

方家以磁石磨针锋，则能指南；然常微偏东，不全南也。……取新纆中独茧缕，以芥子许腊缀于针腰，无风处悬之，则针常指南。其中有磨而指北者。予家指南、北者皆有之。磁石之指南，犹柏之指西，莫可原其理

— 沈括《梦溪笔谈》

对磁性材料和现象的认识，可以追述到公元前 800 年，在希腊的文献中已有关于磁铁矿¹ $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的记载希腊人发现这种从 Magnesia 省开采的矿石对铁器有强大的吸力。有希腊学派 (animists) 认为磁石是神的赐予，才具有如此神奇的性质，有的希腊老学究甚至认为磁铁矿具有灵魂。而另一个学派 (atomisticists) 认为铁具有“湿度”，而磁铁矿总是口渴，所以会“吃”铁。之后还产生了气味说，认为磁铁会放出透明的释放物 (effluvia)，产生磁现象。

而磁性和磁性材料的第一个应用，可能是制作用于导航的指南针。“司南”一词最早出现于战国韩非子《有度篇》² 东汉王充《论衡·是应篇》有“司南之杓，投之于地，其柢指南”，一般认为这是指南针的明确记载。³ 欧洲确定的有使用指南针的记载大概是在公元 12 世纪。

一个早期重要的关于磁现象的观测性研究，是法国学者 Pierre Pélerin⁴ 在公元 1269 年关于磁铁矿的实验。在他的实验中，将磁铁矿打磨成球形，将一根小铁条放在球面上不同位置，并描下小铁条的取向 (矢量)。他把这些箭头连起来，发现就像地球的经线一样汇聚于球面相对的两点，他称之为“极点”。⁵ 在 *Epistola de Magnete*⁶ 里，Pélerin 详细记录了磁铁的特征：吸铁，有两个磁极，同极互斥，异极相吸，以及铁的磁化等，还有磁铁矿在定向和导航方面的应用。

中世纪另一个有影响的人物是英国伊丽莎白女王的医生威廉·吉尔伯特。吉尔伯特非常推崇实验，他认为对于“没有实验和实践，智者非常容易疏忽和犯错”，⁷ 所以他在著作 *De Magnete* 中，记载了大量前人和他自己的实验结果，形成了当时来说关于磁性的许多可信知识。吉尔伯特重复了 Peregrinus 的实验，并进一步认识到磁球就是地球的一个模型，提出地球就是一个大磁体。有趣的是，吉尔伯特也认为磁铁矿具有灵魂⁸，正如地球也有灵魂。⁹

进入 17 世纪，笛卡尔为磁性理论带来了重要进展，完全剔除掉了以前的人格化的猜想。笛卡尔认为，有两种不可见的手性纤维 (*parties cannelées*)，左手纤维从北极经由在地球内穿透到北极，再通过地球表面的大气返回北极，右手纤维则反向穿越。丝状存在非常讨厌在空气中穿越，非好喜欢来自地心的铁和磁铁矿。每当遇到磁铁矿就会钻进去，甚至在磁铁矿里反复穿越形成涡旋。而铁具有某种不可见的鞭毛，纤维穿过时，这些鞭毛会顺着手性纤维的走向。可以看到，笛卡尔对磁性和磁性材料的理解，跟现在的图像比较接近了。

6.1 固体磁性	2
§1. 抗磁性	3
§2. 交换相互作用	5
§2. 基本的磁序	9
6.2 铁磁自旋波	9
§1. 自旋波态	9
§2. 自旋波近似	11
6.3 反铁磁自旋波	15

1: lodestone

2: 但“司南”一词含义、功能与造型，由于缺乏直接实际文物，依不同文献与考古论证。

3: 也有人抬杠说杓是指讲北斗七星。投之于地？

4: Latin name: Petrus Peregrinus

5: poles

6: P. Peregrinus, *Epistola Petri Peregrini de Maricourt ad Sygerum de Foucaucourt, Militem, de Magnete*, 1269 (McGraw 1904).

7: it is very easy for men of acute intellect, apart from experiment and practice, to slip and err

8: "it seems to be very like a soul."

9: "But the constancy of the poles is regulated by the primary soul".

现代科学的磁理论是在电的理论之后发展起来。在富兰克林、库伦、泊松等人对电的研究之后，人们开始研究电和磁现象之间的联系。1820年，荷兰人 Oersted 观察到在悬挂的磁针附近通电流，可以移动磁针，这是首次在实验上建立电和磁之间的关联，在当时引起轰动。很快法国科学家 Dominique Agaro 重复了这个实验，并展示电流可以产生等效的磁效应，可以吸引和磁化铁屑。在 Agaro 的宣告他的发现之后第七天，André Marie Ampère 在法国科学院宣读他的文章，提出磁性物质内部的电流产生了磁性，而且这些内部电流与磁矩方向垂直。英国的科学家也非常重视 Agaro 的发现，迅速跟进并取得许多进展。整个 19 世纪，电和磁的实验与理论交互进展，最终发展出来麦克斯韦方程，这里就不展开细说了。有了麦克斯韦方程，人们对电磁现象的基本框架就确立了，可以讨论物性与外场的关系，则可以进一步去探寻更为磁性的微观起源。从此，基于对电子的发现、电子自旋的认识和轨道磁效应的认识，人们对磁性的微观理论经历了从经典到量子理论的飞速发展，这是本章的内容。

6.1 固体磁性

- 10: Pieter Zeeman [ˈze:mən] 或者 [ˈze:man]
11: Hendrik Lorentz

1896 年赛曼¹⁰发现，原子谱线在磁场下会发生劈裂，这被称为赛曼劈裂。为了解释塞曼效应，赛曼的老师荷兰物理学家洛伦兹¹¹提出一个经典理论。他考虑将电子被弹簧束缚在原子附近，并在磁场下感受到洛伦兹力，因此有运动方程

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -k\mathbf{r} - e\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}.$$

容易发现，对于直流匀强磁场，平行于磁场方向的运动不受影响，而垂直方向的运动频率会发生偏移

$$\delta\omega = \pm \frac{\omega_c}{2} + O(B^2), \quad \omega_c = \frac{eB}{m}.$$

- 12: Langevin
13: 我们不展开朗之万的计算过程

频率移动的符号与面内运动的角速度取向(顺时针、逆时针)有关。基于洛伦兹的理论，朗之万¹²进一步提出，¹³分子中的电流环在磁场下被加速，可以产生抗磁效应。并且所谓的顺磁性材料中，具有这样由与电流环产生的随机分布的磁矩，在外磁场的作用下克服热扰动，产生净余磁化，这就可以理解顺磁响应。

另一方面，基于系统的实验测量，居里发现顺磁材料的磁化率

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = \frac{C}{T}, \quad (6.1)$$

- 14: Curie's law
15: molecular field

其中 C 是与温度无关、依赖于材料细节的常数。这被称为居里定律¹⁴。外斯认为，固体中的磁性分子被其他磁性分子所包裹，因此磁性分子感受到的实际的磁场可以看作是外场和其他分子产生的“分子场”¹⁵的叠加。分子场正比与磁化，因此一个磁性分子感受到的净磁场为 $H + \gamma M$ ，因此居里定律应该改写为

$$\frac{M}{H + \gamma M} = \frac{C}{T} \quad (6.2)$$

定义 $T_c = C\gamma$ ，则可以得到居里-外斯定律

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}. \quad (6.3)$$

几乎所有的铁磁材料都满足居里-外斯定律. 这似乎告诉我们, 不需要知道更多的微观细节或者微观机理, 我们已经有了普适的铁磁理论.

