

第三章 自发磁化理论

第一节 铁磁性物质的基本特征

第二节 朗之万顺磁性理论

第三节 Weiss分子场理论

第四节 反铁磁性定域分子场理论

第五节 亚铁磁性基本理论

第六节 直接交换作用

第七节 超交换作用

第八节 低温自旋波理论

第九节 铁磁性的能带理论模型

第十节 RKKY理论

习题三

返回

结束放映

第一节 铁磁性物质的基本特征

- 1、铁磁体内存在按磁畴分布的自发磁化
- 2、 $\chi_f \gg 1$ ，可达 $10 \sim 10^6$ 数量级，加很小的外场即可磁化至饱和（原因即是存在自发磁化）。
- 3、M—H之间呈现磁滞现象，具有 M_r 。
- 4、存在磁性转变温度 T_c ——居里温度
- 5、在磁化过程中表现出磁晶各向异性与磁致伸缩现象。

第二节 朗之万顺磁性理论

顺磁性出现与下列物质中：

- 1) 具有奇数个电子的原子、分子。此时系统总自旋不为零。
- 2) 具有未充满电子壳层的自由原子或离子。如：各过渡元素、稀土元素与镧系元素
- 3) 少数含偶数个电子的化合物，包括 O_2 与有机双基团。
- 4) 元素周期表中第VIII族三联组本身以及之前诸元素的所有金属。

现在，我们只考虑2)中所说的物质。

一、Langevine顺磁性

理论的基本概念：设顺磁性物质的原子或分子的固有磁矩为 μ_J 。顺磁性物质的原子间无相互作用（类似于稀薄气体状态），在无外场时各原子磁矩在平衡状态下呈现出混乱分布，总磁矩为零，当施加外磁场时，各原子磁矩趋向于H方向。

每个磁矩在H中的磁位能：

$$E_i = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{H} = -\mu_J H \cos \theta_i$$

若单位体积中有N个原子，受H作用后， μ_J 相对于H的角度分布服从Boltzman统计分布。系统的状态配分函数：

$$Z(H) = \left[\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{\mu_J H \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta \right]^N = \left[\frac{4\pi k_B T}{\mu_J H} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu_J H}{K_B T} \right) \right]^N$$

$$\operatorname{sh}x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \operatorname{ch}x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}, \operatorname{th}x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}, \operatorname{cth}x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$$

考虑到 $F = \phi = -k_B T \ln Z(H)$ 与 $M = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial H}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,P}$

$$\therefore \ln Z(H) = N \ln \left[\frac{4\pi k_B T}{\mu_J H} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu_J H}{k_B T} \right) \right]$$

$$\therefore \frac{\partial \ln Z(H)}{\partial H} = N \frac{\frac{4\pi k_B T}{\mu_J H} \cdot \frac{\mu_J}{k_B T} \operatorname{ch} \left(\frac{\mu_J H}{k_B T} \right) - \frac{4\pi k_B T}{\mu_J H^2} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu_J H}{k_B T} \right)}{\frac{4\pi k_B T}{\mu_J H} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu_J H}{k_B T} \right)}$$

$$= \frac{N\mu_J}{k_B T} \left[\operatorname{cth} \left(\frac{\mu_J H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_J H} \right]$$

$$\begin{aligned} \therefore M &= k_B T \frac{\partial}{\partial H} [\ln Z(H)] \\ &= N \mu_J \left[\operatorname{cth} \left(\frac{\mu_J H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_J H} \right] \end{aligned}$$

$$\text{令 } \alpha = \mu_J H / k_B T$$

$$\text{则 } M = N \mu_J L(\alpha)$$

$$L(\alpha) = \operatorname{cth} \alpha - \frac{1}{\alpha} \text{ 称为 Langevine 函数}$$

两种情况：

1、高温时：

$$k_B T \gg \mu_J H, \alpha \ll 1$$

$$\text{则 } \operatorname{cth} \alpha = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^2}{45} + \dots \approx \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3}$$

$$\therefore L(\alpha) = \frac{\alpha}{3}$$

$$\therefore M = \frac{N\mu_J\alpha}{3} = \frac{N\mu_J^2 H}{3k_B T}$$

$$\text{又} \therefore \mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

$$\therefore M = \frac{Ng_J^2 H}{3k_B T} J(J+1) \mu_B^2$$

$$\therefore \chi_p = \frac{M}{H} = \frac{N\mu_J^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

即 $\chi_p = \frac{C}{T}$ (顺磁性居里定律)

$$C = \frac{N\mu_J^2}{3k_B} = \frac{N}{3k_B} g_J^2 J(J+1) \mu_B^2$$

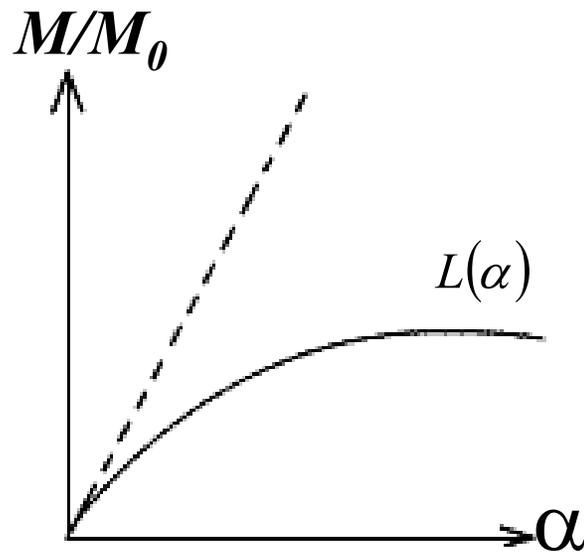
2、低温时:

$$k_B T \ll \mu_J H, \alpha \gg 1, \text{cth} \alpha \rightarrow 1, L(\alpha) \rightarrow 1$$

$$\therefore \mathbf{M} = N \mu_J = \mathbf{M}_0 \text{ (饱和磁化强度)}$$

说明低温下，只要 H 足够强，原子磁矩将沿 H 方向排列。

Langevine顺磁性理论所描述的磁化规律:



二、Langevine函数的修正——布里渊函数

按量子力学原理，原子磁矩在空间取向是量子化或不连续的。由前面的讨论知：

$$(\mu_J)_H = m_J g_J \mu_B, m_J = -J, \dots, +J$$

其磁位能：

$$E_i = -(\vec{\mu}_J)_H \cdot \vec{H} = -m_J g_J \vec{\mu}_B \cdot \vec{H}$$

故配分函数：

$$Z(H) = \left(\sum_{m_J=-J}^{+J} e^{m_J g_J \mu_B \cdot H / k_B T} \right)^N, (Z(H) = \left[\sum_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \right]^N)$$

$$\text{令 } \alpha' = m_J g_J \mu_B \cdot \mathbf{H} / k_B T = \mu_z H / k_B T,$$

$$\text{式中 } \mu_z = [(\mu_J)_H]_{\max} = J g_J \mu_B$$

$$\text{并取 } x = g_J \mu_B H / k_B T$$

$$\text{则: } Z(H) = \left(\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x} \right)^N$$

$$\therefore M = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z(H) = N k_B T \frac{\partial}{\partial H} \left(\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x} \right)$$

$$= N k_B T \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{m_J x} \cdot \frac{g_J \mu_B}{k_B T}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x}} = N g_J \mu_B \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{m_J x}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x}}$$

$$\text{而 } \sum_{m_J=-J}^J A^{m_J} = A^{-J} (1 + A + A^2 + \dots + A^{2J}) = \frac{A^{-J} - A^{J+1}}{1 - A}$$

令 $A = e^x$, 得:

$$\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x} = e^{-Jx} (1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{2Jx}) = \frac{e^{-Jx} - e^{(J+1)x}}{1 - e^x}$$

$$= \frac{e^{-\left(J+\frac{1}{2}\right)x} - e^{\left(J+\frac{1}{2}\right)x}}{e^{-\frac{1}{2}x} - e^{\frac{1}{2}x}} = \frac{\text{sh}\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)x\right]}{\text{sh}\left(\frac{1}{2}x\right)}$$

$$\text{而 } \sum_{m_J=-J}^J m_J e^{m_J x} = \frac{d}{dx} \left(\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{\text{sh}\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)x\right]}{\text{sh}\left(\frac{1}{2}x\right)} \right)$$

$$= \frac{\left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \text{ch} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) x \right] \text{sh} \left(\frac{1}{2} x \right) - \frac{1}{2} \text{sh} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) x \right] \text{ch} \left(\frac{1}{2} x \right) \right\}}{\text{sh}^2 \left(\frac{1}{2} x \right)}$$

$$\therefore \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{m_J x}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x}} = \left(J + \frac{1}{2} \right) \text{cth} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) x \right] - \frac{1}{2} \text{cth} \left(\frac{1}{2} x \right)$$

$$\therefore x = \frac{\alpha'}{J} \text{ 则: } M = NJg_J \mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \text{cth} \left(\frac{2J+1}{2J} \alpha' \right) - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{\alpha'}{2J} \right]$$

$$\text{令 } B_J(\alpha') = \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \left(\frac{2J+1}{2J} \alpha' \right) - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{\alpha'}{2J}, \quad \mu_z = Jg_J \mu_B$$

则: $M = N\mu_z B_J(\alpha')$, $B_J(\alpha')$ 就称为布里渊函数。

✚ 对于高温（或弱场）情况：

$$\mu_z H \ll k_B T, \alpha' \ll 1$$

$$B_J(\alpha') = \frac{2J+1}{2J} \left(\frac{2J}{2J+1} \cdot \frac{1}{\alpha'} + \frac{1}{3} \cdot \frac{2J+1}{2J} \alpha' \right) - \frac{1}{2J} \left(\frac{2J}{\alpha'} + \frac{\alpha'}{6J} \right)$$

$$= \frac{(2J+1)^2 \alpha'}{12J^2} - \frac{\alpha'}{12J^2} = \frac{J+1}{3J} \alpha'$$

$$\therefore M = N \mu_z \frac{J+1}{3J} \alpha'$$

$$= N g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 \cdot \frac{H}{3k_B T}$$

$$= \frac{C}{T} H$$

$$\therefore \chi_p = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}$$

$$C = N g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3k_B = N \mu_z^2 / 3k_B$$

结果与经典理论一致。

✚ 对于低温（或高H）情况：

$$\mu_z H \gg k_B T, \alpha' \gg 1, B_J(\alpha') \rightarrow 1$$

$$\therefore M = N\mu_z$$

$$= Ng_J J \mu_B = M_0$$

（也与经典理论一致）

✚ 此外,可证明:若 $J \rightarrow \infty$, 即原子磁矩取向任意,
则: $B_J(\alpha') = L(\alpha)$

第三节 Weiss分子场理论

1、“分子场”理论的两点假设：

a、分子场假设：

b、磁畴假设：

2、作用与地位

a、是现代磁性理论的基础（自发磁化理论、技术磁化理论）。

b、可定性解释自发磁化

利用前面讨论的Langevine顺磁性理论推广到铁磁性物质中，可导出自发磁化强度与温度的关系，——居里—外斯定律。

一、分子场理论对自发磁化的唯象解释

$T > T_c$ 时，铁磁性转变为顺磁性，热骚动能破坏了分子场对原子磁矩有序取向的作用。

$$k_B T \approx \mu_J H_{mf}$$

$$\therefore H_{mf} \approx \frac{k_B T}{\mu_J} \approx \frac{k_B T}{\mu_B} \approx \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 10^3}{10^{-29}} \approx 10^9 \text{ A/m}$$

\therefore 原子磁矩受分子场 H_{mf} 的作用而自发磁化。

二、自发磁化强度 M_s 及其与温度的关系

Weiss假设，分子场 H_{mf} 与自发磁化强度 M_s 成正比。

$$H_{mf} = \omega M_s$$

式中， ω 为Weiss分子场系数

在外场作用下，由Langevine顺磁理论：

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{M} = N\boldsymbol{\mu}_J L(\alpha) = \mathbf{M}_0 L(\alpha) \\ \alpha = \frac{\mu_J (H + \omega M)}{k_B T} \\ \mathbf{M}_0 = N\boldsymbol{\mu}_J = Ng_J \sqrt{J(J+1)} \boldsymbol{\mu}_B \end{array} \right.$$

考虑空间量子化，则 $L(\alpha) \rightarrow B_J(\alpha')$ ，即：

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{M} = \mathbf{M}_0 B_J(\alpha') \dots\dots\dots 1 \\ \alpha' = \frac{g_J J \mu_B (H + \omega M)}{k_B T} \dots\dots\dots 2 \\ \mathbf{M}_0 = Ng_J J \boldsymbol{\mu}_B \dots\dots\dots 3 \end{array} \right.$$

联立求解方程1、2可得到一定H与T下的M，若令H=0,即可得到 M_s ，也可计算 T_c 。

1、图解法求解

$$\begin{cases} \frac{M}{M_0} = B_J(\alpha') \dots\dots\dots 1 \\ \frac{M}{M_0} = \frac{Nk_B T}{\omega M_0^2} \alpha' - \frac{H}{\omega M_0} \dots\dots 2 \end{cases}$$

分别对 α' 作曲线，交点即为 M ，如右图。若 $H = 0$ ，则 $M \rightarrow M_s$

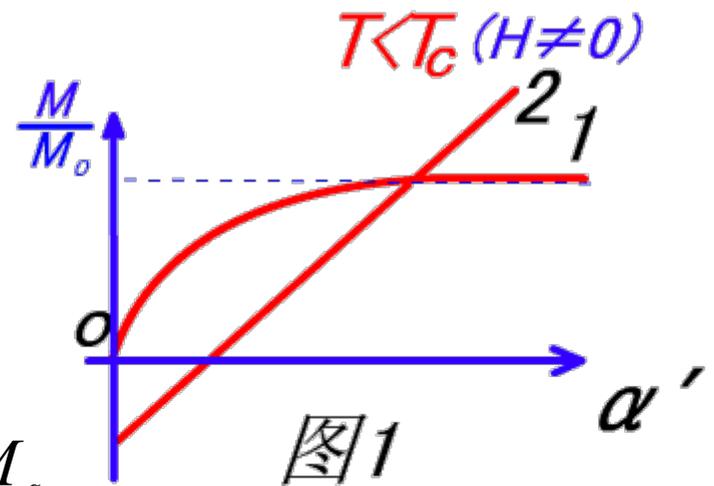


图1

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{M_s}{M_0} = B_J(\alpha') \dots\dots\dots 3 \\ \frac{M_s}{M_0} = \frac{Nk_B T}{\omega M_0^2} \alpha' \dots\dots\dots 4 \\ \alpha' = \frac{g_J J \mu_B}{k_B T} \omega M_s \dots\dots\dots 5 \end{cases}$$

