

3.5 反铁磁性的“分子场”理论

在很长一段时间内，人们只知道抗磁性、顺磁性和铁磁性的存在，是在对铁磁性的深入研究中，20世纪30~50年代，才又相继先从理论上认识到了反铁磁性和亚铁磁性的存在，并得到实验事实的证实。对它们的理论和实践研究极大地丰富了自发磁化理论，使我们对自发磁化的起因有了更加全面的认识。

- 一. 定域分子场理论与反铁磁性的发现
- 二. 反铁磁性的分子场理论
- 三. 反铁磁自旋波

参考姜书2.1； 2.2节p70-83

一. “定域” 分子场理论与反铁磁性的发现

与铁磁性不同，反铁磁性是 Neel 在使用“定域分子场”概念过程中首先从理论上预言的，1936年他从理论上预言了反铁磁体结构及磁化率随温度变化的特征现象，1938年 Bizette, Squire 和蔡柏龄等人在 MnO 中观察到了这一预期的现象，测出的转变温度为116 K，1938年 Bitter 进一步发展完善了这一理论，并命名这类物质为反铁磁物质。直到1949年 Shull 用中子衍射方法证实了 MnO 具有 Neel 所预期的磁结构以后，反铁磁性才得到完全的肯定。正是基于“反铁磁性和亚铁磁性的基本研究和发现” Neel 获得了1970年的Nobel物理学奖。

背景知识

Weiss分子场理论把分子场看作是存在于铁磁物质中的均匀场，Heisenberg指出是原子间的交换作用产生了分子场，这种交换作用是短程的，只和最近邻原子有关，所以对于两种无规分布的原子A和异类原子B组成的铁磁合金来说，每种原子的环境是完全不同的，再使用统一的分子场显然是不合适的，为此，1932年Neel提出了“定域分子场”的概念，即分别作用在A和B原子上的分子场：

$$\begin{aligned}\vec{H}_{mA} &= \lambda_{AB} \vec{M}_B + \lambda_{AA} \vec{M}_A \\ \vec{H}_{mB} &= \lambda_{AB} \vec{M}_A + \lambda_{BB} \vec{M}_B\end{aligned}$$

在保留分子场理论简明性的基础上求出了A B类型合金磁化率的表达式，其系数和A、B两类原子的相对数量及两种原子自身的居里常数 C_A 、 C_B 的交换作用强弱有关。

特别重要的是

这里得出的 $\frac{1}{\chi} \sim T$ 曲线不再是直线，而是双曲线。其结果很好地解释了Pt-Co合金的性质，1934年Neel又用“定域分子场”模型解释了Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni 合金的性质。

完全不同于普通顺磁性的磁化率双曲线形式虽很快被实验证实，Neel的“定域分子场”理论未被当时的学术界所接受，1936年Neel执着地继续用“定域分子场”概念处理了由磁化强度分别为 M_A 和 M_B 的两个次点阵A和B组成的系统，并假定：

$$H = 0, T \rightarrow 0K, \vec{M}_A = -\vec{M}_B$$

他得出的结果是：两种次点阵的反平行自发磁化应在某一温度 T_N 时消失，由此他发现了一类新的磁性物质，这类物质的特点是：

近邻自旋由于交换作用而反平行排列，它们的磁矩因而相互抵消。所以它不产生自发磁化磁矩，在外磁场中只显出现很微弱的磁性（数值上类似顺磁性）。但与顺磁体不同的是自旋结构的有序化，如左下图所示。它最大特征是其磁化率温度关系有一个极大值。