不过, 到此为止的经典理论假定的“磁性分子”具有微观的电流环产生局域磁矩, 是一个巨大的 bug. 经典理论没有办法解释微观磁矩的产生. 在玻尔 1911 年的博士论文里, 建立了一条定理, 现在通常称为波尔-范·雷文定理¹⁶: 对于非相对论的¹⁷经典电子体系, 在任意外加磁场和电场下, 热平衡下其净磁化严格为零.

波尔-范·雷文定理可以这样证明. 设电子体系的哈密顿量为

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (6.4)$$

那么任意物理量的系综平均为

$$\langle A \rangle = \frac{\int e^{-\beta H} A d\varphi}{\int e^{-\beta H} d\varphi}, \quad (6.5)$$

其中, $d\varphi = d^3 r_1 \dots d^3 r_N \times d^3 p_1 \dots d^3 p_N$ 是相空间体积元.

体系的磁矩为

$$\mathbf{M} = \frac{ge\mu_B}{\hbar} \sum_i \mathbf{v}_i \times \mathbf{r}_i \quad (6.6)$$

\mathbf{r}_i 和 \mathbf{v}_i 分别是电子 i 的位置和速度. 外加的电磁场可以通过矢势 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 引入

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + e\mathbf{A} = m\mathbf{v}_i. \quad (6.7)$$

在理论力学中, \mathbf{p}_i 称为正则动量, 而 $m\mathbf{v}_i$ 成为机械动量, 因为它对应了粒子 i 的运动速度. 那么, 磁化的热平均为 $\langle \mathbf{M} \rangle$. 然而, 我们在计算相空间积分时, 可以将积分变量从正则动量换为机械动量. 在这个变换下, 雅可比行列式为 1¹⁸. 立刻可以发现, $\langle \mathbf{M} \rangle$ 其实与矢势无关, 所以体系的磁化与外加的电磁场无关. 那么我们得到普适的结论, 在经典理论中, 任何多电子体系的磁化不受外场影响, 因此不能描述我们所知道的铁磁, 反铁磁或者顺磁性. 所以, 经典统计力学所得到的任意多粒子体系的磁性不能描述已知的磁性体系.

§1. 抗磁性

非磁固体中的原子或者离子不具有非零磁矩, 整个固体也没有宏观的磁化. 然而非磁固体在外磁场下也可以产生磁响应, 包括抗磁性和顺磁性. 在第一章中已经讨论了非金属的泡利顺磁性. 这里讨论抗磁性.

抗磁性表现为磁化率 $\chi < 0$, 也就是感生的磁化与外磁场 \mathbf{H} 相互抵消. 在凝聚态物质中, 抗磁性可以来自于郎之万抗磁、朗道抗磁和超导迈斯纳效应. 下面分别介绍郎之万抗磁和朗道抗磁, 迈斯纳效应在下一章介绍.

郎之万抗磁来自于磁矢势进入哈密顿量的 A^2 项导致的能量修正. 考虑出于均匀磁场中的氢原子 1s 轨道

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{e^{-r/2a_0}}{\sqrt{N}}$$

16: Bohr-van Leeuwen theorem. Hendrika van Leeuwen [van 'leiven] (The real Dutch pronunciation is Van Lay-ven, but since we're in America, we try to keep it simple and just say Van Leeuwen. [链接](#))

17: 也许理解为没有自旋?

18: 不为 1 应该也没有关系, 因为分子分母的雅可比行列式会抵消

其中 a_0 为玻尔半径. 均匀磁场对应的矢势为 $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$. 设磁通密度 $\mathbf{B}_0 = B\hat{z}$, 可以得到 $A^2 = B^2(x^2 + y^2)/4$. 因此, 一阶的能量修正为

$$\begin{aligned}\delta E &= \frac{e^2 B^2}{8m} \langle \psi | x^2 + y^2 | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{12} m \omega_c^2 \langle r^2 \rangle > 0.\end{aligned}$$

可以看到, 抗磁响应带来能量上升, 这对应了与外磁场对抗的感生轨道磁矩, 磁化率可以近似为

$$\chi = -n_e \frac{\mu_0 e^2}{6m} \langle r^2 \rangle, \quad (6.8)$$

其中 n_e 是电子密度. $\langle r^2 \rangle$ 是闭壳层惰性气体原子或者离子中的电子云的电子均方半径.

朗之万抗磁中没有引入电子的自旋, 完全来自于轨道响应, 带来的环形电流导致对抗外磁场的原子磁矩. 一个自然的问题是: 我们使用的是没有扰动的基态波函数, 原本是没有电流的, 电流从何而来? 答案是, 虽然 \mathbf{p}/m 在基态的期望值为零, 物理速度

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p} + e\mathbf{A}}{m} \quad (6.9)$$

的期望值却不为零. 事实上, 这就是抗磁电流密度¹⁹

$$\mathbf{j}_{\text{dia}} = -e^2 n_e(\mathbf{r})\mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (6.10)$$

如果我们的微扰论也考虑 \mathbf{A} 的一阶项

$$\frac{e}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p})$$

这会引入原子的激发态. 二阶能量修正小于零, 对应了原子、离子或者分子的 van Vleck 顺磁响应.

在考虑固体磁性时, 往往会关注 (莫特) 绝缘体, 其中轨道运动在很大程度上淬灭, 主要磁性响应来自于电子自旋. 然而在金属体系中, 电子的轨道运动与外磁场耦合非常显著, 可以带来所谓的朗道抗磁性²⁰. 为了在最简单的情形下导出朗道抗磁, 我们考察均匀磁场下的二维自由电子气.

考察巨势

$$\begin{aligned}\Omega(T, \mathbf{H}, \mu) &= -k_B T \log Z, \\ Z &= \text{tr} \exp(-\beta(H - \mu N)).\end{aligned} \quad (6.11)$$

在均匀磁场下, 二维自由电子气形成朗道能级

$$\varepsilon_{nks} = (n + 1/2)\hbar\omega_c, \quad \omega_c = \frac{eB}{m}. \quad (6.12)$$

通常实验条件下, $\varepsilon \gg k_B T \gg \hbar\omega_c$.