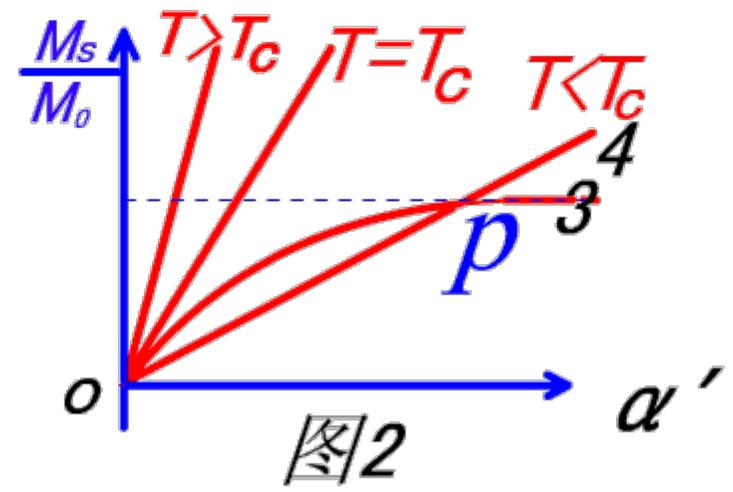


图2

2、3式的曲线的交点即为 M_s (某温度下)

讨论:

1、图2中 $B_J(\alpha')$ 曲线与直线 $\frac{\mathbf{M}_s}{\mathbf{M}_0} = \frac{Nk_B T}{\omega \mathbf{M}_0^2} \alpha'$ 交点P即为一定温度下的 M_s ，变化温度可得到不同温度下满足上式的一族直线，从而求出各种温度下的 M_s 。

2、直线与曲线 $B_J(\alpha')$ 有两个交点，一个为原点（不稳定解，因为 $T < T_c$ 时 $M_s \neq 0$ ）另一解为P点（稳定解）。

3、 $\mathbf{M}_s / \mathbf{M}_0$ 随 $T \uparrow$ 而 \downarrow ，随 $T \downarrow$ 而 \uparrow 。

➤ 当 $T = T_c$ 时， $\frac{M_s}{M_0} = \frac{Nk_B T}{\omega M_0^2} \alpha'$ 直线与 $B_J(\alpha')$ 曲线相切于原点，即 $M_s = 0$ 。

➤ 当 $T > T_c$ 时，无交点，即无自发磁化，说明铁磁性转变为顺磁性， T_c 称为居里温度（铁磁性居里温度）

2、 T_c 的物理意义

$$T \rightarrow T_c, \alpha' \ll 1,$$

$$\begin{cases} \frac{M_s}{M_0} = B_J(\alpha') = \frac{J+1}{3J} \alpha' \\ \frac{M_s}{M_0} = \frac{Nk_B T_c}{\omega M_0^2} \alpha' \end{cases}$$

此时二直线相切，斜率相同，即：

$$\frac{J+1}{3J} = \frac{Nk_B T_c}{\omega M_0^2}$$

$$\therefore T_c = \omega \frac{Ng_J^2 J \mu_B^2}{3k_B} (J+1) \propto N, J, \omega$$

T_c 是铁磁性物质的原子本性的参数，表明热骚动能量完全破坏了自发磁化，原子磁矩由有序向混乱转变。

三、居里-外斯定律的推导

$$\begin{cases} \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_0} = B_J(\alpha') \\ \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_0} = \frac{Nk_B T}{\omega \mathbf{M}_0^2} \alpha' - \frac{\mathbf{H}}{\omega \mathbf{M}_0} \end{cases}$$

当 $T > T_c$ 时, 若 $H = 0$, 则无非零解, 若要有非零解, 则需加 H 。而 $T > T_c$ 时, $\alpha' \ll 1$, 又 $\because \mathbf{H} \neq 0$

$$\text{此时, } \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_0} = \frac{J+1}{3J} \alpha'$$

$$\therefore \mathbf{M} = \mathbf{M}_0 \frac{J+1}{3J} \alpha' = NJg_J \mu_B \frac{J+1}{3J} \alpha'$$

$$\text{又 } \because \alpha' = \frac{g_J J \mu_B (H + \omega \mathbf{M})}{k_B T}$$

$$\therefore \mathbf{M} = \frac{C}{T - T_p} \mathbf{H}$$

其中 $C = \frac{Ng_J^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B}$ 称为居里常数

$T_p = \omega C$ 称为顺磁性居里温度

$$\therefore \chi_f = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \frac{C}{T - T_p} \text{ (居里-外斯定律)}$$

说明:

- ✓ Weiss分子场理论的结论是: $T_p = T_c$
- ✓ 实际情况是: $T_p > T_c$, 原因是铁磁性物质在 $T > T_c$ 后仍短程有序。

✓ M_0 与 M_s 的区别:

a、饱和磁化强度 M_0 : 原子磁矩在H作用下趋于H方向, 即使再增加H, 磁化强度不再增加, 此时M趋近于 M_0 。

b、自发磁化强度 M_s : 把饱和磁化强度外推到H=0时的磁化强度的值。

第四节 反铁磁性的定域分子场论

反铁磁性是弱磁性。此类物质多为离子化合物。

典型金属：Cr、Mn

典型离子化合物：MnO、FeO、CoO、NiO

一、反铁磁性主要特征：

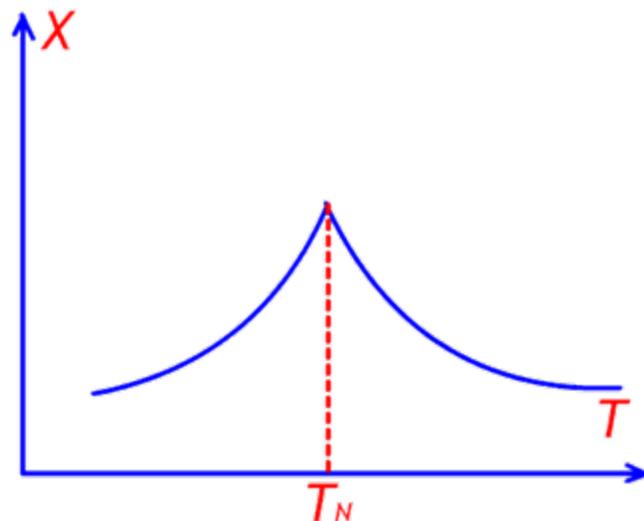
1、有一相变温度 T_N （Neel温度）

$T > T_N$ 时，类似于顺磁性，（居里—外斯定律）

$T < T_N$ ： $T \downarrow, \chi \downarrow$

2、原子磁矩有序排列

但每一次晶格的磁矩大小相等，方向相反，宏观磁性为零。



二、“次晶格”与定域分子场

Neel 假设：反铁磁体中磁性离子构成晶格，可分为两个相等而又相互贯穿的次晶格A与B（A位、B位）。A位离子的只有B位离子作近邻，次近邻才是A（对B位亦然）。

仿照 Weiss分子场理论，同时考虑到最近邻间的反平行耦合，则作用在A、B位的分子场分别为：

$$\begin{cases} \mathbf{H}_{Amf} = -\omega_{AB}\mathbf{M}_B - \omega_{AA}\mathbf{M}_A \\ \mathbf{H}_{Bmf} = -\omega_{BA}\mathbf{M}_A - \omega_{BB}\mathbf{M}_B \end{cases}$$

ω_{AB} (ω_{BA}): 最近邻相互作用的分子场系数

ω_{AA} (ω_{BB}): 次近邻相互作用的分子场系数

\mathbf{M}_A 、 \mathbf{M}_B : A、B次晶格的磁化强度

\mathbf{H}_{Amf} (\mathbf{H}_{Bmf}): 作用在A、B次晶格的分子场
(即定域分子场)

若A、B位离子同类且等量，则：

$$\omega_{AA} = \omega_{BB} = \omega_{ii}, \omega_{AB} = \omega_{BA}$$

所以，在H作用下，作用于A、B位的有效场分别为：

$$\mathbf{H}_A = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{Amf} = \mathbf{H} - \omega_{AB}\mathbf{M}_B - \omega_{ii}\mathbf{M}_A$$

$$\mathbf{H}_B = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{Bmf} = \mathbf{H} - \omega_{AB}\mathbf{M}_A - \omega_{ii}\mathbf{M}_B$$

利用Langevine顺磁理论，可求出热平衡时A、B位中的M：

$$A\text{位} \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{M}_A = \frac{1}{2} Ng_J J \mu_B B_J(\alpha_A) \\ \alpha_A = g_J J \mu_B H_A / k_B T \\ B_J(\alpha_A) = \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \left(\frac{2J+1}{2J} \alpha_A \right) - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{\alpha_A}{2J} \end{array} \right.$$

$$B\text{位} \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{M}_B = \frac{1}{2} Ng_J J \mu_B B_J(\alpha_B) \\ \alpha_A = g_J J \mu_B H_B / k_B T \\ B_J(\alpha_B) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \left(\frac{2J+1}{2J} \alpha_B \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{\alpha_B}{2J} \end{array} \right.$$

由此可求反铁磁性的特性。

1、Neel温度 (T_c)

在高温且 $H=0$ 时, M_A 、 M_B 可用布里渊函数的高温近似描写:

$$\mathbf{M}_A \approx \frac{N}{2} g_J J \mu_B \cdot \frac{J+1}{3J} \alpha_A = \frac{Ng_J^2 \mu_J^2 J(J+1)}{6k_B T} \mathbf{H}_A$$

$$\mathbf{M}_B \approx \frac{N}{2} g_J J \mu_B \cdot \frac{J+1}{3J} \alpha_B = \frac{Ng_J^2 \mu_J^2 J(J+1)}{6k_B T} \mathbf{H}_B$$

$$\text{令: } C = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \mathbf{M}_A = \frac{C}{2T} \mathbf{H}_A = \frac{C}{2T} (-\omega_{AB} \mathbf{M}_B - \omega_{ii} \mathbf{M}_A) \\ \mathbf{M}_B = \frac{C}{2T} \mathbf{H}_B = \frac{C}{2T} (-\omega_{AB} \mathbf{M}_A - \omega_{ii} \mathbf{M}_B) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(1 + \frac{C}{2T} \omega_{ii}\right) \mathbf{M}_A + \frac{C}{2T} \omega_{AB} \mathbf{M}_B = 0 \\ \frac{C}{2T} \omega_{AB} \mathbf{M}_A + \left(1 + \frac{C}{2T} \omega_{ii}\right) \mathbf{M}_B = 0 \end{cases}$$

在 $T = T_N$ 时，各次点阵开始出现自发磁化，说明 $H=0$ 时，上式有非零解。

$$\therefore \begin{vmatrix} 1 + \frac{C}{2T_N} \omega_{ii} & \frac{C}{2T_N} \omega_{AB} \\ \frac{C}{2T_N} \omega_{AB} & 1 + \frac{C}{2T_N} \omega_{ii} \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore T_N = \frac{C}{2} (\omega_{AB} - \omega_{ii})$$

2、 $T > T_N$ 时，反铁磁性物质的特性

$T > T_N$ 时，反铁磁性自发磁化消失，转变为顺磁性，在H作用下沿H方向感生出一定M，只要出现磁矩，由于磁矩之间相互作用，便存在定域分子场。

$$\therefore \begin{cases} \mathbf{M}'_A = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{6k_B T} (\mathbf{H} - \omega_{AB} \mathbf{M}'_B - \omega_{ii} \mathbf{M}'_A) \\ \mathbf{M}'_B = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{6k_B T} (\mathbf{H} - \omega_{AB} \mathbf{M}'_A - \omega_{ii} \mathbf{M}'_B) \end{cases}$$

由此可解出 M'_A 与 M'_B 。由于二者与 \mathbf{H} 同向

$$\therefore \mathbf{M}' = \frac{C}{T + T_P'} \mathbf{H}$$

$$\text{其中: } C = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}, T_P' = \omega_{AB} + \omega_{ii}$$

$$\therefore \chi = \frac{C}{T + T_P'}, T_P': \text{渐进居里点。}$$

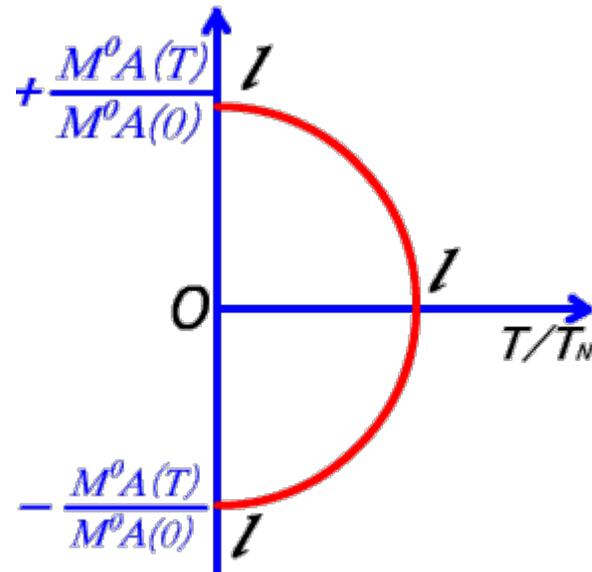
3、 $T < T_N$ 时，反铁磁性物质的特性

$T < T_N$ 时，定域分子场作用占主导地位，次晶格的磁矩规则排列，在 $H=0$ 时有自发磁化，但宏观磁性为零，只有在 H 不为零时，才表现出宏观磁性。

反铁磁性次晶格内的自发磁化：

- 1) $H=0$ 时，由于定域分子场作用，次晶格内存在自发磁化。

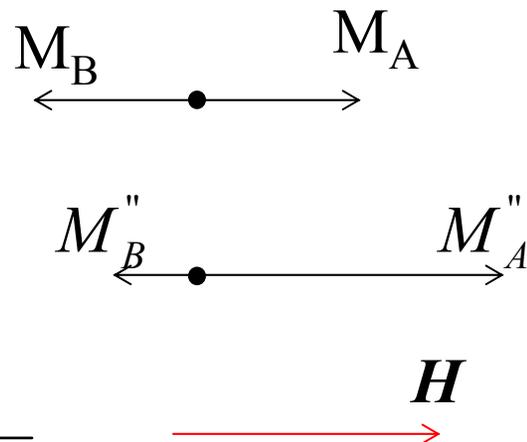
对整个反铁磁性而言，在 $T < T_N$ 范围内任何温度下总自发磁化强度为零。



