{f'}^\dagger \rangle \rangle,$$

按通常方法^[12], 可求得

$$\begin{aligned}\langle b_f^\dagger b_{f'} \rangle = & \frac{1}{2N} \sum_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ff_1}} \left(\frac{u_k}{E_k} \coth \frac{E_k}{2\Theta} - 1 \right), \\ \langle b_f^\dagger b_{f'}^\dagger \rangle = & -\frac{1}{2N} \sum_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ff_1}} \frac{v_k}{E_k} \coth \frac{E_k}{2\Theta}, \\ \langle b_f b_{f'} \rangle = & -\frac{1}{2N} \sum_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ff_1}} \frac{v_k^*}{E_k} \coth \frac{E_k}{2\Theta}, \\ \langle b_f^\dagger b_f \rangle = \langle n_f \rangle = & \frac{1}{2N} \sum_k \left(\frac{u_k}{E_k} \coth \frac{E_k}{2\Theta} - 1 \right), \quad (5.6)\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}u_k = & \sum_f G_1(f) + \sum_{f'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ff'}} G_2(ff'), \\ v_k = & 2 \sum_{f'} \{G_3(f) + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ff'}} G_4(f, f')\}, \\ E_k = & \{u_k^2 - v_k v_k^*\}^{1/2}. \quad (5.7)\end{aligned}$$

而 Θ 代表以能量为单位的温度, 考虑到 A_0 比 A_1, A_2 大得多, 在能谱 E_k 中我们近似可略去 A_1, A_2 的项, 这时

$$\left. \begin{aligned} E_k &\simeq \mu_k \simeq 2JN \sum_{\mathbf{R}} A_0(R)(1 - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}), \\ \nu_k &\simeq 0, \end{aligned} \right\} \quad (5.8)$$

自由能密度

$$\phi = -\frac{1}{V} \Theta \ln \text{Sp}(e^{-\mathcal{H}/\Theta}) = F_0 + K_1 Q_3^2 + \dots$$

因而第一个各向异性常数 K_1 为

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \phi}{\partial Q_3^2} \right)_{Q_3=0} = \frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_3^2} \right\rangle_{Q_3=0} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \frac{\partial G_0}{\partial Q_3^2} + \sum_f \frac{\partial G_1(f)}{\partial Q_3^2} \langle n_f \rangle + \sum_{f_1} \frac{\partial G_2(f, f_1)}{\partial Q_3^2} \langle b_f^\dagger b_{f_1} \rangle \right\}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

在低温只激发 k 很小的自旋波, E_k 对 k 展开并只保留到 k^2 项. 将 G_0, G_1, G_2 的表达式 (5.5) 代入 (5.9), 考虑到晶体的单轴对称性, 经过标准的计算方法, 可得到

$$K_1(\Theta) = K_1^0 + K_1' \Theta^{3/2} + K_1'' \Theta^{5/2}, \quad (5.10)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} K_1^0 &= J^2 \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{R}} \left\{ A_1(R) + J^2 A_2(R) - \frac{J}{2} A_2(R) \right\} \frac{R_z^2 - R_x^2}{R^2}, \\ K_1' &= \frac{\sqrt{\pi}}{(4\pi)^2} \frac{\zeta(3/2)}{I_1 \sqrt{I_2}} J \sum_{\mathbf{R}} \{ 3A_1(R) + (4 - J^2) A_2(R) \} \frac{R_z^2 - R_x^2}{R^2}, \\ K_1'' &= \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{(4\pi)^2} \frac{\zeta(5/2)}{I_1 \sqrt{I_2}} \left\{ \frac{J}{I_1} \sum_{\mathbf{R}} (A_1(R) - 2J^2 A_2(R)) \frac{2R_x^2 R_z^2 - R_x^4 - R_x^2 R_y^2}{R^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{J}{I_2} \sum_{\mathbf{R}} (A_1(R) - 2J^2 A_2(R)) \frac{R_x^4 - R_x^2 R_z^2}{R^2} \right\}, \\ I_1 &= JN \sum_{\mathbf{R}} A_0(R) R_x^2, \\ I_2 &= JN \sum_{\mathbf{R}} A_0(R) R_z^2. \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

其中 $\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}$ 为 Riemann ζ -函数. 得到的结果, 形式上和 $\Pi_{\text{an}}^{[13]}$ 的相同. 要进一步估计 K_1^0, K_1', K_1'' 的数值, 必须具体对与希土离子 $4f$ 电子的波函数的径向部分有关的积分 $R_3^{xx}(0, 0; k_0, k_0), R_2^{xx}(1, 1; k_0, k_0), \dots$ 等进行数值计算. 由于还没有这方面的资料, 同时对希土金属的磁晶各向异性目前尚无可靠测量, 我们就不作进一步的讨论; 不过据所得结果看来, 它们的各向异性可能是很大的, 并且对不同的希土金属, 其差别可以很大.