对于无相互作用费米子

$$Z = \prod_{nks} (1 + e^{-\beta(\varepsilon_{nks} - \mu)}),$$

19: diamagnetic current density. 对于定态问题, $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$, 要求选取规范 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

20: Landau diamagnetism

其中 s 表示对简并能级求和 (朗道能级简并和自旋简并). 朗道能级的简并度为

$$g_n = \frac{L^2}{2\pi t_B^2} \quad (6.13)$$

巨势为

$$\Omega(H) = -k_B T g_n g_s \sum_n \log(1 + e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}).$$

做变量替换 $x = n\beta\hbar\omega_c$, 可以将上式看作以 $\beta\hbar\omega_c$ 为步长的差分公式. 注意如下积分公式

$$\int_{x_0}^{x_N} f(x) dx = h [f_{1/2} + f_{3/2} + \dots + f_{N-1/2}] + h^2 \frac{(f'_N - f'_0)}{24} + O(h^4),$$

该公式要求被积函数足够平滑. 由于 $k_B T \gg \hbar\omega_c$, 在费米能附近的朗道能级部分占据, 使得被积函数的振荡被减弱. 可以得到²¹自由能密度

$$\frac{\Omega(H)}{L^2} \approx \frac{\Omega(0)}{L^2} + \frac{(e\mu_0 H)^2}{24\pi m}. \quad (6.14)$$

根据 $M = -\frac{1}{\mu_0}(\partial f / \partial H)_{T, V, N}$, 可得二维电子气的朗道抗磁磁化率

$$\chi^L = -\frac{e^2 \mu_0}{12\pi m} = -\frac{2}{3} g(\epsilon) \mu_0 \mu_B^2 = -\frac{1}{3} \chi^P. \quad (6.15)$$

其中 $g(\epsilon) = m/2\pi\hbar^2$ 是二维电子气的 (单自旋) 单位面积态密度, χ^P 是电子气的泡利顺磁磁化率. 对于一般的非磁能带金属零温泡利顺磁极化率为

$$\chi^P = 2g(\epsilon_F) \mu_0 \mu_B^2. \quad (6.16)$$

所以, 对于一般的非磁金属, 其泡利顺磁比朗道抗磁大, 因而很多金属呈现泡利顺磁. 不过也有少部分例外, 例如铜、银、汞、铅等.

§2. 交换相互作用

在电子体系中的自旋相互作用有两种内在起源

- ▶ 交换相互作用: 是固体中最重要和常见的自旋相互作用, 也是磁序出现最主要的原因.
- ▶ 自旋-轨道耦合: 自旋-轨道耦合将自旋和轨道耦合在一起, 可以带来轨道的磁化和磁各向异性.

一般而言, 自旋轨道耦合比交换相互作用弱. 例如 $3d$ 过渡金属的自旋轨道耦合强度不会超过几十毫电子伏特, 而典型的交换相互作用可以达到电子伏特量级. 当然, 自旋轨道耦合在磁性的讨论中是非常重要的话题, 例如洪特第三规则的起源就是自旋轨道耦合, 而磁各向异性以及轨道序也有非常丰富的物理. 不过, 总体而言, 交换相互作用是固体中磁性的最主要来源, 因此我们这里对其展开讨论.

21: 假设 $M \ll H$, 需根据结果验证

交换的概念起源于海森堡对中性氢原子发射光谱的研究. 氢最外层有两个电子, 所以我们分析一下两电子问题. 氢分子的两电子问题更有助于理解固体中的交换相互作用, 其哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1,2} \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right] + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv H_0 + U. \quad (6.17)$$

无相互作用的哈密顿量为 $H_0 = h_1 + h_2$, $V(\mathbf{r}_i) = -ev_c(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|) - ev_c(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|)$, $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = ev_c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, 其中 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$ 为两个 (固定的) 质子的位置, $v_c(r)$ 为库伦势

$$v_c(r) = \frac{k_e e}{r}, \quad (6.18)$$

k_e 为库伦常数²², 在 SI 中 $k_e = 1/4\pi\epsilon_0$.²³

由于哈密顿量不显含自旋, 本征态的波函数可以分解为轨道和自旋部分的乘积, $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2) = \Psi_{\text{轨道}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{\text{自旋}}(s_1, s_2)$. 我们先来看自旋波函数, $\chi(s_1, s_2)$. 两个自旋-1/2 的粒子可以组合为自旋为零的自旋单重态,

$$\chi_s(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (6.19)$$

和自旋为 1 的三重态

$$\chi_t(s_1, s_2) = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |\downarrow\downarrow\rangle. \quad (6.20)$$

自旋单态在两个自旋交换时是反对称的, 也就是自旋波函数在自旋交换下反号; 而自旋三重态在交换下是对称的, 也就是自旋波函数在自旋交换不变.

由于电子是半整数自旋, 两电子体系的总波函数在交换 $\mathbf{r}_1 s_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2 s_2$ 是反对称的. 那么自旋单态的轨道波函数是对称的, 而自旋三重态的轨道波函数则是对称的

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{singlet}}(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2) &= \Psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_s(s_1, s_2), \\ \Psi_{\text{triplet}}(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2) &= \Psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_t(s_1, s_2), \end{aligned} \quad (6.21)$$

其中, Ψ_A 和 Ψ_S 分别为对称和反对称的轨道部分波函数.

首先忽略相互作用, 考虑 (6.17) 中的无相互作用部分 $H_0 = h(1) + h(2)$ 的解²⁴. 此时由于哈密顿量可以分解为单粒子哈密顿量, 我们可以求解 $h\psi = \epsilon\psi$, 设 ψ_0, ψ_1 为能量最低的两个解, 且 $\epsilon_0 < \epsilon_1$. 对于氢分子问题, 我们可以考虑紧束缚近似, 用原子轨道基来展开 ψ . 作为第一近似, ψ_0 和 ψ_1 可以写作

$$\begin{aligned} \psi_0(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2(1+\mathcal{O})}} [\phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r})], \\ \psi_1(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2(1-\mathcal{O})}} [\phi_1(\mathbf{r}) - \phi_2(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (6.22)$$

其中 ϕ_1 和 ϕ_2 为两个处于 \mathbf{R}_1 和 \mathbf{R}_2 的孤立氢原子的 1s 轨道 (可以选择为实函数). 虽然 ϕ_1 和 ϕ_2 各自归一, 但是并不正交; 令 $\mathcal{O} = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle$ 为它们的交叠积分²⁵. 容易验证, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$.

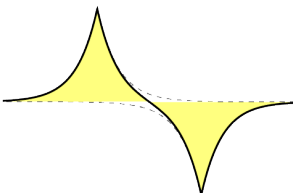
22: Coulomb constant

23: 注意我们的惯例为 $-e$ 为电子的电荷.

24: H_2^+ 分子的电子哈密顿量.

25: overlap integral

反键态 $\psi_1 \sim \phi_1 - \phi_2$



那么 H_0 能量最低的单态和三重态解为

$$\begin{aligned}\Psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2), \\ \Psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2)],\end{aligned}\quad (6.23)$$

对应能量为 $E_{\text{singlet}}^0 = 2\varepsilon_0$, $E_{\text{triplet}}^0 = \varepsilon_0 + \varepsilon_1$, 这里用上标 0 强调这是无相互作用极限的结果. 交换能²⁶定义为单态和三重态的能量差

26: exchange energy

$$J^0 = E_{\text{singlet}}^0 - E_{\text{triplet}}^0 = \varepsilon_0 - \varepsilon_1 < 0. \quad (6.24)$$

一个微妙之处需要注意. 把 Ψ_S 展开

$$\Psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2).$$

这个波函数的前两项描述的电子按相等的几率出现在两个质子附近, 对应了所谓的共价态²⁷; 而后两项分别描述两个电子同时出现在一个质子附近的状态, 对应所谓的离子态²⁸. 所以, 无相互作用近似的基态可以看做是共价态和离子态的共振²⁹. 当两个质子距离很远时, 电子态应该更为接近孤立原子基态加上微扰修正, 然而 Ψ_S 中离子态的贡献无论在任何距离都是百分之五十, 这显然是有问题的. 如果考虑这样的离子态, 单重态在质子距离较远时, 电子-电子相互作用会被高估, 而三重态波函数没有同样的问题, 所以直接使用上面的结果再考虑相互作用, 会得到在 H-H 距离较远时基态为三重态.