2) H 不为零时

此时，反铁磁性将随 H 方向而异。

a、 H 平行于次晶格自旋轴， $H//H_{Amf}$



$$\therefore \chi'' = \frac{M''}{H} = \frac{Ng_J^2 J^2 \mu_B^2 B'_J(\alpha^0)}{k_B T + \frac{1}{2}(\omega_{ii} + \omega_{AB})Ng_J^2 J^2 \mu_B^2 B'_J(\alpha^0)}$$

$$B'_J(\alpha^0) = a^2 \left[1 - \left(\frac{1 + e^{-2a\alpha^0}}{1 - e^{-2a\alpha^0}} \right)^2 \right] - b^2 \left[1 - \left(\frac{1 + e^{-2b\alpha^0}}{1 - e^{-2b\alpha^0}} \right)^2 \right]$$

b、H垂直于次晶格自旋轴

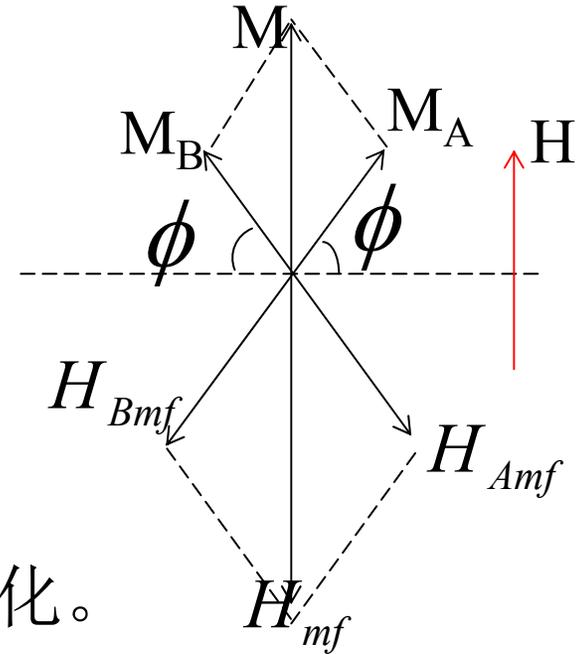
H 必对 M_A 与 M_B 均产生一转矩， M_A 、 M_B 将朝外磁场取向，但定域分子场 H_{Amf} 与 H_{Bmf} 对此取向起阻碍作用，故 M_A 与 M_B 只能处于某一平衡位置。

平衡时：

$$\chi^\perp = \frac{1}{\omega_{AB}},$$

χ^\perp 是常数，

若 ω_{AB} 不随T变化，则 χ^\perp 也不随T变化。



第五节 亚铁磁性基本理论

亚铁磁性：指由次晶格之间反铁磁性耦合，宏观呈现强磁性有序物质的磁性。

亚铁磁性条件：每一次晶格中必须有足够浓度的磁性离子，以使另一次晶格的自旋保持反平行排列。

一、特性

1、 $T < T_c$ 时，亚铁磁性呈现与铁磁性相似的宏观磁性，但其自发磁化强度低。

2、 $T > T_c$ 时，呈顺磁性，但 $\chi - T$ 不服从居里-外斯定律。

3、铁氧体的电阻率 ρ 很高，可达 $10^{10} \Omega \cdot m$ 。/用于高频电讯工程技术中/

二、铁氧体

分类：尖晶石铁氧体、石榴石铁氧体、磁铅石铁氧体。

(一)、尖晶石铁氧体

1、通式： $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$

$M^{2+}=(Co^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}$ 等过渡元素。

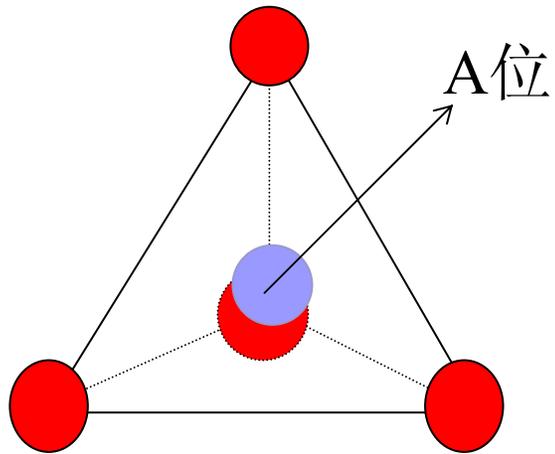
2、结构：立方对称，空间群 O_h^7 。

一个单胞内有8个分子，即单胞分子式为：

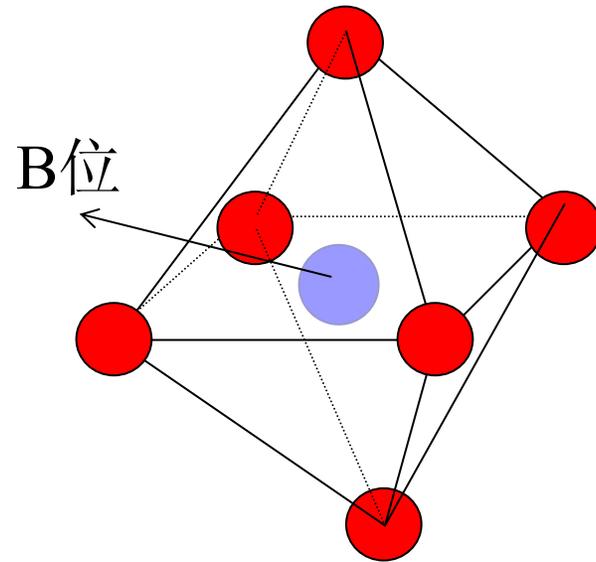
$M_8^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{32}$ （56个离子）， O^{2-} 半径大，晶格结构就以 O^{2-} 作为密堆积，金属离子半径小，填充于密堆积的间隙中，但尖晶石晶格结构的单胞中有两种间隙：

➤ 四面体间隙（A位）：间隙小，填充较小尺寸的金属离子（64个）

➤ 八面体间隙（B位）：间隙大可填充较大尺寸的金属离子（32个）。



四面体间隙（A位）



八面体间隙（B位）

尖晶石单胞中只有8个A位，16个B位被填充，分别称为A、B次晶格。

3、离子分布式

■ 正尖晶石铁氧体： $(M^{2+})[Fe_2^{3+}]O_4$, (只有 $ZnFe_2O_4$ 、 $CdFe_2O_4$)

■ 反尖晶石铁氧体： $(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$, (大多数)

■ 混合尖晶石铁氧体： $(M_\delta^{2+}Fe_{1-\delta}^{3+})[M_{1-\delta}^{3+}Fe_{1+\delta}^{3+}]O_4$, ($0 < \delta < 1$)

金属离子分布一般倾向如教材P₁₀₉。

4、分子磁矩

尖晶石铁氧体的分子磁矩为A、B两次晶格中磁性离子的自旋反平行耦合的磁矩。

又由B次晶格的离子数目为A次晶格的两倍；

$$\therefore \text{净磁矩} |\mathbf{M}| = |\vec{\mathbf{M}}_A + \vec{\mathbf{M}}_B| = \mathbf{M}_B - \mathbf{M}_A$$

a. 正型：如： $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(\text{Zn}^{2+}:1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10})$

$$\therefore M_{\text{Zn}^{2+}} = 0$$

\therefore 不满足亚铁磁性条件，
则在B次晶格内，两个 Fe^{3+} 的自旋反平行排列

$$\therefore \mathbf{M}_{\text{正}} = \mathbf{M}_{\text{Fe}^{3+}} - \mathbf{M}_{\text{Fe}^{3+}} = 0$$

$\therefore \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 是反铁磁性。

b. 反型： $(\text{Fe}^{3+})[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$

$$\mathbf{M}_A = \mathbf{M}_{\text{Fe}^{3+}}, \mathbf{M}_B = \mathbf{M}_{\text{Fe}^{3+}} + \mathbf{M}_{\text{M}^{2+}}$$

$$\therefore \mathbf{M}_{\text{反}} = \mathbf{M}_B - \mathbf{M}_A = \mathbf{M}_{\text{M}^{2+}} (\mu_B)$$

c、混合型：



$$\mathbf{M}_A = \delta \mathbf{M}_{M^{2+}} + (1-\delta) \mathbf{M}_{Fe^{3+}}$$

$$\mathbf{M}_B = (1-\delta) \mathbf{M}_{M^{2+}} + (1+\delta) \mathbf{M}_{Fe^{3+}}$$

$$\therefore M_{\text{混}} = (1-2\delta) \mathbf{M}_{M^{2+}} + 2\delta \mathbf{M}_{Fe^{3+}}$$

$$= (1-2\delta) \mathbf{M}_{M^{2+}} + 10\delta \mu_B$$

$$(Fe^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5, S = 5/2,$$

$$\therefore \mathbf{M}_{Fe^{3+}} = 2S\mu_B = 5\mu_B)$$

改变磁矩的方法：

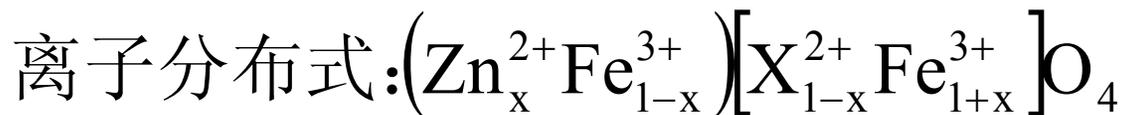
I. 调节 δ 值

II. 改变 M^{2+} —— 常用离子取代法（非磁性离子）

复合铁氧体:

根据各种磁性能要求, 将两种或两种以上的单铁氧体按一定比例制成多元系铁氧体, 其性能决定于各组分的磁性能以及各组分的比例, 此外还决定于生产工艺。

含Zn复合铁氧体是最广泛的、最有代表性的一类。它由反铁磁性的锌铁氧体与另一种铁氧体组成。



$$\text{其 } M_A = 5(1-x)(\mu_B), M_B = (1-x)M_{X^{2+}} + 5(1+x)$$

∴ 分子磁矩为:

$$M = M_B - M_A = [10x + (1-x)M_{X^{2+}}](\mu_B)$$

如：Ni—Zn铁氧体中： $(\text{Zn}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4$

$$M_A = 5(1-x)\mu_B$$

$$M_B = (1-x)M_{\text{Ni}^{2+}} + (1+x)M_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$= 2(1-x) + 5(1+x) = (7+3x)\mu_B$$

$$\therefore M = (2+8x)\mu_B$$

而在镍铁氧体中： $(\text{Fe}^{3+})[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$

$$\text{其 } M = 2\mu_B$$

磁矩理论值 < 实验值的原因：

- 理论计算忽略了轨道磁矩的贡献。
- 离子分布与实际有差异或出现变价离子。

A) ZnO对MnZn铁氧体性能的影响

由于非磁性离子 Zn^{2+} 的加入并占据A位，故部分 Fe^{3+} 被赶到B位，导致 $M_A \downarrow$ ，而 $M_B \uparrow$ ，因此非磁性离子的加入形成的复合铁氧体反而比原来的单铁氧体的磁矩增加了。

但同时由于 Zn^{2+} 的加入，A位磁性离子数量减少，能产生A-B超交换作用的磁性离子对减少，导致A-B超交换作用的减弱，从而使 T_c 下降。

$$T_c \approx \frac{2ZA}{3k_B} S(S+1),$$

Z : 近邻电子数, A : 交换积分

但是，ZnO超过某一值后，由于A位没有足够浓度的磁性离子以使B位自旋保持反平行排列，在B位上失去与A位超交换作用的那些磁性离子，会受到近邻B位上磁性离子的B-B超交换作用，从而使B位上部分磁性离子磁矩与其他大多数B位上的磁性离子磁矩反平行，造成B位磁矩下降。此时，随着ZnO含量的增加，分子磁矩反而会下降，相应的 M_s 、 B_s 均会降低。

由 $\mu_i \propto \frac{M_s}{(k_1 + \frac{3}{2}\lambda_s \sigma)\beta^{2/3}}$ 知，适当过量的ZnO加入后， M_s 、 B_s 虽然降低，但由于降低了磁晶各向异性常数 k_1 和磁致伸缩系数 λ_s ，因此导致起始磁导率上升（当然也在一定的范围内）——可利用磁晶各向异性单离子模型来解释。

B) 过量 Fe_2O_3 对MnZn铁氧体性能的影响

实际工艺中，往往采用富铁配方，过量的 Fe_2O_3 在烧结时生成 Fe_3O_4 ，固溶在MnZn铁氧体中。一般MnZn铁氧体的 K_1 和 λ_s 都是负值，而的在一定温度范围内是正值，利用正负抵消也可以使铁氧体的 K_1 和 λ_s 降低。

但过量的 Fe_2O_3 主要作用是使材料Bs增加（因为 Fe^{2+} 占据B位，增加了A和B位的磁矩差,从而使Bs上升），同时，由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都是磁性离子，占据A、B位后增强了A-B超交换作用，使Tc上升。

由于B位同时有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ，电子在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 间转移容易，使电阻率降低，涡流损耗增大，材料Q值降低。

(二)、石榴石铁氧体 (garnet ferrite)

磁光材料的重要原料之一，如：磁光调制波长激光器、激光隔离器、环形器、相移器、磁光调制器与光开关等。

1、通式： $R_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$ ，
 R^{3+} ——三价稀土金属离子或 Y^{3+}

2、晶体结构：立方晶系， O_h^{10}

单胞石榴石中含8个分子式，金属离子填充于 O^{2-} 密堆积空隙中。

O^{2-} 间的间隙：四面体(d)、八面体(a)、十二面体(c)

单胞中含：40个 Fe^{3+} (24d、16a)、24个 R^{3+} (24c)。

每个金属离子独占一种格位： $8 \{ \underset{\uparrow}{R_3} \} [\underset{\uparrow}{Fe_2}] (\underset{\downarrow}{Fe_3}) O_{12}$
24c 16a 24d

离子取代通式： $\{ R_{3-a} X_a \} [Fe_{2-z} M_z^A] (Fe_{3-x} M_x^D) O_{12}$

3、分子磁矩（与尖晶石类似）

a、纯YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), $\{\text{Y}_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$