六

前面几节叙述了对希土金属根据 $s-f$ 作用模型进行计算得到的结果, 这些结果进一步反映了希土金属的个性; 这是因为得到的哈密顿量中包含了与希土离子的量子数 L, S, J 有关的因子 $g_J, c_{2,2}, c_{3,2}, \dots$ 等系数, 同时也说明了希土金属中赝偶极矩作用的来源的一个机理. 虽然它们是属于高级的效应, 但在有关的实验事实中可以期望得到反映. 除

了本文中所讨论的磁晶各向异性及 Kondo 对反常霍耳效应的解释外^[8],可能有助于解释下面一些实验事实. 1, 对 Gd 及其以后的重希土金属的居里点的理论值与实验值之间可能得到比 Gennes^[6] 的结果符合得更好; 2, 希土金属中各向同性的交换作用, 随距离的增加的振荡性质被认为是希土金属出现复杂的自旋位形的重要原因^[4], 但在不同的希土金属, 自旋位形还是有多多种多样的形式, 利用本文所得的结果, 可能对此给予部分的解释. 这些方面将在以后专门讨论.

附 录 I

由算符 $p_{mm'}(i)$ 的定义 (2.5) 式知, 在 $\psi_{lm}(i)$ (l 固定, $m = l, l-1, \dots, -l$) 所张的波函数空间里, 任意一个算符 $\mathbf{A}$ 有

$$\mathbf{A} = \sum_{mm'} \langle m | \mathbf{A} | m' \rangle p_{mm'}. \quad (\text{I.1})$$

因为

$$\begin{aligned} \langle m_1 | \mathbf{A} | m'_1 \rangle &= \sum_{mm'} \langle m | \mathbf{A} | m' \rangle \langle m_1 | p_{mm'} | m'_1 \rangle = \\ &= \sum_{mm'} \langle m | \mathbf{A} | m' \rangle \delta_{m_1 m} \delta_{m'_1 m'} = \langle m_1 | \mathbf{A} | m'_1 \rangle. \end{aligned}$$

因而不可约张量算符 $\langle l_i \cdots l_i \rangle^h$ 按 (I.1) 可表达成

$$\begin{aligned} \langle l_i \cdots l_i \rangle_M^h &= \sum_{mm'} \langle lm | \langle l_i \cdots l_i \rangle_M^h | lm' \rangle p_{mm'} = \\ &= \sum_{mm'} (-1)^{l-m'} \frac{\langle l || \langle l_i \cdots l_i \rangle^h || l \rangle}{\sqrt{2h+1}} C_{lm-l-m'}^{hM} p_{mm'}, \end{aligned}$$

亦即

$$\sum_{mm'} (-1)^{-m'} C_{lm-l-m'}^{hM} p_{mm'} = \frac{\sqrt{2h+1}}{\langle l || \langle l_i \cdots l_i \rangle^h || l \rangle} \langle l_i \cdots l_i \rangle_M^h. \quad (\text{I.2})$$

两边乘以 $C_{lm_1 l-m_1'}^{hM}$, 对所有可能的 h, M 相加, 考虑到 Wigner 系数 $C_{lm-l-m'}^{hM}$ 的正交性, 则得到

$$\begin{aligned} \sum_{mm'} (-1)^{-m'} \sum_{hM} C_{lm_1 l-m_1'}^{hM} C_{lm-l-m'}^{hM} p_{mm'} &= (-1)^{m_1'} p_{m_1 m_1'} = \\ &= \sum_{hM} \frac{\sqrt{(2h+1)} C_{lm_1 l-m_1'}^{hM}}{\langle l || \langle l_i \cdots l_i \rangle^h || l \rangle} \langle l_i \cdots l_i \rangle^h, \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

即为 (2.7) 式. 由 Wigner 系数的性质知 $0 \leq h \leq 2l$.