27: covalent state

28: ionic state

29: 这里的共振可以理解为线性叠加.

为了避免这样的困难, 在海特勒-伦敦模型³⁰中, 单重态的轨道波函数完全忽略离子态的贡献, 三重态波函数没有相同的问题, 不需要修正. 简洁起见, 以下我们将假设 $\mathcal{O} = 1$, 也就是我们已经正交化 ϕ_1, ϕ_2 , 如同瓦尼尔函数得情形. 这么做并不改变我们希望呈现的主要概念. 所以

30: Heitler-London model

$$\Psi_{S/A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \pm \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)]. \quad (6.25)$$

将哈密顿量写为

$$\begin{aligned}H &= \underbrace{\frac{p_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|}}_{h_{\text{atom}}^1} + \underbrace{\frac{p_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|}}_{h_{\text{atom}}^2} \\ &\quad \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \right]}_{H'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}.\end{aligned}\quad (6.26)$$

海特勒-伦敦模型的单重态和三重态的能量为

$$\begin{aligned}E_{\text{singlet}} &= 2E_{\text{atom}} + C + K, \\ E_{\text{triplet}} &= 2E_{\text{atom}} + C - K,\end{aligned}\quad (6.27)$$

其中 E_{atom} 是孤立原子的基态能量, C 是库伦积分

$$C = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_2^*(\mathbf{r}_2) H'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \quad (6.28)$$

K 是交换积分

$$K = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_2^*(\mathbf{r}_2) H'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1). \quad (6.29)$$

那么单冲态-三重态的能量差为

$$E_{\text{singlet}} - E_{\text{triplet}} = 2K, \quad (6.30)$$

如果带上交叠积分计算, 会带来 $\mathcal{O}^2 C$ 的修正, 通常交叠积分较小时, 可以忽略.

现在冻结体系的电荷自由度, 仅考虑自旋自由度. 对于两个电子, 其总自旋 $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ 可以划分为自旋单态 ($j = 0$) 和自旋三重态 ($j = 1$). 考察

$$(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) = \frac{3}{2} \hbar^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = 0 \text{ 或 } 2\hbar^2.$$

可以看出 $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -3\hbar^2/4$ (单重态) 或者 $\hbar^2/4$ (三重态). 所以, 单独考虑自旋单态和三重态的能量差, 自旋哈密顿量可以写为

$$H = \frac{1}{4\hbar^2} (E_{\text{singlet}} + 3E_{\text{triplet}}) - \frac{E_{\text{singlet}} - E_{\text{triplet}}}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (6.31)$$

忽略能量常数项, 有

$$\begin{aligned} H &= J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \\ J &= -\frac{1}{\hbar^2} (E_{\text{singlet}} - E_{\text{triplet}}) \approx -\frac{2K}{\hbar^2}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

对于氢分子, 其基态为自旋单态, 三重态不稳定, 会分解为氢原子, 而氢分子的解离能为 4.476 eV ,³¹ 因此可以推断对应交换能 $2K > 2.24 \text{ eV}/\hbar^2$.

31: G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinold Company, New York, 1950).

可以把氢分子的自旋哈密顿量推广到一般的固体, 这就是海森堡模型

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (6.33)$$

其中 $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ 不一定限于自旋-1/2, J_{ij} 称为海森堡耦合系数. 如果 $J_{ij} > 0$, i, j 处的自旋倾向于反平行排列, 所以 $J_{ij} > 0$ 称为反铁磁耦合; 如果 $J_{ij} < 0$, i, j 处的自旋倾向于平行排列, 所以 $J_{ij} < 0$ 称为铁磁耦合. 基于交换积分的海森堡耦合系数通常写为³²

$$J_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) V_c(r_{12}) \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_1), \quad (6.34)$$

$V_c(r) = e v_c(r)$. 不难看出, ϕ_i 和 ϕ_j 有显著交叠的区域对 (6.34) 才有重要贡献, 而这样的区域会随着原子间距的增大迅速减小. 因此, 交换相互作用或者海森堡耦合是短程相互作用.

32: (eq:chX-exchange-1) 中的单电子项可以被纳入到“分子”哈密顿量中去.

§2. 基本的磁序

海森堡模型的基本思想是只考虑自旋 (或者局域磁矩) 和它们之间由于库伦相互作用带来的交换耦合对能量的贡献. 虽然忽略了电子的轨道效应, 海森堡模型作为一个统计力学模型对理解常见的磁序和磁性非常有用. 即便是对于貌似简洁的海森堡模型, 对于有外场和有限温度的问题我们通常也没有一般的求解办法. 在本小节, 我们介绍固体中的基本磁序. 基于海森堡模型, 我们考虑固体中存在具有局域磁矩的磁性离子, 每个离子上的磁矩可以被想象为一个矢量, 所谓磁序, 就是这些磁矢量的排列形式.

6.2 铁磁自旋波

计算各种磁性体系有限温度磁化通常是困难的问题, 在不同的温度下, 需要引入不同的近似. 在居里温度之上, 通常会采用对配分函数的高温展开, 不过级数通常收敛巨慢, 且随着阶数增高会越来越难计算.³³ 在相变温度附近, 基于维斯分子场理论的平均场方法能够得到比较靠谱的结果, 然而当温度远低于居里温度, 自旋涨落极小时, 上面的方法都会失效. 为了解释低温下铁磁体的磁化随着温度上升降低的现象, 布洛赫提出了自旋波理论.³⁴ 事实上, 低温磁性体系的低能激发为自旋集体进动模式, 称为自旋波³⁵. 自旋波可以类比格波, 格波的量子称为声子, 自旋波的量子也是一种玻色型准粒子, 称为磁振子³⁶. 下面的讨论基于量子力学, 但是我们仍然统称为自旋波理论.

33: Brown and Luttinger, Phys. Rev. 100, 685 (1955).

34: F. Bloch, Zur theorie des ferromagnetismus, Z. Phys. 61 (1930) 206.

35: spin wave.

36: magnon

自旋波的理论可以通过局域磁矩模型 (如海森堡模型) 建立. 局域磁矩的图像下, 磁性被看作是完全来自于在晶格上周期排列局域磁矩 (自旋), 自旋波时这些完美排列的自旋协同地微小偏离基态构型的运动模式. 局域磁矩的图像对于反铁磁或者铁磁绝缘体是适用的. 但是, 具有巡游电子的铁磁体的磁结构很难说可以用局域磁矩图像完全描述, 多数铁磁体格点上的自旋甚至难以近似为整数, 那么基于局域磁矩模型的自旋波只能作为理想的定性理论.