$\because M_{\text{Y}^{3+}} = 0$, (则16a与24d位的需反平行耦合)

$$\therefore M = M_d - M_a = 3M_{\text{Fe}^{3+}} - 2M_{\text{Fe}^{3+}} = 5\mu_B$$

b、YIG中24c位引入磁性离子，则24c位与24d位反平行耦合。

$$M = |3M_c + M_a + M_d| = |3M_c - 5\mu_B|$$

c、取代式石榴石铁氧体： $\{\text{Y}_{3-a}\text{R}_a\}[\text{Fe}_{2-z}\text{M}_z^{\text{A}}](\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x^{\text{D}})\text{O}_{12}$
一般取代16a与24d位的多为非磁性，

$$M = |M_d - M_a - M_c| = 5(1-x+z) - aM_{\text{R}^{3+}} (\mu_B)$$

(三)、磁铅石铁氧体

1、通式： $M^{2+}B_{12}^{3+}O_{19}$ 或 $MO \cdot 6B_2O_3$

M^{2+} ：二价金属离子（ Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} ）

B^{3+} ：三价金属离子（ Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Cr^{3+} ）

2、晶体结构

对M型（如： $BaB_{12}O_{19}$ 、 $SrB_{12}O_{19}$ 、 $PbB_{12}O_{19}$ ）

$\because Ba^{2+}$ 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 半径接近 O^{2-}

\therefore 它们不能进入 O^{2-} 密堆积的间隙中，而是参与晶体的密堆积，占据 O^{2-} 的部分晶位，故只有 Fe^{3+} 填充到 O^{2-} 间隙中。

间隙：四面体(A位)、八面体(B位)、六面体(E位)

一个M型单胞分10个 O^{2-} 层，在c轴方向又包含两个 Ba^{2+} 层与两个尖“晶石块”，结构式： $(B_1S_4)_2$

3、特点：

- a、M、 Me_2W 型的自发磁化从优c轴取向。
- b、 Me_2Y 、 Me_2Z 型的自发磁化从优于垂直c轴取向
(平面型铁氧体)

4、分子磁矩

可根据磁性离子的分布推算。(参见教材P₁₁₇)

如M型Ba铁氧体：

理论值： $M=20 \mu_{\text{B}}$

实验值： $M=19.7 \mu_{\text{B}}$

三、亚铁磁性的Neel分子场理论

Neel将反铁磁性定域分子场概念用于亚铁磁性中，并以反型尖晶石铁氧体的晶格结构为基础，建立了亚铁磁性的简单分子场理论。

理论要点：A、B次晶格相互作用是主要的，在0K时，A、B位上所有的离子磁矩 M_A 与 M_B 分别各自平行，但 M_A 与 M_B 方向相反，数量不等。

$$M = |M_A - M_B|$$

设尖晶石铁氧体的分子式为： $MO \cdot Fe_2O_3$ ，且 Fe^{3+} 在A、B位分布比例为： $\lambda : \mu$ ，且有：

$$\lambda + \mu = 1 \begin{cases} \lambda = 0, \mu = 1 & \text{——正型} \\ \lambda = \mu = 1/2 & \text{——反型} \end{cases}$$

则其离子分布式为：



假设 M^{2+} 为非磁性的，则 λ 、 μ 分别代表A、B位上磁性离子份数，在A、B次晶格系统中，分子场有四种：

- 1、 $H_{aa} = \omega_{aa} M_a$ A位磁性离子作用于A位的分子场
- 2、 $H_{ab} = \omega_{ab} M_b$ B位磁性离子作用于A位的分子场
- 3、 $H_{ba} = \omega_{ba} M_a$ A位磁性离子作用于B位的分子场
- 4、 $H_{bb} = \omega_{bb} M_b$ B位磁性离子作用于B位的分子场

(M_a 、 M_b : 1mol磁性离子在A、B位上的磁矩)

(ω_{aa} : A次晶格内A—A分子场系数。)

(ω_{bb} : A、B次晶格间A—B分子场系数。)

一般有： $\omega_{ab} = \omega_{ba}$ ，但 $M_a \neq M_b$ ， $H_{ab} \neq H_{ba}$

取 $\omega_{ab} > 0$

ω_{aa} , ω_{bb} 可正可负, 取决于材料的性质, 讨论中取正值。

\therefore A、B 位的总分子场

$$\begin{cases} H_{amf} = \omega_{aa}M_a - \omega_{ab}M_b \\ H_{bmf} = -\omega_{ba}M_a + \omega_{bb}M_b \end{cases}$$

$$\text{令 } \alpha = \frac{\omega_{aa}}{\omega_{ab}}, \quad \beta = \frac{\omega_{bb}}{\omega_{ab}}, \quad \omega_{ba} = \omega_{ab} = \omega$$

因为 A、B 位上分别有 λ , μ (mol) 磁性离子,

$$\therefore \begin{cases} H_{amf} = \omega(\alpha\lambda M_a - \mu M_b) \\ H_{bmf} = \omega(-\lambda M_a + \beta\mu M_b) \end{cases}$$

当有外场 H_0 时，A、B位上的有效场为：

$$\begin{cases} H_a = H_0 + \omega(\alpha\lambda M_a - \mu M_b) \\ H_b = H_0 + \omega(-\lambda M_a + \beta\mu M_b) \end{cases}$$

在热平衡时，由Langevine顺磁性理论可得：

$$\begin{cases} M_a = NgS\mu_B B_s(\alpha_a) \\ \alpha_a = \frac{gS\mu_B H_a}{k_B T} \\ M_b = NgS\mu_B B_s(\alpha_b) \\ \alpha_b = \frac{gS\mu_B H_b}{k_B T} \end{cases}$$

∴总自发磁化强度

$$\vec{M}_S = \vec{M}_A + \vec{M}_B = \lambda\vec{M}_a + \mu\vec{M}_b$$

由此可以讨论亚铁磁性的特性。

(一)、亚铁磁体的顺磁性 ($T > T_p$)

T高于某临界值时亚铁磁性转变为顺磁性。

此时 $\alpha_a \ll 1$, $\alpha_b \ll 1$, 利用 $B_s(\alpha)$ 的高温展开式得:

$$\left\{ \begin{array}{l} M_a = NgS\mu_B \cdot \frac{S+1}{3S} \cdot \frac{gS\mu_B [H_0 + \omega(\alpha\lambda M_a - \mu M_b)]}{k_B T} \\ \quad = \frac{C}{T} [H_0 + \omega(\alpha\lambda M_a - \mu M_b)] \\ M_b = \frac{C}{T} [H_0 + \omega(-\lambda M_a + \beta\mu M_b)] \\ C = Ng^2 S(S+1)\mu_B^2 / 3k_B \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(1 - \frac{C\omega\alpha\lambda}{T}\right) \frac{M_a}{H_0} + \frac{C\omega\mu}{T} \cdot \frac{M_b}{H_0} = \frac{C}{T} \\ \frac{C\omega\lambda}{T} \cdot \frac{M_a}{H_0} + \left(1 - \frac{C\omega\beta\mu}{T}\right) \frac{M_b}{H_0} = \frac{C}{T} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{M_a}{H_0} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{C}{T} & \frac{C\omega\mu}{T} \\ \frac{C}{T} & 1 - \frac{C\omega\beta\mu}{T} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 - \frac{C\omega\alpha\lambda}{T} & \frac{C\omega\mu}{T} \\ \frac{C\omega\lambda}{T} & 1 - \frac{C\omega\beta\mu}{T} \end{vmatrix}} = \frac{C}{T} \cdot \frac{1 - \frac{C\omega\mu}{T}(\beta + 1)}{\left(1 - \frac{C\omega\alpha\lambda}{T}\right)\left(1 - \frac{C\omega\beta\mu}{T}\right) - \frac{C^2\omega^2\lambda\mu}{T^2}} \\ \frac{M_b}{H_0} = \frac{C}{T} \cdot \frac{1 - \frac{C\omega\mu}{T}(\alpha + 1)}{\left(1 - \frac{C\omega\alpha\lambda}{T}\right)\left(1 - \frac{C\omega\beta\mu}{T}\right) - \frac{C^2\omega^2\lambda\mu}{T^2}} \end{cases}$$

又 $\because M = \lambda M_a + \mu M_b$ (此时 A 、 B 位磁矩取向相同)

$$\therefore \chi_m = \frac{M}{H_0} = \lambda \frac{M_a}{H_0} + \mu \frac{M_b}{H_0} = \frac{C}{T} \cdot \frac{(\lambda + \mu) - \frac{C\omega\lambda\mu}{T}(\alpha + \beta + 2)}{\left(1 - \frac{C\omega\lambda}{T}\right)\left(1 - \frac{C\omega\beta\mu}{T}\right) - \frac{C^2\omega^2\lambda\mu}{T^2}}$$

$$\therefore \frac{1}{\chi_m} = \frac{1}{C} \cdot \frac{(T - C\omega\alpha\lambda)(T - C\omega\beta\mu) - C^2\omega^2\lambda\mu}{T - C\omega\lambda\mu(\alpha + \beta - 2)} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\rho}{T - \theta}$$

利用待定系数法确定 χ_0 、 ρ 、 θ :

$$T^3 : \chi_0 T^3 = \chi_0 T^3$$

$$T^2 : \frac{1}{\chi_0} = \omega[\lambda\mu(\alpha + \beta + 2) - (\beta\mu + \alpha\lambda)]$$

$$= \omega[2\lambda\mu + \beta\mu(\lambda - 1) + \alpha\lambda(\mu - 1)] = \omega[2\lambda\mu - \beta\mu^2 - \alpha\lambda^2]$$

$$T^1 : \left\{ \rho = C\omega^2\lambda\mu[\lambda(\alpha + 1) - \mu(\beta + 1)]^2 \right.$$

$$T^0 : \left. \left\{ \theta = C\omega\lambda\mu(\alpha + \beta + 2) \right. \right.$$

讨论:

$$1、\frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\rho}{T - \theta} \text{ 为双曲线,}$$

$$\text{其渐近线为: } T \rightarrow \infty, \frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} = \frac{T - T'_P}{C}$$

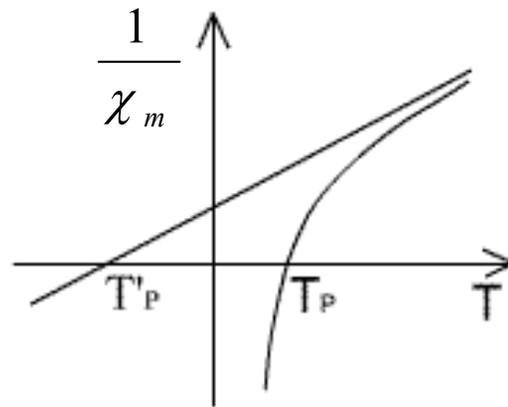
2、在顺磁性居里温度（或
亚铁磁性居里温度） T_P

处，

$1/\chi_m=0$ ，说明温度由高温
降至 T_P 后出现自发磁化。

$$\frac{1}{\chi_m} = 0 \Rightarrow \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\rho}{T - \theta} = 0$$

$$\Rightarrow T_{P_{\pm}} = \frac{1}{2} C \omega \left\{ (\alpha\lambda + \beta\mu) \pm \sqrt{(\alpha\lambda - \beta\mu)^2 + 4\lambda\mu} \right\}$$

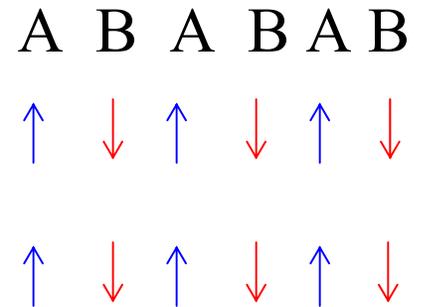


3、磁性材料顺磁磁化率的通式：

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\rho}{T - \theta}$$

I. 若为铁磁性材料 ($\mu = 0, \lambda = 1$ 或 $\mu = 1, \lambda = 0$)

$$\begin{cases} 1/\chi_0 = \omega(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta) = -\omega\alpha \\ \rho = 0 \\ \theta = 0 \end{cases}$$



$$\therefore \frac{1}{\chi_f} = \frac{T}{C} - \omega\alpha$$

$$\Rightarrow \chi_f = \frac{C}{T - C\omega\alpha} = \frac{C}{T - C\omega_{ii}} = \frac{C}{T - T_C}$$

II. 若为反铁磁性材料:

$$\lambda = \mu = \frac{1}{2}; \quad \frac{\omega_{aa}}{\omega_{ab}} = \frac{\omega_{bb}}{\omega_{ab}} = \frac{\omega_{ii}}{\omega_{ab}} = \alpha = \beta$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\chi_0} = \omega(2\lambda^2 - \alpha\lambda^2 - \alpha\lambda^2) = \omega\lambda^2 \left(2 - \frac{2\omega_{ii}}{\omega_{ab}} \right) = \frac{1}{2}(\omega_{ab} - \omega_{ii}) \\ \rho = 0 \\ \theta = \frac{C\omega}{4} \cdot 2(\alpha + 1) = \frac{C}{2}(\omega_{ab} + \omega_{ii}) \end{array} \right.$$

$$\therefore \frac{1}{\chi_{af}} = \frac{T}{C} + \frac{1}{2}(\omega_{ab} - \omega_{ii})$$

$$\therefore \chi_{af} = \frac{C}{T + \frac{C}{2}(\omega_{ab} - \omega_{ii})} = \frac{C}{T + T_P}$$

与反铁磁性 $T > T_N$ 时完全类似。

(二)、亚铁磁性状态 ($T < T_p$)

$T < T_p$ 时, A、B次晶格内均有自发磁化, 其自发磁化强度可由前面几个式子在 $H=0$ 计算。由于 $\omega_{aa} \neq \omega_{bb}$ 以及 $\lambda \neq \mu$, 导致各次晶格中分子场强度不等, 致使A、B位的一个磁性离子对净磁矩贡献不同。

所以亚铁磁性物质的 $M_S(T)$ 曲线随 λ 、 μ 、 α 、 β 而异。

即: 其 $M_S(T)$ 曲线形状依赖于离子在A、B位的分布以及A-A, A-B, B-B的交换作用而定。

$M_S(T)$ 曲线可用图解法求:

在 $\alpha - \beta$ 的坐标平面上, 以 λ 为参量 ($\mu = 1 - \lambda$), 即能求出 α 、 β 变化情况下不同区域内磁化强度对温度关系曲线类型。