附 录 II

按 Wigner-Eckart 定律^[9], 因为

$$\begin{aligned} \langle JM_1 | T_M^h | JM_1' \rangle &= \frac{(-1)^{J-M_1'}}{\sqrt{2h+1}} C_{JM_1 J-M_1'}^{hM} \langle J || \mathbf{T}^h || J \rangle, \\ \langle JM_1 | Q_M^h | JM_1' \rangle &= \frac{(-1)^{J-M_1'}}{\sqrt{2h+1}} C_{JM_1 J-M_1'}^{hM} \langle J || \mathbf{Q}^h || J \rangle, \end{aligned}$$

所以任何两个作用于同一空间的 h 阶不可约张量算符 T^h, Q^h 之间的关系可以写成

$$T_M^h = \frac{\langle J \| T^h \| J \rangle}{\langle J \| Q^h \| J \rangle} Q_M^h. \quad (\text{II.1})$$

利用 (II.1) 可以求出所有的系数 $e_{h,h'}$. 例如对 $e_{3,2}$, 我们有

$$\begin{aligned} e_{3,2} &= \frac{\langle J \| \langle \mathbf{L} \mathbf{L} \mathbf{S} \rangle \| J \rangle}{\langle J \| \langle \mathbf{J} \mathbf{J} \mathbf{J} \rangle \| J \rangle} = \frac{(2J+1) \langle L \| \langle \mathbf{L} \mathbf{L} \rangle \| L \rangle \langle S \| \mathbf{S} \| S \rangle}{(-1)^{3+2J} \left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 3 \\ J & J & J \end{matrix} \right\} \langle J \| \langle \mathbf{J} \mathbf{J} \rangle \| J \rangle \langle J \| \langle \mathbf{J} \rangle \| J \rangle} \left\{ \begin{matrix} L & L & 2 \\ S & S & 1 \\ J & J & 3 \end{matrix} \right\} = \\ &= - \frac{\sqrt{L(L+1)(2L+1)S(S+1)(2S+1)}}{J(J+1)\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \frac{\left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ L & L & L \end{matrix} \right\}}{\left\{ \begin{matrix} 2 & 1 & 3 \\ J & J & J \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ J & J & J \end{matrix} \right\}} \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ L & S & J \\ 2 & 1 & 3 \end{matrix} \right\} = \\ &= 5 \frac{J(J+1)(g_J-1)(2-g_J)[2J(J+1)(2-g_J)-1]}{(J-1)(J+2)(2J-1)(2J+3)} + \\ &+ \frac{(2-g_J)[L(L+1)+S(S+1)-J(J+1)]}{2(J-1)(J+2)} - \\ &- \frac{L(L+1)(2J^2+2J+1)(g_J-1)}{(J-1)(J+2)(2J-1)(2J+3)}. \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

式中 $\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \end{matrix} \right\}$, $\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ a'' & b'' & c'' \end{matrix} \right\}$ 分别为 $6j$ 及 $9j$ 符号; 在计算中所遇到的 $6j$ 符号可用文献

[9] 的表 4 内的公式或 (6.3.1) 式求得; 所遇到的 $9j$ 符号可用文献 [9] 中的 (6.4.8) 或 (6.4.14) 式化为 $6j$ 符号而求出. 不可约张量算符的约化矩阵元的化简利用了文献 [9] 的 § 7.1 中的公式.

其他系数的计算可类推, 这里不再一一推导, 只将本文中用到的几个系数的表达式列在下面:

$$\langle L \rangle = (2 - g_J) \langle J \rangle, \quad (\text{II.3})$$

$$\langle S \rangle = (g_J - 1) \langle J \rangle, \quad (\text{II.4})$$

$$e_{h,h} \equiv 0. \quad (\text{II.5})$$

因其中含 $9j$ 符号 $\left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ L & S & J \\ h & 1 & h \end{matrix} \right\} \equiv 0$,

$$d_2 = \frac{3(2 - g_J)[2J(J+1)(2 - g_J) - 1] - 2L(L+1)}{(2J-1)(2J+3)}, \quad (\text{II.6})$$

$$\begin{aligned} e_{1,2} &= \sqrt{\frac{3}{5}} \left\{ \frac{1}{3} L(L+1)(g_J-1) - (2 - g_J) \times \right. \\ &\quad \left. \times \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

$$\begin{aligned} e_{2,1} &= \frac{(2J-1)(2J+3)}{[3 - 4J(J+1)]^2} \{ 6J(J+1)(2 - g_J)(g_J-1) + L(L+1) + \\ &+ S(S+1) - J(J+1) \}. \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

附 录 III

在 (4.9) 式中出现的积分为下列形式：

$$\begin{aligned} & \int_0^{k_0} \int_0^\infty R^{ex}(q_1, q'_1; k, k') R(q_2, q'_2; k, k') \frac{j_q(kr_{f1})j_{q'}(k'r_{f1})}{k^2 - k'^2} k^2 k'^2 dk dk' = \\ & = \int_0^{k_0} \int_0^\infty j_{q_1}(kr_1)j_{q_2}(kr'_1)j_q(kr_{f1})k^2 \Psi(r_1, r_2) \Psi(r'_1, r'_2) \times \\ & \quad \times \left(\int_0^\infty j_{q'}(k'r_{f1})j_{q'_1}(k'r_2)j_{q'_2}(k'r'_2) \frac{k'^2}{k^2 - k'^2} dk' \right) dr_1 dr'_1 dr_2 dr'_2 dk, \quad (\text{III.1}) \end{aligned}$$