§1. 自旋波态

考虑这样的海森堡哈密顿量

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - h \sum_i S_i^z, \quad (6.35)$$

其中 \mathbf{S}_i 是位于格点 i 的自旋, $h = g_e \mu_B B$ 对应于在 z 方向施加的均匀磁场 (g_e 是郎德 g 因子, μ_B 波尔磁子), 第一项为每一对自旋 (i, j) 之间的交换能的总和

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z = \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z, \quad (6.36)$$

其中我们引入自旋升降算符了

$$\begin{aligned} S^\pm &= S^x \pm iS^y; \\ S_\pm |m\rangle &= \hbar \sqrt{S(S+1) - m(m \pm 1)} |m \pm 1\rangle. \end{aligned} \quad (6.37)$$

自旋算符满足如下对易关系 (下式中不对重复的指标求和)

$$\begin{aligned} [S_i^x, S_j^y] &= i\hbar S_i^z \delta_{ij}, \quad \text{及 } x, y, z \text{ 的循环排列;} \\ [S_i^z, S_j^\pm] &= \pm \hbar S_i^\pm \delta_{ij}; \\ [S_i^\pm, S_j^\mp] &= 2\hbar S_i^z \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (6.38)$$

为了避免复杂的记号, 我们考虑单原子晶体, 每个格点上有一个带有自旋 S_j 的磁性原子, 那么自旋所在位置 \mathbf{R}_j 也同时是格矢. 那么, 由平移对称性有 $J_{ij} = J(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = J(\mathbf{R})$. 不失一般性地, 选取 $J_{ij} = J_{ji}, J_{ii} = 0$. 我们也假设该哈密顿量具有铁磁基态, 记作 $|0\rangle$.

注意 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ 在旋转下不变, 这样的自旋耦合被称为各向同性交换相耦合. 事实上, 体系中也可以有各向异性耦合, 例如自旋轨道耦合可以导致各向异性的交换相互作用, 以及晶体对称性所允许的高阶耦合. 这里, 我们只考虑 (6.35) 所引入的各项同性海森堡交换相互作用. 海森堡交换耦合常数 J_{ij} 具有如下性质: $J_{ij} = J_{ji}, J_{ii} = 0$.

处于基态的铁磁体 ($T = 0$), 自旋都指向 z 方向, 与外加磁场 (塞曼场) 平行. 如果其中一个自旋发生小的偏转, 通过交换相互作用 J_{ij} 与之连接的格点上的自旋也会相应偏转, 然后这样的偏转会像雪崩一样传播出去. 偏转的自旋回倾向于回复到铁磁基态的构型, 也就是感受到回复力, 开始做往复运动, 形成自旋波. 严格说, 自旋波是具有特定波矢的自旋偏转运动.

事实上, 一个自旋波模式对应了海森堡模型 (6.35) 在铁磁基态上的严格激发态. 现在我们来分析这件事. 引入傅立叶级数展开

$$\begin{aligned} S_k^\alpha &= \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} S_j^\alpha, \\ S_j^\alpha &= \frac{1}{N} \sum_k e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} S_k^\alpha, \end{aligned} \quad (6.39)$$

其中 $\alpha = x, y, z, +, -$, N 为原胞数量, \mathbf{R}_j 为格矢. 体系总自旋为 S_0 . 海森堡哈密顿量可以写为

$$\begin{aligned} H &= - \sum_k J_k \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_{-k}, \\ J_k &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} J(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (6.40)$$

根据这个定义, $J_0 = \sum J(\mathbf{R})$.

体系处于铁磁基态, 所有的自旋都处于 $m = S$ 态, $J_{ij} S_i^+ S_j^- |0\rangle = 0$, 所以只有哈密顿量里 S_i^z 算符对能量有贡献. 可以得出基态的能量为

$$\begin{aligned} H|0\rangle &= E_0|0\rangle, \\ E_0 &= N[(S\hbar)^2 J_0 - h(S\hbar)]. \end{aligned} \quad (6.41)$$

E_0 的第二项反映外加磁场的贡献. 同时,

$$S_0^z |0\rangle = NS\hbar |0\rangle,$$

基态的磁矩为 $N g_e S \mu_B$.

考察对易子³⁷

$$[H, S_{\mathbf{k}}^-] = 2\hbar \sum_{ij} J_{ij} (S_i^z S_j^- - S_j^z S_i^-) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} + \hbar h S_{\mathbf{k}}^-.$$

由于 $HS_{\mathbf{k}}^-|0\rangle = E_0 S_{\mathbf{k}}^-|0\rangle + [H, S_{\mathbf{k}}^-]|0\rangle$, 我们发现

$$\begin{aligned} HS_{\mathbf{k}}^-|0\rangle &= (E_0 + \hbar h + E_{\mathbf{k}}) S_{\mathbf{k}}^-|0\rangle, \\ E_{\mathbf{k}} &= \hbar\omega_{\mathbf{k}} = 2S\hbar^2(J_{\mathbf{k}} - J_0) \end{aligned} \quad (6.42)$$

我们发现, $S_{\mathbf{k}}^-$ 在铁磁基态上生成一个严格的激发态, 激发能量为 $E_{\mathbf{k}}$, 这其实就是铁磁体的 (线性) 自旋波态. $S_{\mathbf{k}}^-|0\rangle$ 并未归一化. 若基态是归一化的 $\langle 0|0\rangle = 1$, 我们现在定义归一化的自旋波态

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{S_{\mathbf{k}}^-|0\rangle}{\hbar\sqrt{2NS}}. \quad (6.43)$$

注意, $|\mathbf{k}\rangle$ 也是布洛赫态. 自旋波态 $|\mathbf{k}\rangle$ 是在铁磁基态上, 不同格点上转动一点自旋的态的相干叠加. 后面会给出自旋波的半经典图像, 会更为直观.

§2. 自旋波近似

基于上面所描述的图像, 我们会希望建立类似于晶格振动理论的自旋波理论. 然而, 两个共存自旋波模式一般而言会存在相互作用, 因此我们必须引入近似 (正如处理晶格振动时的简谐近似), 称为线性自旋波近似³⁸. 在足够低的温度下, 自旋构型只是从饱和磁化发生小的偏离, 因此自旋波之间的相互作用带来的影响可以忽略不计, 这种情形下自旋波近似是适用的.

38: linear spin wave approximation

在自旋波近似下对自旋波的处理, 类似于晶格振动时小位移极限引入简谐近似, 事实上我们也可以对自旋波引入类似的广义坐标和广义动量. 为此, 我们先引入 i 格点自旋 z 分量的偏离,

$$n_i = S - m_i, \quad (6.44)$$

其允许的取值为 $0, 1, 2, \dots, 2S$. 在 n 对角的表象下, 由 (6.37) 有如下矩阵元

$$\begin{aligned} \langle n|S^x|n+1\rangle &= \langle n+1|S^x|n\rangle = i\langle n|S^y|n+1\rangle = i\langle n+1|S^y|n\rangle^* \\ &= \frac{\hbar}{2}\sqrt{(n+1)(2S-n)}; \\ \langle n|S^z|n\rangle &= \hbar(S-n). \end{aligned} \quad (6.45)$$

此处, 我们隐去了格点/原子指标 i, j , 因为 S_i 对格点/原子指标是对角的. 敏锐的读者会发现, 这个 S_x 和 S_y 矩阵与 x 和 p 在谐振子能量本征态的基下展开非常像: 对于一维简谐振子能级 n , 能量为 $\hbar\omega(n+1/2)$, 有如下矩阵元

$$\begin{aligned} \langle n|x|n+1\rangle &= \langle n+1|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2m\omega}}, \\ \langle n|p|n+1\rangle &= \langle n+1|p|n\rangle^* = -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega(n+1)}{2}}. \end{aligned}$$

此时, 我们会引入无量纲的坐标和动量 $Q = (m\omega/\hbar)^{\frac{1}{2}}x$ 和 $P = (\hbar m\omega)^{-\frac{1}{2}}p$, 具有对易关系: $[Q, P] = i$. 一维简谐振子的问题可以通过引入玻色算符 $b = (Q + iP)/\sqrt{2}$, $b^\dagger = (Q - iP)/\sqrt{2}$, $n = b^\dagger b$ 完成.