为方便作用, 取 $\lambda = 1/3$ 、 $\mu = 2/3$, ($\mu = 2\lambda$)

I. 作双曲线AB ($\alpha \beta = 1$)

在 $T_{P_+} = 0$ 时:

$$\text{由 } T_{P_+} = \frac{1}{2} C \omega \left[(\lambda \alpha + \mu \beta) + \sqrt{(\alpha \lambda - \beta \mu)^2 + 4 \lambda \mu} \right] = 0$$

$$\Rightarrow (\lambda \alpha + \mu \beta)^2 = (\alpha \lambda - \beta \mu)^2 + 4 \lambda \mu \Rightarrow 4 \lambda \mu \alpha \beta = 4 \lambda \mu$$

$$\Rightarrow \alpha \beta = 1, (\text{双曲线})$$

此曲线以 $T_{P_+} = 0$ 得到, 代表无自发磁化的边界线。

若 α 、 β 均为负值且 $\alpha \beta > 1$, 此时:

$$T_{P_+} = \frac{1}{2} C \omega \left[(\lambda \alpha + \mu \beta) + \sqrt{(\alpha \lambda - \beta \mu)^2 + 4 \lambda \mu} \right]$$
$$< \frac{1}{2} C \omega \left[(\lambda \alpha + \mu \beta) + \sqrt{(\alpha \lambda - \beta \mu)^2 + 4 \lambda \mu \cdot \alpha \beta} \right]$$

$$= \frac{1}{2} C \omega [(\lambda \alpha + \mu \beta) + |\lambda \alpha + \mu \beta|] = 0$$

即： $T_{p+} < 0$ ，不合理。

故 $\alpha - \beta$ 平面上双曲线 A、B 以左区域不可能有自发磁化，亚铁磁性只可能在其它区域出现。

II. 作直线 CE 与 SH

$$\text{CE: } \beta = -1/2$$

$$\text{SH: } \beta = -1$$

若 $T = 0\text{K}$ 时：

$$\left\{ \begin{array}{l} M_A = \lambda M, (\text{达到饱和}) \\ M_B < \mu M, (\text{未饱和}) \\ M = NgS \mu_B \end{array} \right.$$

M 为全部晶格是某一磁性离子时的总磁矩。

系统能量:

$$E = \frac{1}{2}(M_A H_a + M_B H_b)$$
$$= -\frac{1}{2}\omega(\alpha\lambda^2 M^2 + \beta M_B^2 - 2\lambda M M_B)$$

$$\text{由 } \frac{\partial E}{\partial M_B} = 0 \Rightarrow M_B = -\frac{\lambda M}{\beta}$$

$$\text{又 } \because M_B < \mu M$$

$$\therefore \beta < -\frac{\lambda}{\mu}$$

由此得一直线方程：

$$\beta = -\frac{\lambda}{\mu} = -\frac{1}{2}, (\text{即直线CE})$$

CE 即为 M_B 从不饱和到饱和的边界线，CE 以下
为 M_A 饱和而 M_B 不饱和的自发磁化状态，此时：

$$\left(\frac{dM_s}{dT} \right)_{T=0K} \neq 0$$

$$\begin{aligned} \therefore M_s &= |M_A - M_B| = \left| \lambda M + \frac{\lambda}{\beta} M \right| \\ &= -\lambda M \left(1 + \frac{1}{\beta} \right) \end{aligned}$$

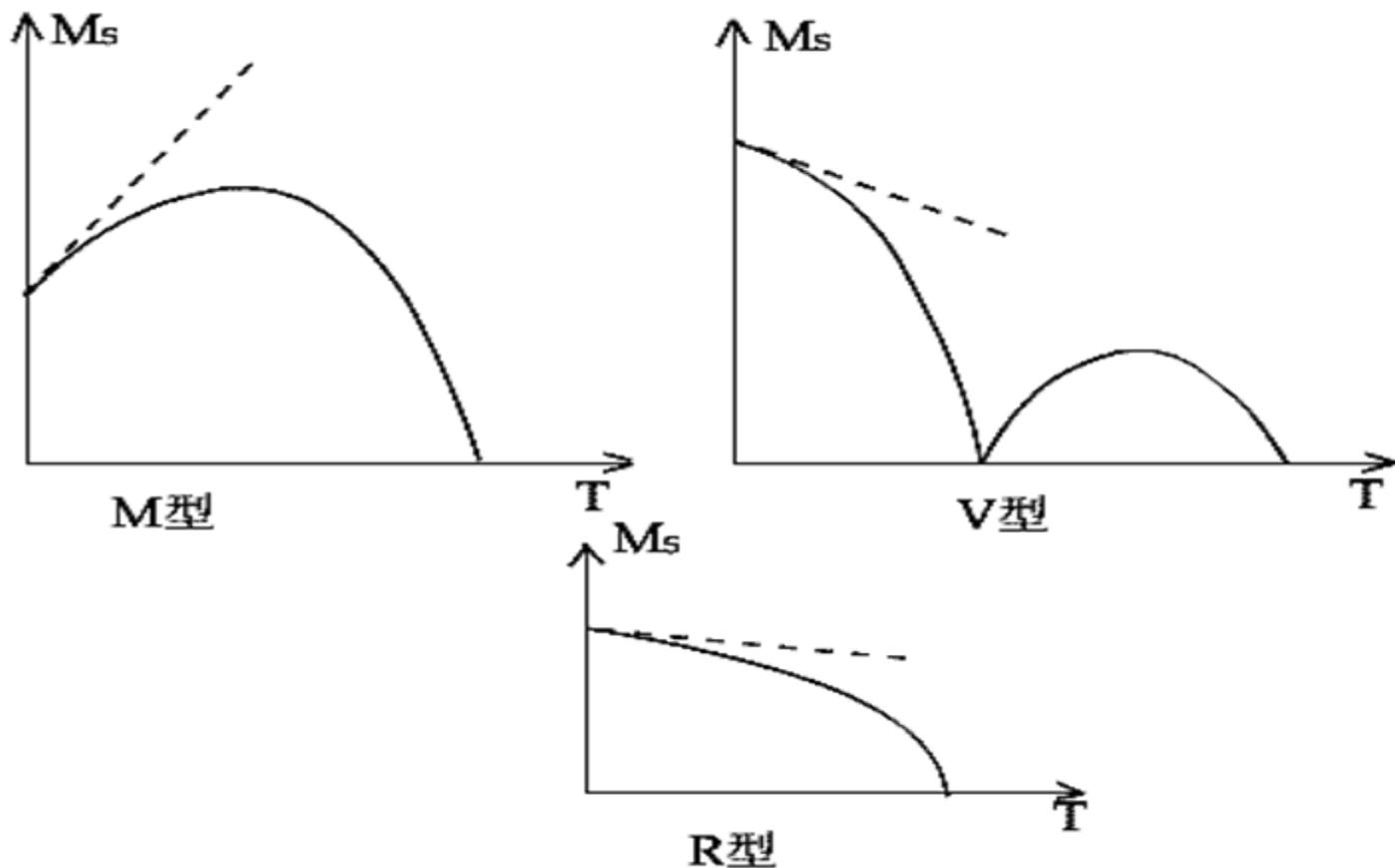
$$\Rightarrow \begin{cases} \beta > -1, M_s < 0 \\ \beta < -1, M_s > 0 \\ \beta = -1, M_s = 0 \end{cases}$$

可见 $\beta = -1$ 是一条 M_s 改变方向的边界线，即 SH 曲线， 因 M_B 未饱和，故：

$$\left(\frac{dM_s}{dT} \right)_{T=0K} \neq 0$$

图中 HSB 区域内 $M_s(T)$ 曲线为增函数，即 M 型曲线。ECSH 区域内 $M_s(T)$ 为减函数，即 V 型与 R 型。

由于这三种情况 $(dM_s/dT)_{T=0K} \neq 0$,与热力学第三定律相悖,故要用Kittel与Yaffet的三角形磁结构理论才能解释。



III. 作SD直线: $\beta = \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2}$

$T \leq T_c$ 时,自发磁化强度:

$$M_S = |\lambda M_A - \mu M_B| = \frac{Ng^2 S(S+1) \mu_B^2}{3k_B T} \omega [\lambda(\alpha+1) - \mu(\beta+1)]$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \lambda(\alpha+1) > \mu(\beta+1), & M_S > 0 \\ \lambda(\alpha+1) < \mu(\beta+1), & M_S < 0 \\ \lambda(\alpha+1) = \mu(\beta+1), & M_S = 0 \end{cases}$$

$\therefore \lambda(\alpha+1) = \mu(\beta+1)$ 为 M_S 变号的边界线, 即:

$$\beta = \frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2} \text{ (即SD直线)}$$

在SD右边 $M_S > 0$, SD左边 $M_S < 0$, 于是在SD与CE所包围的区域内 $M_S(T)$ 会出现符号变化, 使 $M_S(T)$ 曲线具有N型特点。

M_S 符号改变时对应的温度称为抵消点温度 T_d 。

N型曲线是铁氧体所具有的独特性能。在 $T=T_d$ 处，虽然 $M_S=0$ ，但 $|\lambda M_a|=|\mu M_b| \neq 0$ ，且 $M_a \neq M_b$ ，在 T_d 两侧， $M_S \neq 0$ ，因此 T_d 与 T_c 有不同的物理意义。

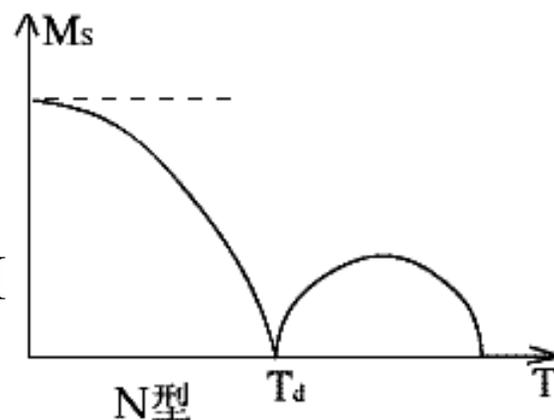
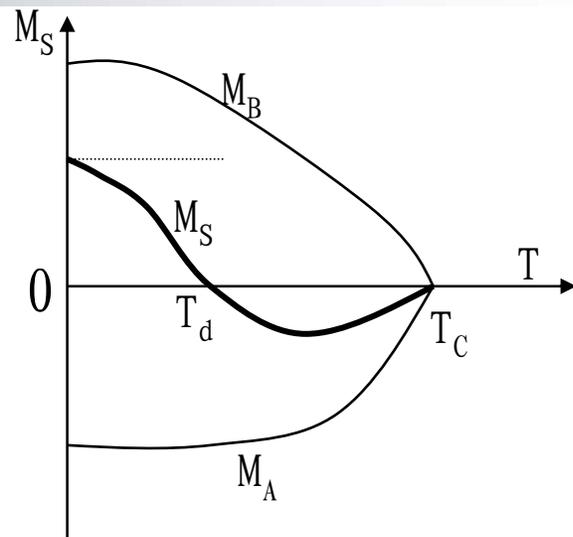
IV. 作CK直线: ($\alpha = -2$)

若 $T=0K$ 时， M_B 达到饱和： $M_B = \mu M$
而 M_A 未饱和： $M_B < \lambda M$

同样，由：

$$\frac{\partial E}{\partial M_A} = 0 \Rightarrow M_A = -\lambda M \text{ (照II中同样处理)}$$

$$\therefore \alpha = -\frac{\mu}{\lambda} = -2$$



即为 $T=0K$ 时 M_A 由不饱和到饱和的分界线（CK）。

图中KCA区域 M_A 不饱和， $(dM_S/dT)_{T=0K} \neq 0$ ，因而出现M型，CK直线以右 M_A 与 M_B 在 $T=0K$ 时均可达到饱和

V. 作CF直线（ $\beta = 1/2(\alpha + 1)$ ）

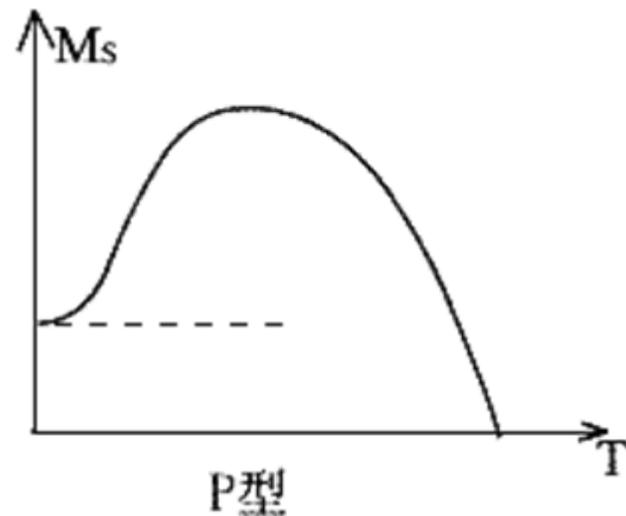
若 $T=0K$ 时， M_A 、 M_B 均达到饱和，由：

$$\alpha = -\frac{\mu}{\lambda}, \beta = -\frac{\lambda}{\mu} \Rightarrow \lambda(\alpha - 1) = \mu(\beta - 1)$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2}, (CF \text{ 直线})$$