其中 $\Psi(r_1, r_2)$ 为 R^{ex} 中出现的与 k, k' 无关的 r_1, r_2 的函数部分, 其中包含了 f 电子轨道波函数的径向部分, 因此 $\Psi(r_1, r_2)$ 有贡献的只是 r_0 (f 电子的轨道半径) 范围以内的 r_1, r_2 . 对于希土金属, 即使是最近邻离子, 亦有 $r_{f1} > 2r_0 \sim 2r_{1,2}$ (指有贡献的 $r_{1,2}$ 而言). 在本文中所遇到的情形中, $q'_1 + q'_2 + q' = \text{偶数}$, 由球面 Bessel 函数的性质

$$j_q(x) = \begin{cases} \text{奇函数, } q = \text{奇数,} \\ \text{偶函数, } q = \text{偶数} \end{cases}$$

知, $j_{q'}(k'r_{f1})j_{q'_1}(k'r_2)j_{q'_2}(k'r'_2) \frac{k'^2}{k^2 - k'^2}$ 对 k' 是偶函数, 因而 (III.1) 中对 k' 的积分可改成

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty j_{q'}(k'r_{f1})j_{q'_1}(k'r_2)j_{q'_2}(k'r'_2) \frac{k'^2}{k^2 - k'^2} dk' = \\ & = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty j_{q'}(k'r_{f1})j_{q'_1}(k'r_2)j_{q'_2}(k'r'_2) \frac{k'^2}{k^2 - k'^2} dk' = \\ & = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty h_{q'}(k'r_{f1})j_{q'_1}(k'r_2)j_{q'_2}(k'r'_2) \frac{k'^2}{k^2 - k'^2} dk', \end{aligned}$$

其中 $h_q(x) = j_q(x) + in_q(x) \simeq \frac{1}{x} i^{-q-1} e^{is[15]}$, $n_q(x)$ 为第二类球面 Bessel 函数对 x 的奇

偶性质恰与 $j_q(x)$ 相反(在上面改写过程中利用了这一点). 而 $j_q(x)$ 的渐近表达式为

$$j_q(x) \simeq \frac{x^q}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2q+1)} \simeq \frac{1}{x} \cos \left[x - \frac{1}{2} \pi(q+1) \right],$$

因此在 $r_{f1} > 2r_{1,2}$ 的条件下(由前面讲的理由, 对积分有主要贡献的 r_1, r_2 部分, 这一条件是满足的), 可以取在上半平面在 ∞ 处的半圆和实轴组成的积分回路, 在极点处取主值, 则对 k' 的积分为

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty j_{q'}(k'r_{f1})j_{q'_1}(k'r_2)j_{q'_2}(k'r'_2) \frac{k'^2}{k^2 - k'^2} dk' = \\ & = \frac{\pi}{2} k n_{q'}(kr_{f1})j_{q'_1}(kr_2)j_{q'_2}(kr'_2). \quad (\text{III.2}) \end{aligned}$$

于是 (III.1) 可写成

$$\begin{aligned} & = \frac{\pi}{2} \int_0^{k_0} dk j_q(kr_{f1}) n_{q'}(kr_{f1}) k^3 \times \left(\iint j_{q_1}(kr_1)j_{q_2}(kr'_1) \Psi(r_1, r_2) dr_1 dr'_1 \right) \times \\ & \quad \times \left(\iint j_{q_2}(kr'_1)j_{q'_2}(kr'_2) \Psi(r'_1, r'_2) dr'_1 dr'_2 \right). \quad (\text{III.3}) \end{aligned}$$

由于函数 $\Psi(r_1, r_2)$ 的存在, 积分有贡献的 $r_1, r_2 \leq r_0$, 而 $k \leq k_0$, 因此 $kr_{1,2} \leq k_0 r_0$ 是一小量. 利用 $j_q(x)$ 在 $x \rightarrow 0$ 的近似表达式, 得到

$$\begin{aligned} & \iint j_{q_1}(kr_1) j_{q'_1}(kr_2) \Psi(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \simeq \\ & \simeq \iint \left(\frac{k}{k_0}\right)^{q_1+q'_1} j_{q_1}(k_0 r_1) j_{q'_1}(k_0 r_2) \Psi(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \\ & = \left(\frac{k}{k_0}\right)^{q_1+q'_1} R^{ex}(q_1, q'_1; k_0, k_0). \end{aligned}$$