考察 (6.45), 在自旋波近似下 $S \gg n$, 所以有 $\langle n|x|n+1\rangle \approx \sqrt{(n+1)S/2\hbar}$ 等等. 因此若定义无量纲的坐标和动量

$$Q \approx \frac{S^x}{\sqrt{S\hbar}}, \quad P \approx \frac{S^y}{\sqrt{S\hbar}}, \quad (6.46)$$

其矩阵元可以与简谐振子的矩阵元类比, 同时, 取 $S^z = (S - n)\hbar$, 根据 (6.38) 有如下近似对易关系

$$[Q, P] = i. \quad (6.47)$$

通过以上类比引入的自旋波近似实际上已经可以让我们求解线性自旋波问题. 不过这个过程可以严格的引入, 再形成系统的近似, 这就是所谓的霍-普变换³⁹

39: Holstein-Primakoff transformation

$$S^x = \hbar\sqrt{S - n/2}Q, \quad S^y = \hbar\sqrt{S - n/2}P, \quad S^z = \hbar(S - n). \quad (6.48)$$

如同简谐振子的情形, 引入玻色算符 $b = (Q + iP)/\sqrt{2}$, $b^\dagger = (Q - iP)/\sqrt{2}$, $n = b^\dagger b$, 那么霍-普变换可以写为 (补回格点指标 i, j)

$$S_i^+ = \hbar\sqrt{2S - n_i}b_i, \quad S_i^- = \hbar b_i^\dagger\sqrt{2S - n_i}, \quad S_i^z = \hbar(S - n_i). \quad (6.49)$$

40: 对于反铁磁情况会复杂一些, 后面讨论.

算符 b_i, b_i^\dagger 对应自旋-1 的玻色子, 代表经典铁磁基态上微小自旋涨落⁴⁰, 满足对易关系

$$[b_i, b_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [b_i, b_j] = [b_i^\dagger, b_j^\dagger] = 0. \quad (6.50)$$

(6.48) 和 (6.49) 中的算符函数 $\sqrt{2S - n}$ 按对 n 的泰勒级数定义, 在自旋偏离为小量的假定下可以对级数做截断. 事实上, 零阶展开就是公式 (6.46). 注意, S^x, S^y, S^z 并非独立, 读者可以自行验证 (6.49) 的前两式与第三式 $S^z = \hbar(S - n_i)$ 自治.

41: spin wave variable

现在引入自旋波变量⁴¹

$$b_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} b_j, \quad b_{\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} b_j^\dagger, \quad (6.51)$$

及其对应的逆变换

$$b_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} b_{\mathbf{k}}, \quad b_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} b_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad (6.52)$$

其中 \mathbf{k} 的取值和之前一样, 由波恩-冯卡曼边条件决定. 由对易关系 (6.50), 可以得到

$$[b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad [b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}] = [b_{\mathbf{k}}^\dagger, b_{\mathbf{k}'}^\dagger] = 0. \quad (6.53)$$

42: 至少在零阶近似下成立

可以看出, $b_{\mathbf{k}}^\dagger \sim S_{\mathbf{k}}^-$,⁴² 所以自旋波变量 $b_{\mathbf{k}}^\dagger$ 会在铁磁基态上生成波矢为 \mathbf{k} 的磁振子, $b_{\mathbf{k}}$ 湮灭波矢为 \mathbf{k} 的磁振子. 请读者自行验证 $|\mathbf{k}\rangle = b_{\mathbf{k}}^\dagger|0\rangle$ 是正交归一的, 与 (6.43) 中的自旋波态一致.

现在我们要用自旋波变量来表达海森堡哈密顿量, 这需要将相关的算符用 b, b^\dagger 写出. 那么在自旋波近似下, 自旋偏离为小量

$$\frac{\langle n_j \rangle}{S} \ll 1 \quad (6.54)$$

此时, 算符 $\sqrt{1 - n/2S}$ 的级数展开可以被截断.

$$\begin{aligned} S_j^+ &= \sqrt{2S\hbar} \left(1 - \frac{b_j^\dagger b_j}{4S} \right) b_j + O(n^2) \\ &= \sqrt{2S\hbar} \frac{1}{\sqrt{N}} \left(1 - \frac{1}{4SN} \sum_{k_2 k_3} e^{-i(k_2 - k_3) \cdot R_j} b_{k_2}^\dagger b_{k_3} \right) \sum_k e^{k \cdot R_j} b_k + O(n^2), \\ S_j^- &= \sqrt{2S\hbar} b_j^\dagger \left(1 - \frac{b_j^\dagger b_j}{4S} \right) + O(n^2) \\ &= \sqrt{2S\hbar} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-k \cdot R_j} b_k^\dagger \left(1 - \frac{1}{4SN} \sum_{k_2 k_3} e^{-i(k_2 - k_3) \cdot R_j} b_{k_2}^\dagger b_{k_3} \right) + O(n^2), \\ S_j^z &= \hbar(S - n_j) = \hbar \left(S - \frac{1}{N} \sum_{k_1 k_2} e^{-i(k_1 - k_2) \cdot R_j} b_{k_1}^\dagger b_{k_2} \right). \end{aligned} \quad (6.55)$$

带入 (6.35), 保留 b, b^\dagger 的二阶项得

$$H_{sw} = E_0 + 2S\hbar^2 \sum_k (J_k - J_0) b_k^\dagger b_k = E_0 + \sum_k E_k b_k^\dagger b_k, \quad (6.56)$$

与 (6.42) 结果一致.

可以看到, 当外磁场为零 $h = 0$, 铁磁海森堡模型的线性自旋波的激发能量 E_k 在长波极限, $k \rightarrow 0$ 总是趋向于零. 这实际上是一个普适的结论, 称为戈德斯通定理⁴³: 如果体系的哈密顿量具有连续旋转不变性, 那么破缺连续对称性铁磁基态的长波低能玻色激发能量趋近于零. $h = 0$ 时, 体系哈密顿量在所有自旋的 $SO(3)$ 旋转下不变, 因为矢量的内积不变, 但是当体系进入铁磁基态时, 会选取特定的磁化方向, 自发破缺 $SO(3)$ 对称性, 因此戈德斯通定理适用. 人们也称这样的长波无能隙⁴⁴集体激发为戈德斯通模式⁴⁵或者戈德斯通玻色子⁴⁶.

43: Goldstone theorem

44: gapless

45: Goldstone mode

46: Goldstone boson

我们现在来看一个具体的例子. 考虑立方格子 (sc, bcc, fcc), 每个格点上的自旋只和最近邻格点上的自旋有交换耦合, 系数记作 $-J < 0$. 那么在自旋波近似下

$$J_k = -J \sum_{\mathbf{d}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}} = -J \sum_{\mathbf{d}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}), \quad (6.57)$$

\mathbf{d} 是连接任一个点和它的最近邻的矢量, 第二个等式来自于布拉维格子上的最近邻 $(\mathbf{d}, -\mathbf{d})$ 成对出现. 在长波极限, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{d} \rightarrow 0$, 使用泰勒展开 $\cos x = 1 - x^2/2 + \dots$, 有

$$E_k \approx S\hbar^2 J \sum_{\mathbf{d}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{d})^2 = 2S\hbar^2 J (a\mathbf{k})^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = Dk^2 \quad (6.58)$$

其中 a 是面心立方格子的晶胞参数, $m^* = 1/4SJ a^2$ 是无能隙格德斯通玻色子的

47: spin wave stiffness coefficient

有效质量, $D = 2S\hbar^2 J a^2$ 称为自旋波刚度系数⁴⁷. 常见的居里温度大于或等于室温的铁磁体的 m^* 通常比电子质量高一个数量级.