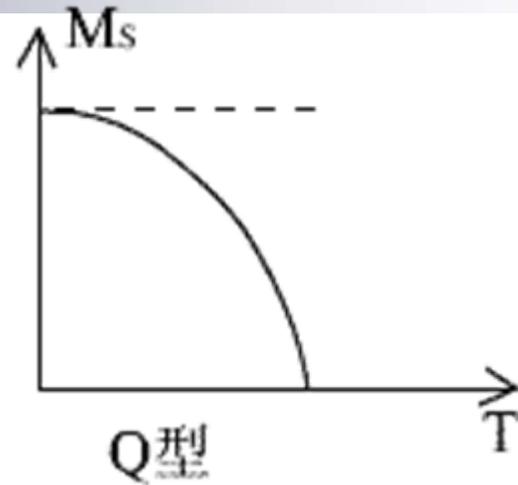
CF左边为P型，右边Q型

P型： $(dM_S/dT)_{T=0K} = 0$ ，在
0K附近斜率 >0 ，原因是：
 $dM_A/dT > dM_B/dT$



Q型：在T为0~ T_N 范围内， M_A 与 M_B 随T变化相似，故：

$M_S(T) = |M_A - M_B|$
形状与正常铁磁性的M(T)相似。



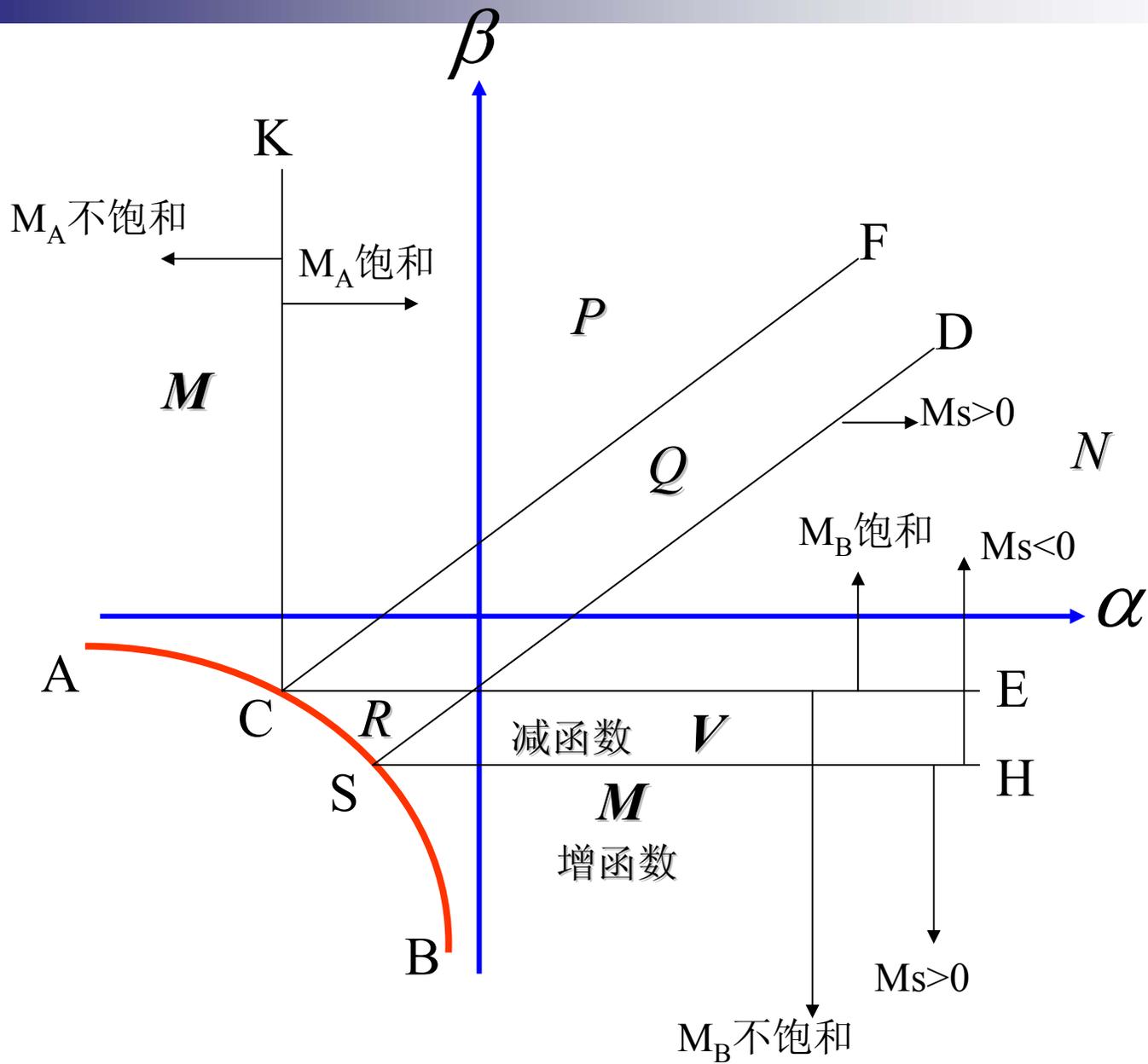
结论：

1. 大多数尖晶石与磁铅石型铁氧体 $M_S(T)$ 曲线呈P、Q型。
2. 大多数稀土元素石榴石型铁氧体的 $M_S(T)$ 曲线为N型，**所有石榴石型铁氧体的 T_C 基本相同**。原因：占据24c位的 R^{2+} 离子在0K时具有高的次晶格磁化强度，此时24c位的磁化强度反平行于 Fe^{3+} 的净磁化强度；由于24c位与16a、24d位的耦合比较弱，当温度升高时，24c位的磁化强度迅速下降，因而在某一温度处总自发磁化强度刚好等于零，出现抵消点温度；当温度更高时， Fe^{3+} 的磁矩开始起主导作用，于是又出现自发磁化强度。而 $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ 之间的耦合强，正是由于这个强耦合作用决定了石榴石型铁氧体的居里温度 T_c 基本相同。

3. 铁氧体的 $(dM_S/dT)_{T=T_c}$ 有极限值，与铁磁性物质不同。
4. 铁氧体的旋磁比 γ_{eff} 随温度变化，且有反常现象。

$$\gamma_{eff} = \frac{M}{P} = \frac{M_A - M_B}{\frac{M_A}{\gamma_A} - \frac{M_B}{\gamma_B}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T_d \text{ 时, } M = 0, \therefore \gamma_{eff} = 0 \\ T \text{ 使 } \left(\frac{M_A}{\gamma_A} - \frac{M_B}{\gamma_B} \right) = 0 \text{ 时, } \gamma_{eff} = \infty \end{array} \right.$$



- return1
- return2
- return3
- return4
- return5
- return6

第六节 直接交换作用

1928年，弗仑克尔提出：自发磁化起源于电子间特殊的相互作用；海森堡证明：分子场是量子力学交换作用的结果。

从此得到结论：铁磁性自发磁化起源于电子间的静电交换相互作用。

一、交换作用模型

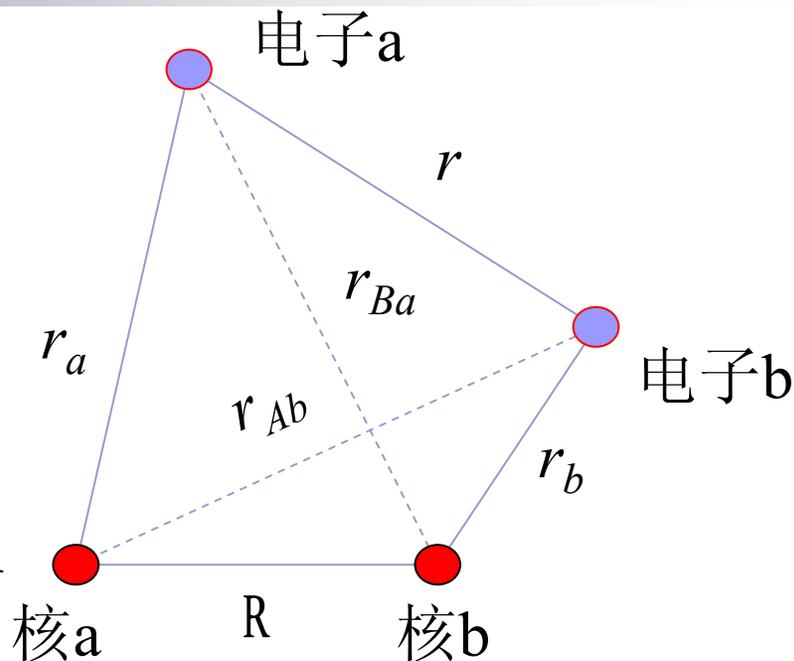
（一）、交换作用原理（以 H_2 中两个电子的相互作用来说明交换作用的原理）

1、轨道波函数

当 $R \rightarrow \infty$ ， $H_2 \rightarrow 2H$ （孤立），其波函数分别为：

$$\left\{ \begin{aligned} \varphi_A = (\varphi_{r_a}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_a}{a_0}} \\ \varphi_B = (\varphi_{r_b}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_b}{a_0}} \end{aligned} \right.$$

a_0 为原子的玻尔半径, 0.529 \AA



$\therefore H_2$ 系统的波函数为:

$$\varphi_I = \varphi_A(r_a) \varphi_B(r_b)$$

又当 $R \rightarrow$ 无限小时, 两个H相互靠近形成 H_2 , 此时电子是全同的, 无法区别属于那个原子,

$$\therefore \varphi_{II} = \varphi_A(r_b) \varphi_B(r_a)$$

$\therefore H_2$ 系统的波函数应为 φ_I 与 φ_{II} 的线性组合。

经微扰计算，其能量：

$$\begin{cases} E_S = 2E_0 + \frac{K'+A'}{1+\Delta^2}, \text{相应于对称函数} \\ E_A = 2E_0 + \frac{K'-A'}{1+\Delta^2}, \text{相应于反对称函数} \end{cases}$$

E_0 为氢原子能量， $\frac{K'\pm A'}{1+\Delta^2}$ 为微扰后能量修正项。

$$K' = \iint \varphi_A^*(r_a) \varphi_B^*(r_b) \left[\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{Ab}} - \frac{e^2}{r_{Ba}} \right] \varphi_A(r_a) \varphi_B(r_b) d\tau_1 d\tau_2$$

$$A' = \iint \varphi_A^*(r_a) \varphi_B^*(r_b) \left[\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right] \varphi_A(r_b) \varphi_B(r_a) d\tau_1 d\tau_2$$

$$\Delta^2 = \int \varphi_A^*(r_a) \varphi_B(r_a) d\tau_1 \int \varphi_B^*(r_b) \varphi_A(r_b) d\tau_2 = \left| \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau \right|^2$$

φ_A 与 φ_B 为正交函数时，重叠积分 $\Delta=0$

$$\therefore \begin{cases} E_S = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K + A \\ E_A = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K - A \end{cases}$$

$$K = \iint |\varphi_A(r_a)|^2 |\varphi_B(r_b)|^2 \left[\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{Ab}} - \frac{e^2}{r_{Ba}} \right] d\tau_1 d\tau_2$$

$$A = \iint \varphi_A^*(r_a) \varphi_B(r_a) \varphi_B^*(r_b) \varphi_A(r_b) \left[\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right] d\tau_1 d\tau_2$$

A为 **交换积分**：电子—电子、原子核—电子间静电交换作用。

2、自旋波函数

令两个电子的自旋分别为 S_a , S_b , 其取向如下四种方式:

S_a S_b

$$\uparrow \quad \uparrow \quad \varphi_1(S_a, S_b) = \varphi_{1/2}(S_a)\varphi_{1/2}(S_b)$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \varphi_2(S_a, S_b) = \varphi_{-1/2}(S_a)\varphi_{-1/2}(S_b)$$

$$\uparrow \quad \downarrow \quad \varphi_3(S_a, S_b) = \varphi_{1/2}(S_a)\varphi_{-1/2}(S_b)$$

$$\downarrow \quad \uparrow \quad \varphi_4(S_a, S_b) = \varphi_{-1/2}(S_a)\varphi_{1/2}(S_b)$$

则满足对称性要求的自旋波函数为:

反对称性:

$$\psi_A = \varphi_{1/2}(S_a)\varphi_{-1/2}(S_b) - \varphi_{-1/2}(S_a)\varphi_{1/2}(S_b) \cdots \cdots (S = 0, S_z = 0)$$

代表两电子反平行自旋。

对称性:

$$\psi_S = \begin{cases} \varphi_{1/2}(S_a)\varphi_{1/2}(S_b)\cdots\cdots\cdots(S=1, S_z=1) \\ \varphi_{-1/2}(S_a)\varphi_{-1/2}(S_b)\cdots\cdots\cdots(S=1, S_z=-1) \\ \varphi_{1/2}(S_a)\varphi_{-1/2}(S_b)+\varphi_{-1/2}(S_a)\varphi_{1/2}(S_b)\cdots\cdots(S=1, S_z=0) \end{cases}$$

3、总波函数

由于电子是费米子，故包括轨道波函数与自旋波函数的总波函数须取反对称形式：

$$\Phi = c\mu\chi \Rightarrow \begin{cases} \phi_1 = c\mu_S\chi_A \\ \phi_2 = c\mu_A\chi_S \end{cases}$$

c : 归一化常数, μ 轨道波函数, χ 自旋波函数

$$\Phi_1 = [\varphi_A(r_a)\varphi_B(r_b) + \varphi_A(r_b)\varphi_B(r_a)] \\ \times [\varphi_{1/2}(S_a)\varphi_{-1/2}(S_b) - \varphi_{-1/2}(S_a)\varphi_{1/2}(S_b)]$$

$$\Phi_2 = [\varphi_A(r_a)\varphi_B(r_b) - \varphi_A(r_b)\varphi_B(r_a)] \\ \times \begin{cases} \varphi_{1/2}(S_a)\varphi_{1/2}(S_b) \\ \varphi_{-1/2}(S_a)\varphi_{-1/2}(S_b) \\ \varphi_{1/2}(S_a)\varphi_{-1/2}(S_b) + \varphi_{-1/2}(S_a)\varphi_{1/2}(S_b) \end{cases}$$

$$\Phi_1 \text{ 能量对应 } E_S \text{ (单重态)} : E_S = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + k + A$$

$$\Phi_2 \text{ 能量对应 } E_A \text{ (三重简并)} : E_A = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + k - A$$

讨论:

1. H_2 的 $A < 0$, $\rightarrow E_S < E_A \rightarrow$ 电子自旋反平行取向最稳定 (能量低)
2. 对其它体系, 若 $A > 0$, $\rightarrow E_S > E_A \rightarrow$ 电子自旋平行取向 \rightarrow 自发磁化。

结论:

静电交换作用影响自旋的排列:

- $A > 0$, 平行取向 (铁磁性排列), 能量低;
- $A < 0$, 反平行取向 (反铁磁性排列), 能量低。

(二)、自旋与能量的联系

$$\vec{S} = \vec{S}_a + \vec{S}_b$$

(自旋角动量算符: $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$)

s 取值为 $\frac{1}{2}$, $\therefore S_a^2, S_b^2$ 的本征值为 $\frac{3}{4}$)

$$\therefore \vec{S}^2 [= S(S+1)] = (\vec{S}_a + \vec{S}_b)^2 = S_a^2 + S_b^2 + 2\vec{S}_a \cdot \vec{S}_b$$

\therefore 自旋平行时: $S = 1, \Rightarrow 2\vec{S}_a \cdot \vec{S}_b = 1/2$, 对应: $E_A = 2E_0 + K - A$