对 r'_1, r'_2 的积分有同样的结果, 这样由 (III.3) 式, 我們得到

$$\begin{aligned} & \int_0^{k_0} \int_0^\infty R^{ex}(q_1, q'_1; k, k') R^{ex}(q_2, q'_2; k, k') j_q(kr_{11}) j_{q'}(k'r_{11}) \frac{k^2 k'^2}{k^2 - k'^2} dk dk' = \\ & = \frac{\pi}{2} \frac{R^{ex}(q_1, q'_1; k_0, k_0) R^{ex}(q_2, q'_2; k_0, k_0)}{k_0^{q_1+q_2+q'_1+q'_2}} \times \\ & \times \int_0^{k_0} j_q(kr_{11}) n_{q'}(kr_{11}) k^{q_1+q_2+q'_1+q'_2+3} dk = \\ & = \pi k_0^4 R^{ex}(q_1, q'_1; k_0, k_0) R^{ex}(q_2, q'_2; k_0, k_0) \Phi_{q,q'}^{(q_1+q'_1+q_2+q'_2)}(2k_0 r_{11}), \quad (\text{III.4}) \end{aligned}$$

其中

$$\Phi_{q,q'}^{(q_1+q'_1+q_2+q'_2)}(x) = \frac{1/2}{x^{q_1+q_2+q'_1+q'_2}} \int_0^x j_q\left(\frac{t}{2}\right) n_{q'}\left(\frac{t}{2}\right) t^{3+q_1+q_2+q'_1+q'_2} dt. \quad (\text{III.5})$$

利用 (III.5) 具体计算相应 $q, q', q_1, q'_1, q_2, q'_2$ 数值的函数 Φ 即得到 (4.12) 式. 其中 $\Phi_{0,0}^{(0)}(x)$ 即为通常讨论 s - d 模型所得的结果^[1,5]. 由此可见, 他們所作的近似的意义在于 $k_0 r_0 \leq 1$, $r_{11} > 2r_0$. 如我們已經指出的, 对希土金属是满足的 (虽然第一个条件满足得还不太好).

参 考 文 献

- [1] Вонсовский, С. В., Изюмов, Ю. А., *УФН*, **77** (1962), 377; **78** (1962), 3.
- [2] Nagamiya, T., *J. A. P. Suppl.* **33** (1962), 1029 及文中所引实验工作的文献.
- [3] Zener, C., *Phys. Rev.*, **81** (1951), 440.
- [4] Kasuya, T., *Prog. Theor. Phys.*, **16** (1956), 451.
- [5] Yosida, K., *Phys. Rev.*, **106** (1957), 893.
- [6] de Gennes, P. G., *Compt. Rend.*, **247** (1958), 1836.
- [7] Liu, S. H., *Phys. Rev.*, **121** (1961), 451.
- [8] Kondo, J., *Prog. Theor. Phys.*, **27** (1962), 772.
- [9] Edmonds, A. R., *Angular momentum in Quantum Mechanics*, (1957).
- [10] Боголюбов, Н. Н., 量子統計学.
- [11] Вауман, В. Ф., *Some Lectures on Groups and Their Applications to Spectroscopy* (1957). 本文中用的符号同俄译本 Бейман, Б. Ф., *Лекции по применению теории групп в ядерной спектроскопии* (1961).
- [12] Боголюбов, Н. Н., Тябликов, С. В., *ДАН СССР*, **126** (1959), 53.
- [13] Пал, *Acta Phys. Acad. Hung. Sci.*, **3** (1954), 287.
- [14] Yosida, K., Watabe, A., *Prog. Theor. Phys.*, **28** (1962), 361.
- [15] Morse, P. M., Feshbach H., *Methods of Theoretical Physics*, 第11章 (有俄译本).

THE s - f INTERACTION OF RARE-EARTH METALS

PU FU-CHO CHENG CHIN-CHI

ABSTRACT

Using the algebraic method of the theory of angular momentum in quantum mechanics a detailed study is made for the model of s - f interaction of rare-earth metals. A general form of Hamiltonian of s - f interaction is derived. Utilizing the method of the theory of perturbation in operator form we have obtained the general expression for the effective Hamiltonian of f - f interaction through s - f interaction. Retaining terms to the second order of smallness, besides the isotropic exchange interaction the pseudo-dipole interaction is also obtained. On the basis of the results obtained, we have discussed preliminarily the magnetic crystalline anisotropy of the ferromagnetic phase of rare-earth metals. Some experimental facts which might be explained by the above results are indicated.