自旋哈密顿量 (6.56) 对自旋波变量对角, 只是因为忽略了高阶项. 下一个高阶项是自旋波变量的四阶项, 会带来自旋波态之间的散射. 我们这里就不做进一步讨论.

如果考虑低温下、无外场 ($h = 0$) 的情形, 忽略自旋波之间的耦合, 那么体系惟一的激发为自由的自旋波量子 (磁振子), 其内能为

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} f_{\text{B}}(E_{\mathbf{k}}) = \int_{\text{BZ}} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{E_{\mathbf{k}}}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} - 1} \quad (6.59)$$

如果温度足够低, 仅有最低能量的自旋波态有可观的激发, 那么 $E_{\mathbf{k}} = Dk^2$ 是足够精确的近似, 并作变量替换 $x = \beta Dk^2$

$$\frac{E}{V} = \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \frac{(k_{\text{B}} T)^{d/2+1}}{4D^{d/2}} \int_0^{x_c} \frac{dx x^{d/2}}{e^x - 1}. \quad (6.60)$$

x_c 对于这个积分的截断动量, 也就是布里渊区的大小.

对于极低的温度, 高能激发并不重要. 此时可以将上式中的积分上界延升到正无穷, 利用附录??中的式 (??)

$$\frac{E}{V} = \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \frac{(k_{\text{B}} T)^{d/2+1}}{4D^{d/2}} \Gamma(d/2 + 1) \zeta(d/2 + 1). \quad (6.61)$$

立刻可以得出自旋波比热容

$$c_V \sim \left(\frac{k_{\text{B}} T}{D} \right)^{d/2}. \quad (6.62)$$

对于通常的三维磁体, $d = 3$. 如果低温比热主要来源于自旋波 $\sim T^{3/2}$ 和晶格振动 $\sim T^3$, 那么对 $T^{3/2} c_V - T^{3/2}$ 作图可以得到一条直线, 直线在 $T = 0$ 的截距可以给出 D 或者自旋波有效质量.

现在我们基于自旋波理论计算铁磁体的磁化 $M(T) = g_e \mu_{\text{B}} \langle S_0^z \rangle$.

$$M(T) = g_e \mu_{\text{B}} (NS - 1) \hbar \sum_{\mathbf{k}} f_{\text{B}}(E_{\mathbf{k}}) \quad (6.63)$$

正如计算总能时, 我们做变量替换并将积分的上界延伸到正无穷, 有

$$\frac{M(T) - M(0)}{M(0)} = \frac{V}{2NS} \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \left(\frac{k_{\text{B}} T}{D} \right)^{d/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{d/2-1}}{e^x - 1}. \quad (6.64)$$

48: Bloch $T^{3/2}$ law

对于三维磁体, $\Delta M(T) \sim T^{3/2}$, 这被称为布洛赫 $T^{3/2}$ 律⁴⁸, 与三维磁体的低温磁化测量符合.

然而, 对于一维和二维磁体 $d = 1, 2$, (6.64) 中的积分发散 (见附录??). 我们可以理解为在一维和二维体系中, 在任何有限温度都会激发大量的自旋波, 完全破坏掉铁磁序. 这个结论, 实际上不经由自旋波近似就可以严格证明. 这实

实际上是梅敏-瓦格纳定理⁴⁹的一个直接推论: 短程相互作用体系在任何有限温度都无法自发破缺连续对称性, 如果体系的物理维度 $d \leq 2$. 梅敏-瓦格纳定理背后的图像是在低维体系中, 长程涨落可以非常廉价, 在有限温度熵非常容易主导, 使得无序态战胜有序态.

49: Mermin-Wagner theorem, or Mermin-Wagner-Hohenberg theorem, or Mermin-Wagner-Berezinskii theorem

6.3 反铁磁自旋波

简单起见, 我们考虑一个二分晶格⁵⁰, 具有最近邻反铁磁相互作用

50: bipartite lattice

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad J > 0. \quad (6.65)$$

对于二分晶格, $\langle i, j \rangle$ 格点对的 i 和 j 分别居住在两个子晶格上, 在本节中我们将采用这个记号惯例. 从其表面看来, 反铁磁哈密顿量和铁磁海森堡哈密顿量并没有本质区别, 除了符号变化. 事实上铁磁态也是 (6.65) 的本征态, 只不过这是最高能量的本征态, 对体系的热力学和磁性的贡献并不十分重要.

事实上, 如果我们将一个子晶格上的自旋反向, $\mathbf{S}_j \mapsto -\mathbf{S}_j$, 保持另一个子晶格上的自旋不变, 铁磁和反铁磁海森堡模型可以互相转换. 事实上, 经典的铁磁和反铁磁海森堡模型的自由能是一样的, 这一点可以从上面的子晶格自旋翻转映射看出. 然而, 量子力学并不允许这样的变换, 因为自旋 (角动量) 的量子化来自于对易关系 $[S^x, S^y] = i\hbar S^z$, 这个对易关系在上面的映射下会被改变. 对易关系 $[S^x, S^y] = i\hbar S^z$ 对自旋波的产生至关重要, 因此在量子统计力学里, 子晶格自旋翻转的映射是不能被允许的. 因此铁磁自旋波理论, 对讨论反铁磁的情况不能直接借鉴.

考虑所谓的奈尔态⁵¹

51: Néel state

$$|0\rangle = |\dots | \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots \rangle. \quad (6.66)$$

虽然直观上, 这看起来就是我们所想象的反铁磁态, 内尔态并不是 (6.65) 的本征态, 因为虽然内尔态在伊兴 $S_i^z S_j^z$ 相互作用下不变, 在横向耦合 $S_i^+ S_j^-$ 的作用下会发生改变, 带来零点运动. 所幸的是, 安德森指出内尔态与真正的反铁磁基态能量足够接近, 所以我们将奈尔态出发讨论反铁磁基态的集体磁激发.

设定在奈尔磁基态 i 子晶格的自旋处于 S , j 子晶格的自旋处于 $-S$. i, j 两套子晶格上的自旋分别引入霍-普变换

$$\begin{aligned} S_i^+ &= \hbar \sqrt{2S - n_i} a_i, & S_i^- &= \hbar a_i^\dagger \sqrt{2S - n_i}, & S_i^z &= \hbar(S - n_i); \\ S_j^+ &= \hbar b_j^\dagger \sqrt{2S - n_j}, & S_j^- &= \hbar \sqrt{2S - n_j} b_j, & -S_j^z &= \hbar(S - n_j). \end{aligned} \quad (6.67)$$