自旋反平行时: $S = 0, \Rightarrow 2\vec{S}_a \cdot \vec{S}_b = -3/2$, 对应: $E_S = 2E_0 + K + A$

$$\Rightarrow E = 2E_0 + K - \frac{1}{2}A - 2A(\vec{S}_a \cdot \vec{S}_b) = E' + E_{ex}$$

交换能: $E_{ex} = -2A\vec{S}_a \cdot \vec{S}_b$

对于基态，要求 $E_{\text{ex}} < 0$ （以满足能量最低原则），

$$\therefore -2A\bar{\mathbf{S}}_a \cdot \bar{\mathbf{S}}_b < 0 \quad \Rightarrow$$

1. 若 $A < 0$, 则 $\bar{\mathbf{S}}_a \cdot \bar{\mathbf{S}}_b = S_a S_b \cos \theta < 0$ ，自旋反平行为基础态（反铁磁性或亚铁磁性）；
2. 若 $A > 0$, 则 $\bar{\mathbf{S}}_a \cdot \bar{\mathbf{S}}_b = S_a S_b \cos \theta > 0$ ，自旋平行为基态（铁磁性）；
3. 若 $A = 0$ ，系统能量与近邻电子磁性壳层中电子相对取向无关，因此物质呈顺磁性。

（**A是决定物质磁性的重要参量**）

若磁性晶体单位体积中有 N 个原子，则：

$$E_{\text{ex}} = -2 \sum_{i < j}^N A_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

注：

1. 交换作用只有发生在磁性原子或离子间时才会对自发磁化产生影响。
2. 交换作用是一种近程作用，只能在最近邻之间。
 - a、若*i*原子与*j*原子相距很远，则： $A_{ij}=0$
 - b、 $A_{ij} \approx A_{i, j+1}$
3. 因此可以认为 $A_{ij}=A$ （常数）

$$\therefore E_{ex} = -2A \sum_{i < j}^N \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

4. 若相邻自旋夹角很小， $\mathbf{S}_i = \mathbf{S}_j = S$ ，则：

$$\therefore E_{ex} = -2AS^2 \sum_{i < j}^N \cos \phi_{ij}$$

二、海森堡铁磁性理论

在由N个原子组成的系统中，每个原子只有一个电子对磁性作贡献。

设： s 为每个电子的自旋量子数； S 为N个电子的总自旋量子数，则系统中的电子自旋角动量总矢量平方为：

$$\left(\sum_i^N \sigma_i \right)^2 = \sum_i^N \sigma_i^2 + \sum_{i \neq j}^N \sigma_i \cdot \sigma_j = Ns(s+1)\hbar^2 + \sum_{i \neq j}^N \sigma_i \cdot \sigma_j = S(S+1)\hbar^2$$

$$\therefore \sum_{i \neq j}^N \sigma_i \cdot \sigma_j = S(S+1)\hbar^2 - Ns(s+1)\hbar^2$$

$\therefore \sigma_i \cdot \sigma_j$ 在系统中共有 $N(N-1)$ 项，故 $\sigma_i \cdot \sigma_j$ 的平均值 $\langle \sigma_i \cdot \sigma_j \rangle$ 为：

$$\langle \sigma_i \cdot \sigma_j \rangle = \frac{\sum_{i \neq j}^N \sigma_i \cdot \sigma_j}{N(N-1)} = \frac{S(S+1)\hbar^2 - Ns(s+1)\hbar^2}{N(N-1)} = \langle s_i \cdot s_j \rangle \hbar^2$$

$$\therefore \langle s_i \cdot s_j \rangle = \frac{S(S+1) - Ns(s+1)}{N(N-1)}$$

若近邻电子数为 Z ，由于直接交换作用的近程性，系统中应共有 $\frac{N}{2} Z$ 个交换作用项。

$$\therefore E_{ex} = \left(\frac{N}{2} Z \right) \cdot \left[-2A \langle s_i \cdot s_j \rangle \right] = \frac{-ZA}{N-1} [S(S+1) - Ns(s+1)]$$

又 $\because N$ 与 S 很大，而 $s = \frac{1}{2}$

$$\therefore E_{ex} \approx \frac{-ZA}{N} S^2$$

1、分子场本质

按分子场理论：

$$E_{ex} = -\int_0^{M_s} H_{mf} dM = -\int_0^{M_s} \omega M dM = -\frac{1}{2} \omega M_s^2$$

$$\because M_s = 2S\mu_B, \therefore E_{ex} = -2\omega S^2 \mu_B^2$$

$$\therefore -\frac{ZA}{N}S^2 = -2\omega S^2 \mu_B^2$$

$$\therefore \omega = -\frac{ZA}{2N\mu_B^2} \propto A$$

由此说明分子场的性质和来源是静电交换相互作用，也说明自发磁化起源于静电交换相互作用。

2、铁磁性居里温度 T_C 的本质

对铁磁性物质，近似有： $J \approx S$ ， $g_J=2$

$$\therefore T_C = \omega \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$$

$$= \omega \frac{4N\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}$$

$$= \frac{ZA}{2N\mu_B^2} \cdot \frac{4N\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}$$

∴ 居里温度与交换积分间的关系为：

$$T_C = \frac{2AZ}{3k_B} S(S+1) \propto A$$

说明 T_C 的本质是铁磁性物质内静电交换作用强弱的宏观表现。

A 越大，交换作用越强，自旋平行取向的能力越强，要破坏这种作用所需的能量越高，也即 T_C 越高。

3、自发磁化强度

海森堡对铁磁性物质的 M_S 作了近似计算：

$$\frac{M_S}{M_0} = th \left(\frac{M_S / M_0}{T / T_C} \right)$$

与Brillouin函数在 $J=1/2$ 时形式一样。

三、铁磁性条件

- 1、必要条件：原子具有固有磁矩（有磁性壳层）
- 2、充分条件： $A > 0$

$$A = \iint \varphi_i^*(r_i) \varphi_j(r_i) \varphi_i(r_j) \varphi_j^*(r_j) \left[\frac{e^2}{r_{ij}} - \left(\frac{e^2}{r_i} + \frac{e^2}{r_j} \right) \right] d\tau_1 d\tau_2$$

r_{ij} : 电子i与j间的距离;

$r_i(r_j)$: $i(j)$ 电子与自己核间的距离。

$\therefore A = f(r_{ij}, r_i, r_j)$, 且A与波函数性质有关。

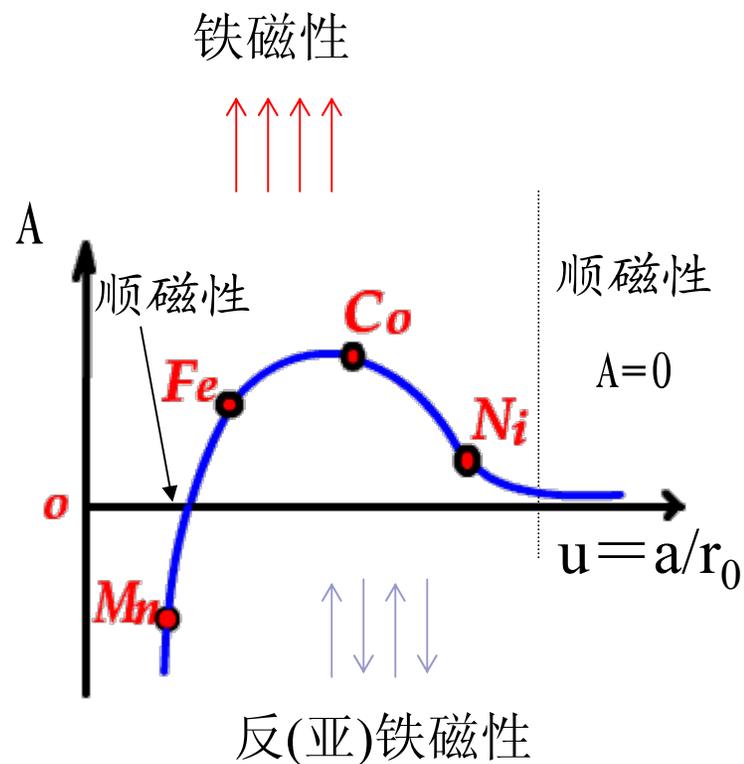
$A \sim (a/r_0)$ 关系曲线:

1. 原子间距大 ($\mu = a/r_0$), 电子云重叠少或无重叠, 则交换作用弱或无。
2. 原子间距太小, 会导致

$$\frac{e^2}{r_{ij}} < \left(\frac{e^2}{r_i} + \frac{e^2}{r_j} \right) \text{ 从而使}$$

$A < 0$, 自旋反平行。

3. $3 < a/r_0 < 5$ 时, $A > 0$, 且较大。



a : 晶格常数
 r_0 : 未满壳层半径

Slater—Betle 曲线

四、Heisenberg铁磁性的局限性

Heisenberg的d-d交换作用数值很小，远不能解释高的居里温度，这个模型原则上对金属物质不适合，其定量计算不实用于实际物质。

由于其模型与计算的简单化，存在以下缺点：

1. 他认为电子是局域的，交换作用是直接的，每个原子中的电子不可能从一个原子转移到另一个原子。故不适应于过渡金属、稀土元素以及铁氧体（原因是3d电子是巡游的，在各原子的d轨道上依次游移）。
2. 他假设状态分布集中于能量重心，显然也不合实际。

第七节 超交换作用

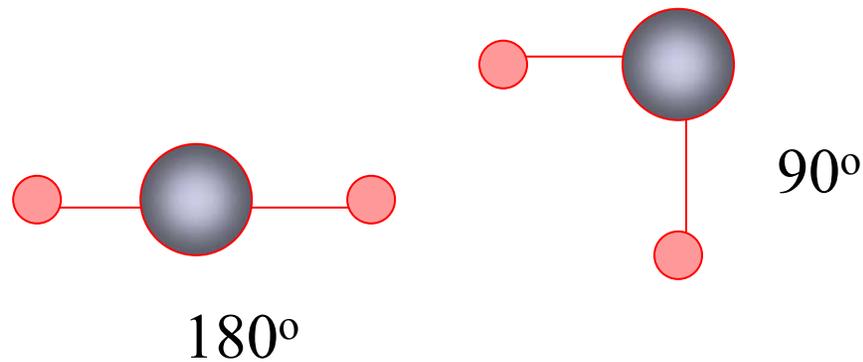
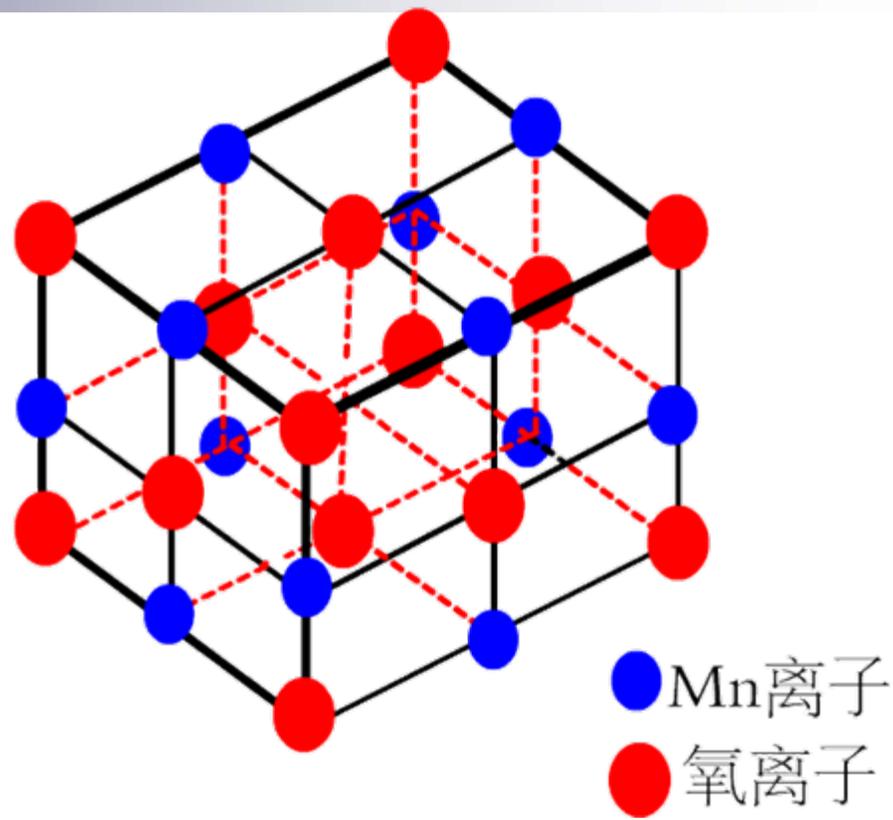
对于反铁磁性与亚铁磁性的晶体（如：NiO、FeF₂、Fe₃O₄），磁性离子间的交换作用是以隔在中间的非磁性离子为媒介来实现的——超交换作用

一、超交换作用原理（以MnO为例）

$$\text{Mn}^{2+}: 3s^2 3d^5, L=0, S=5/2, \mu = 2S \mu_B = 5 \mu_B$$

$$\text{O}^{2-}: 1s^2 2s^2 2p^6, L=0, S=0, \mu = 0$$

MnO具有面心立方结构， $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ 的耦合有两种键角： 180° 和 90°

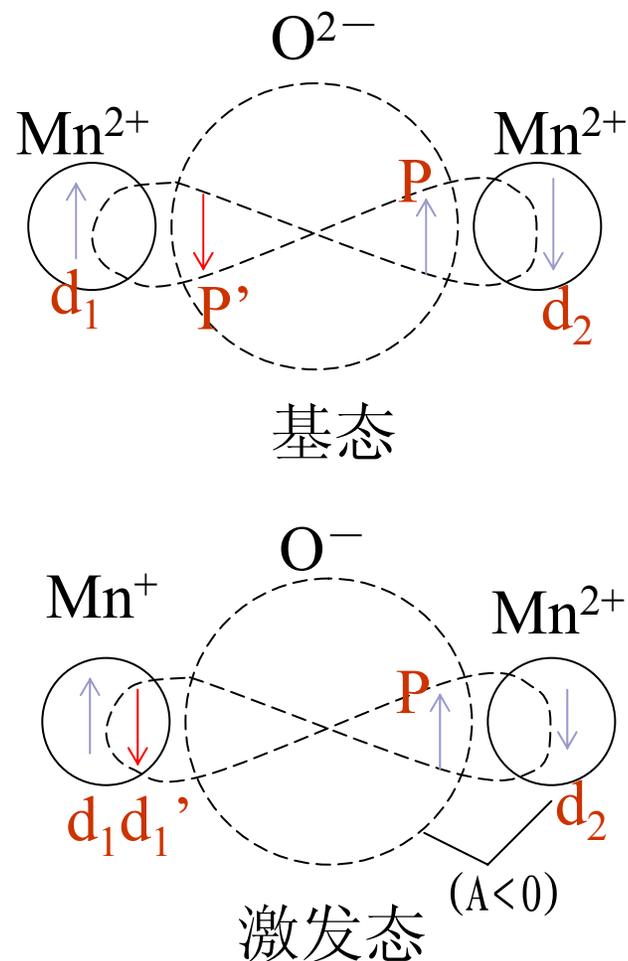


以 180° 为例：

1. 基态时，磁性离子 Mn^{2+} 不可能通过 O^{2-} 发生相互作用，同时， $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-}$ 也无交换作用。

2. 处于激发态：

O^{2-} 的一个激发态跃到邻近的 Mn^{2+} 中去。最容易的是沿 Mn^{2+} 方向具有伸展波函数的 $2p$ 电子，使 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{1-}$ ($L=1, S=1/2, \mu \neq 0$)，故 O^{1-} 可以与邻近的 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子发生直接交换作用。



由 O^{1-} 与 Mn^{2+} 的直接交换积分 $A < 0$ 。由此导致了 O^{2-} 两侧成 180° 键角耦合的两个 Mn^{2+} 的自旋反平行排列。

二、铁氧体中超交换作用类型

金属离子分布于A、B位，其最邻近均为 O^{2-} ，故有三种超交换类型：A—A、A—B与B—B（见教材P₁₄₁ Fig.3-24)

由于 O^{2-} 中最容易发生跃迁的是沿 Mn^{2+} 方向具有伸展波函数的2p电子，且2p轨道波函数为哑铃状，故超交换作用最易发生在 180° 方向，所以**A—B超交换作用最强；B—B次之；A—A最弱。**

第八节 低温自旋波理论

一、自旋波理论地要点

1、模型：采用海森堡的局域电子交换作用模型。

2、假设：

a) 原子磁矩来源于3d电子自旋，且每个电子只有一个未抵消的自旋。

b) $T=0\text{K}$ 时，自旋完全平行。

c) T 升高，部分自旋反向，且 T 越高反向自旋数越多。

在一定温度下，自旋间交换作用和热运动作用处于统计平衡状态。

d) 自旋反向不是固定在某几个电子上，自旋磁矩之间的交换作用以波动形式在各原子间传播。——自旋波

二、低温自发磁化的 $T^{3/2}$ 定律

对于上面所假设的系统，可以只考虑哈密顿量中与自旋有关的部分：

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

式中：

1. 右边第一项电子自旋在外场中的塞曼能量，即自旋磁矩在 H 中的磁位能。
2. 右边第二项为邻近自旋交换能，求和仅限于近邻。
3. 第三项为自旋磁矩间的偶极矩相互作用能，由于是长程作用，求和遍及全部自旋。

对于铁磁性物质 ($A>0$)，自旋倒向，将引起交换能增加较大，而磁偶极矩相互作用能增加较小。所以为计算方便，将磁偶极矩相互作用忽略。

∴当 $H=0$ 时，有：

$$\hat{H}_{ex} = -2A \sum \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

(一)、一维原子线链

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自旋，设相邻原子间距为 a ：

1. $T=0K$ ，系统处于基态，各电子自旋全部向上。

基态波函数为：

$$\psi_g = a_1 a_2 a_3 \cdots a_n \cdots a_N$$

可由薛定愕方程：

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

解得：基态能量为：

$$E_g = -\frac{N}{2} A$$

2. $T \gtrsim 0K$ ，部分自旋倒向（激发态）

设 l 个自旋倒向，则同样由薛定愕方程可得能量：

$$E^{(l)} = E_g + \sum_k n_k \varepsilon_k$$

∴ 由于 l 个自旋倒向引起得能量增加为：

$$\Delta E = E^{(l)} - E_g = \sum_k n_k \varepsilon_k$$

此即自旋波能量 ε

$$\varepsilon_k = 2A[1 - \cos ka] \approx Aa^2 k^2 \quad (ka \ll 1)$$

(为一个自旋倒向引起的能量增加。)

$$k = \frac{2\pi}{Na} \nu$$

$$\nu = 0, 1, 2, 3 \dots, N-1$$

$$\text{或 } \nu = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \pm \frac{N}{2}$$

$$\sum_k n_k = l$$

k 为自旋波波矢

(二)、三维铁磁晶体

在低温($T \gtrsim 0$)时, , 设矢径为 l 的电子自旋倒向, 同样可求得一个自旋波的能量:

$$\varepsilon_k = AZ(1 - r_k), \text{ 其中: } r_k = \frac{1}{Z} \sum_{\rho} e^{-ik\rho}$$

Z : 晶体配位数

ρ : 格点 l 到其到最近邻格的位矢

自旋波矢 k 的分量为:

$$k_x = \frac{2\pi}{Na} v_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{Na} v_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{Na} v_z$$

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

\therefore 对含 N 个原子, 且 l 个自旋倒向的自旋波总能量为:

$$\varepsilon = \sum_{v=0}^{N-1} n_v \varepsilon_v \quad ; \quad \sum_{v=0}^{N-1} n_v = l$$

(三)、铁磁性统计理论

当 $H \neq 0$ 时, l 个自旋倒向出现后, 系统具有的磁位能为:

$$u = -(N - 2l)\mu_B H = -N\mu_B H + \sum_{v=0}^{N-1} n_v 2\mu_B H, (l = \sum_{v=0}^{N-1} n_v)$$

故整个晶体在基态时候的能量变化为:

$$\Delta E = \varepsilon + u$$

$$= \sum_{v=0}^{N-1} n_v \varepsilon_v + \left(-N\mu_B H + \sum_{v=0}^{N-1} n_v 2\mu_B H \right)$$

$$= -N\mu_B H + \sum_{v=0}^{N-1} n_v (\varepsilon_v + 2\mu_B H)$$

$$\therefore \text{配分函数为: } Z = \sum_{l=0}^N \sum_{v=0}^l e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

$$\therefore M = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = N \mu_B - 2 \mu_B \sum_{v=0}^{N-1} \frac{1}{e^{\alpha+\beta} - 1}$$

$$\begin{cases} \alpha = \frac{2 \mu_B H}{k_B T} \\ \beta = \frac{A a^2}{k_B T} \end{cases}$$

最后解出：

$$M_S = M_0 \left[1 - 0.1187 a \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

即为Bloch的 $T^{\frac{3}{2}}$ 定律

式中， a 随晶格类型的不同而不同：

简单立方： $a=2$

体心立方： $a=1$

面心立方： $a=1/2$

在很低的温度下，结果与实验相符。但也存在缺陷：

1. 只考虑了反向自旋不相邻的情况。其结论只有在反向自旋数目较少（即 T 很低）时才正确。
2. 将各种自旋波叠加在一个同一原子上，而实际上同一格点处出现的自旋波数量有限。

第九节 铁磁性的能带理论模型

前面介绍的铁磁性理论主要建立在海森堡交换作用模型的基础上的，这一模型成功地解释了自发磁化的起源，其主要特点是认为对磁性作贡献的电子被束缚于各个原子中，故又称为局域电子模型。局域电子模型不适应于铁族（3d）钪族（4d）等过渡金属及其合金。因为这类金属与合金中对磁性作贡献的电子呈扩展状态，形成了一窄的能带。

金属铁磁性理论的研究始于20世纪30年代，在这一理论的早期研究中建立了两种模型：

1. 范弗列克 (Van Vleck) 模型 (广义海森堡模型) :

认为过渡金属中的磁电子局域于各个原子周围, 最多只能从一个原子的局域态跃迁到另一个原子的局域态, 故这样的电子应采用原子波函数描写。

2. 巡游电子模型 (能带模型) :

该模型由布络赫、莫特、斯托纳、斯来特提出并发展起来。

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, 只能在各原子的d轨道间游移, 从而形成一窄能带, 故这样的电子应用能带理论描写, 同时还应考虑电子间的关联与交换作用。

能带模型可解释:

- a. Fe、Co、Ni金属原子磁矩为 $2.2 \mu_B$ 、 $1.7 \mu_B$ 、 $0.6 \mu_B$ 而非 μ_B 的整数倍。
- b. 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, 且也与饱和磁矩无关。

能带模型的简单介绍:

根据集体电子论, 过渡金属的4s电子在晶格中运动, 其总能量即为动能:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar^2 k^2}{m^*}$$

m^* : 电子的有效质量

由能带论知, 具有能量为E的电子数目按能态密度D(E)分布:

$$D(E) = D \int \frac{1}{|\nabla_K E|} dA$$

D: 状态分布密度

dA: 等能面的面积元

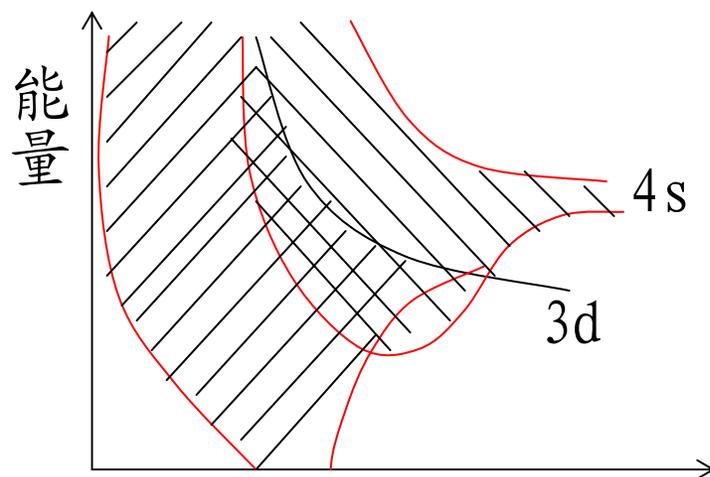
$|\nabla_K E|$: 沿等能面法线方向能量的改变率

因此, 电子分布于若干密集能态组成的能带中。

铁族元素的3d层是密集电子云，大部分分布于原子核周围的原子间距以内，而4s层稀少地分布于几个原子范围内。随着原子间距地增加，二者能带宽度均逐渐减小，最后接近一单能级（如图）。两能带中有一部分重叠，表明3d与4s电子可以相互转移。

由于电子自旋正负两个方向取向，3d、4s能带又可分为两个副能带（如教材P₁₄₇图3-27），4s的正负副能带高度相等，电子数相等；而对于3d能带，由于交换分裂导致其正负副能带高度不等（3d负副能带高），充满电子的程度也不一样。

由3d正负副能带中电子浓度差数即可得到原子磁矩(如教材P₁₄₈表3-10)，(非 μ_B 的整数倍)。



原子间距

第十节 RKKY理论

稀土金属及其合金表现出多种磁结构，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源于未满壳层的4f电子，而4f电子是内层电子，深深的“隐居”于原子之中，外面有5s²电子于5p⁶电子作屏蔽，故4f电子的波函数被紧紧的局限于原子核周围，不同原子的4f电子波函数几乎不重叠，因而海森堡的直接交换作用极其微弱，那么，稀土金属及其合金的磁性是如何产生的呢？

早在1954年，茹德曼与基尔特为解释在核磁共振实验中所观察到的Ag的吸收线增宽现象，曾引入了核磁自旋与传导电子自旋间的交换作用，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自旋间的相互作用。

后来，胜谷与芳田引用此机制，研究了Mn—Cu合金的核磁共振超精细结构，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。

1. RKKY交换作用定义：

局域电子通过传导电子的极化而发生的一种间接交换作用。

2.RKKY理论对稀土金属及合金的磁性的解释

基本思想：4f电子是完全局域的，6s电子则是游动的，并作为传导电子。f电子可以与s电子发生交换作用，使s电子极化，被极化后的s电子的自旋对f电子的自旋取向会发生影响，结果形成以游动的s电子为媒介，使磁性原子（离子）中的4f局域电子自旋与及近邻近的原子（离子）中的4f局域电子自旋之间产生交换作用。

3. RKKY理论（简述）：

$$\hat{H} = H_0 + H_1$$

$$H_0 = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(i) \right], \quad \text{单电子哈密顿量}$$

$$H_1 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad \text{各电子间的相互作用}$$

波函数： $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$, $u_k(\mathbf{r})$ 为晶格周期性函数

利用二次量子化方法，考虑传导电子间的均匀极化，并计算传导电子波函数的一级微扰，以及 H_{ex} (交换作用哈密顿)的一级微扰能量与二级微扰能量，最后可得：

$$J(R_{m,n}) = -\frac{3NV}{16\pi\epsilon_f} |j(0)|^2 \frac{\cos(2k_f R_{m,n}) - \frac{\sin(2k_f R_{m,n})}{2k_f R_{m,n}}}{R_{m,n}^3}$$

$$R_{m,n} = \vec{R}_m - \vec{R}_n, (\text{两个原子间距})$$

k_f : 费米球半径

J 是位于 R_m 、 R_n 处两个局域电子间的交换积分，又称为RKKY积分。

结论:

1. 随着 $R_{m,n}$ 的变化, $J(R_{m,n})$ 可正可负; 当 $R_{m,n}$ 逐渐增大时, $J(R_{m,n})$ 振荡式减弱 (P₁₅₃ Fig.3-28)。

这可以说明稀土金属以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。

2. $J(R_{m,n})$ 在空间的振荡周期为: $T = \pi/k_f$, 而 k_f 与传导电子数 N 有关, 因而 $J(R_{m,n})$ 改变符号的节点位置与传导电子密度有关。

说明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。

习题三

P₁₅₅: 3.2、3.3、3.5、3.6、3.7、3.10、3.11

补充:

1. 若要用饱和磁化强度 M_S 高的铁氧体, 计算后提出用哪一种?

铁氧体: CuFe_2O_4 ZnFe_2O_4 Fe_3O_4 NiFe_2O_4 MnFe_2O_4

晶格常数: 8.22\AA 8.44\AA 8.31\AA 8.34\AA 8.22\AA

2. 镍锌铁氧体的分子磁矩为 $M=6.5 \mu_B$, 求其离子分布式。