在自旋波近似下, 反铁磁海森堡哈密顿量为 (忽略 a, b 的四阶及更高阶项, 以及零阶项)

$$H_{\text{sw}} = -2NS^2 \hbar^2 zJ + S\hbar^2 J \sum_{\langle i,j \rangle} (a_i b_j + a_i^\dagger b_j^\dagger) + S\hbar^2 zJ \sum_i n_i + S\hbar^2 zJ \sum_j n_j. \quad (6.68)$$

z 是二分晶格上格点的最近邻数或者配位数⁵². 对 $\langle i, j \rangle$ 的求和, 可以写为对 i

52: coordination number

的求和, 再对每个 i 的 z 个近邻 (都在 j 子晶格上) 求和. 引入 (6.51 - 6.52) 定义自旋波变量, 并注意到 $J_0 = zJ$, 得到

$$H_{\text{sw}} = -2NS^2\hbar^2 zJ + S\hbar^2 \sum_{\mathbf{k}} J_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}} + J_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger + J_0 a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + J_0 b_{-\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}. \quad (6.69)$$

引入产生、湮灭算符的旋量算符

$$B_{\mathbf{k}} = \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{bmatrix} \quad (6.70)$$

自旋波近似下的哈密顿量可以写为

$$\begin{aligned} H_{\text{sw}} &= -2NS(S+1)\hbar^2 zJ + S\hbar^2 \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^\dagger \begin{bmatrix} J_0 & J_{\mathbf{k}}^* \\ J_{\mathbf{k}} & J_0 \end{bmatrix} B_{\mathbf{k}} \\ &= -2NS(S+1)\hbar^2 zJ + \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^\dagger H_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (6.71)$$

此时, 我们需要对旋量 $B_{\mathbf{k}}$ 做线性变换

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}} &= u\alpha_{\mathbf{k}} + v\beta_{-\mathbf{k}}^\dagger \\ b_{-\mathbf{k}}^\dagger &= p\alpha_{\mathbf{k}} + q\beta_{-\mathbf{k}}^\dagger, \end{aligned} \quad (6.72)$$

53: 简洁起见, 不显示写出对 \mathbf{k} 的函数依赖.

变换的待定矩阵元 $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}, p_{\mathbf{k}}, q_{\mathbf{k}}$ 为 \mathbf{k} 的函数.⁵³ 新引入的 $\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}}$ 仍为玻色算符

$$\begin{aligned} [\alpha_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}'}^\dagger] &= [\beta_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \\ [\alpha_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}'}] &= [\beta_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}'}] = 0. \end{aligned} \quad (6.73)$$

这就要求 $p = v^*, q = u^*, |u|^2 - |v|^2 = 1$. 因此, 这个线性变换可以写为

$$\begin{aligned} B_{\mathbf{k}} &= W \mathcal{B}_{\mathbf{k}}, \\ \mathcal{B}_{\mathbf{k}} &= \begin{bmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{bmatrix}, \quad W = \begin{bmatrix} u & v \\ v^* & u^* \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (6.74)$$

其中 $|u|^2 - |v|^2 = 1$, 使得 $a_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}}$ 亦为玻色算符. 这样的变换被称为波戈留波夫变换⁵⁴. 一般而言, 玻色子的波戈留波夫变换矩阵为辛矩阵⁵⁵: 矩阵的维度为 $2n \times 2n$ 且满足

54: Bogolybov transformation

55: symplectic matrix

$$W^\dagger \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} W = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} \quad (6.75)$$

其中 I 为 $n \times n$ 的单位矩阵.

由于二分晶格上的自旋点位不一定为空间反演中心, $J_{\mathbf{k}}$ 可以为复数, 因此一般而言 u, v 的取值也是复数. 不过可以证明, 我们可以通过么正变换将哈密顿量矩阵变换实矩阵,

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}} = S\hbar^2 \begin{bmatrix} J_0 & |J_{\mathbf{k}}| \\ |J_{\mathbf{k}}| & J_0 \end{bmatrix} \quad (6.76)$$

56: 见笔记.

此时可以波戈留波夫变换的矩阵元可以都取实数, 解与原问题等价.⁵⁶ 那么要

求

$$W^\dagger \mathcal{H}_k W = \begin{bmatrix} E_k & 0 \\ 0 & E_k \end{bmatrix} \quad (6.77)$$

有

$$E_k = S\hbar^2 \sqrt{J_0^2 - |J_k|^2} \quad (6.78)$$

而自旋波哈密顿量变为

$$\begin{aligned} H_{\text{sw}} &= -2NS(S+1)\hbar^2 + \sum_{\mathbf{k}} E_k (\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}} + 1) \\ &= E_0 + 2 \sum_{\mathbf{k}} E_k n_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (6.79)$$

在上式第二行中, 对 \mathbf{k} 求和前面乘以 2 的因子是因为 $\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger$ 和 $\beta_{\mathbf{k}}^\dagger$ 分别为激发能量简并的独立玻色模式.

E_0 被认为是自旋波近似下奈尔态的零温度能量, 也就是所有 $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = 0$ 时体系的能量

$$E_0 = -2NS(S+1)\hbar^2 + \sum_{\mathbf{k}} E_k, \quad (6.80)$$

其中第一项是经典的奈尔态能量, 第二项来自于零温下的自旋涨落. 这是因为虽然奈尔态是伊兴耦合 $J \sum S_i^z S_j^z$ 的本征态, 但是由于哈密顿量还有横向耦合, 如 $S_i^+ S_j^-$, 奈尔态不是本征态, 会发生虚自旋翻转⁵⁷, 类似于晶格振动中的零点振动. 对于 $d > 1$ 的体系, 零温自旋涨落会减小奈尔反铁磁的子晶格磁化⁵⁸, $\langle S_i^z \rangle (T=0) < S$. 对于一维反铁磁, 显著的零点振动会完全破坏反铁磁序, 体系进入所谓的量子无序基态, 这里就不展开讨论.

57: virtual spin flip

58: sublattice magnetization

那么, $T > 0$ 时 $n_{\mathbf{k}} \neq 0$, $\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger, \beta_{\mathbf{k}}^\dagger$ 分别会激发反铁磁自旋波. 其模式为

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger &= u a_{\mathbf{k}}^\dagger - v b_{-\mathbf{k}}, \\ \beta_{\mathbf{k}}^\dagger &= u b_{\mathbf{k}}^\dagger - v a_{-\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (6.81)$$

可以看作是磁化相反的两套子晶格上的铁磁自旋波的相干叠加. 在长波极限,

$$J_{\mathbf{k}} = J_0 + i \sum_{\mathbf{d}} J(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{d}} J^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d})^2 + O(k^4).$$

对于常见的二分晶格, 如反铁磁的简单立方, 体心立方, 面心立方格子, 还有蜂窝格子, 应该都可以发现上面展开中的线性项为零. 因此, 将自旋波能量对 \mathbf{k} 展开的领头阶位

$$E_{\mathbf{k}} \approx S\hbar^2 J \sqrt{\sum_{\mathbf{d}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{d})^2} \quad (6.82)$$

$E_{\mathbf{k}}$ 的图形为 $d+1$ 维中的锥面. 且长波极限 $E_{\mathbf{k}} \rightarrow 0$, 这是由于奈尔态自发破缺自旋的旋转对称性, 长波反铁磁自旋波为无质量戈德斯通玻色子. 例如, 对于简单立方晶体, $E_{\mathbf{k}} \approx 2zaS\hbar^2 Jk$, 其中 a 为晶胞参数.

考虑在 d 维空间中, L^d 布拉维格子上无自旋费米子的希尔伯特空间. 若每个格点上有一个局域轨道, 那么共有 $N = L^d$ 个轨道, 由于泡利不相容原理, 每个格点上的电子数为零或者一, 那么会有 2^N