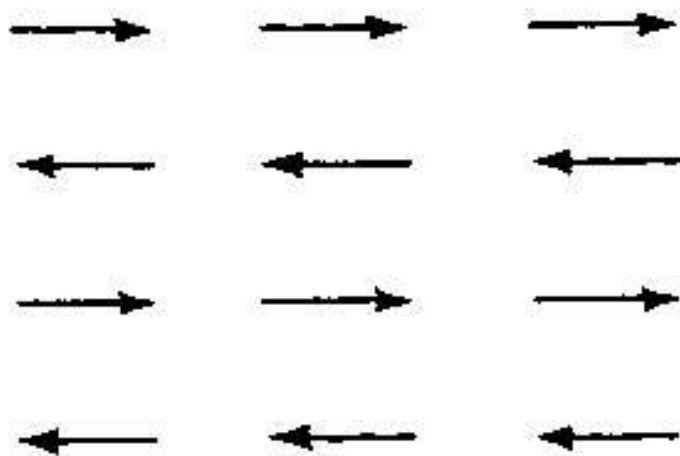


图 7.1 反铁磁自旋结构

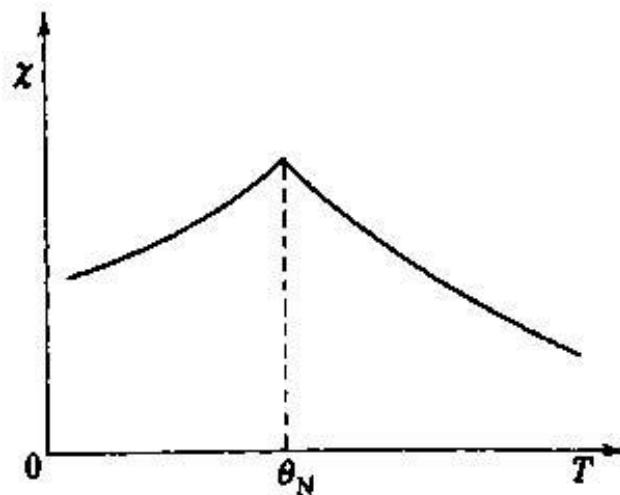


图 7.2 反铁磁材料磁化率的温度依赖性

当施加外磁场时，由于自旋间反平行耦合的作用，正负自旋转向磁场方向的转矩很小，因而磁化率很小。随着温度升高，有序的自旋结构逐渐被破坏，磁化率增加，这与正常顺磁体的情况截然相反。然而在某个临界温度以上，自旋有序结构完全消失，变成通常的顺磁体，因而磁化率在临界温度显示出一个尖锐的极大值，这是该类物质特有的表现。

1938年在MnO中发现了这样形状的磁化率温度关系，证实了 Neel 的推论。同年Bitter进一步发展了Neel理论，并命名这类磁性为反铁磁性。Phys.Rev.54,79(1938)

反铁磁体的临界温度，后来根据 Gorter 的建议被称为“奈耳温度”（Neel temperature），从物理意义上理解，它和居里温度性质是一样的，都是自发磁化消失的温度，我们要注意不同文献中名称使用的习惯差别。

以上参考 1970年Neel的讲演：磁性和定域分子场

1938年Squire ,Bizette和蔡柏龄等人在 MnO 中观察到了这一预期的现象 C.R.Ac.Sci.207,449(1938)

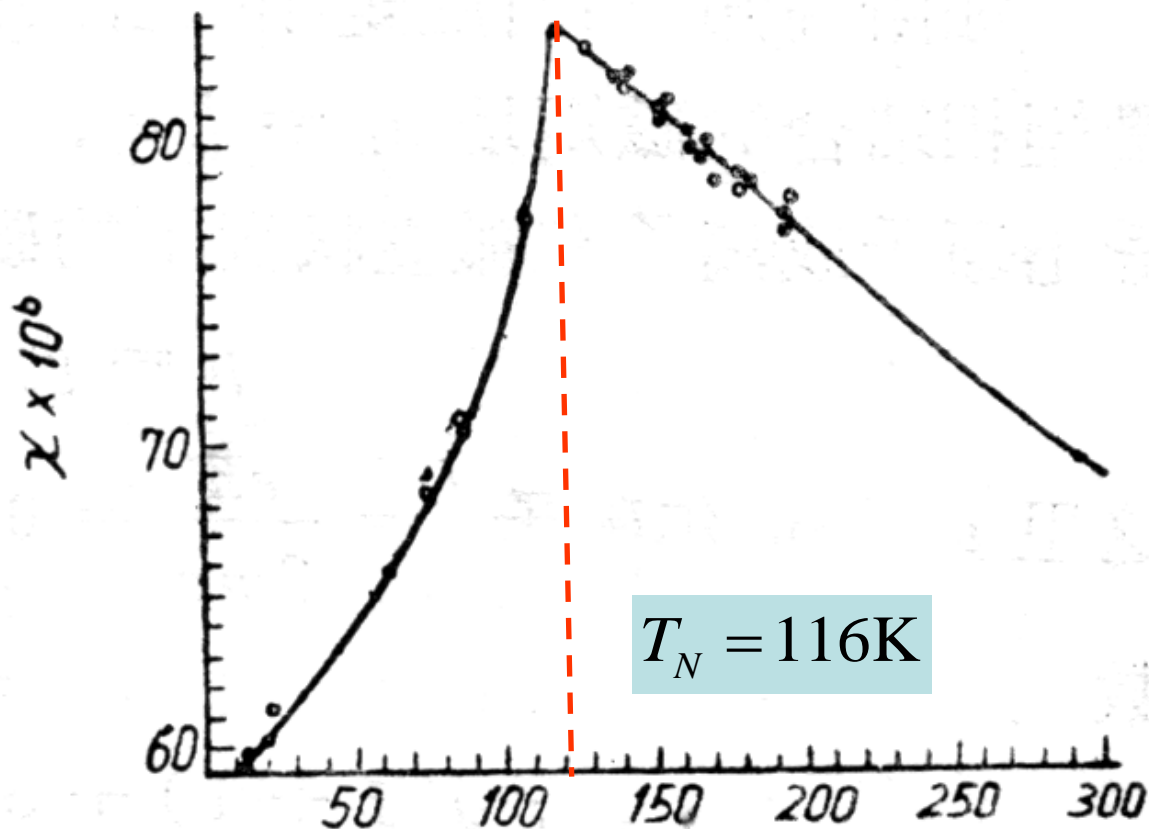


图 3.4 MnO (粉末状样品)的磁化率对温度的实验曲线.

对于反铁磁性物质的发现，Neel自己的评价是中肯的：

“从理论观点来看是很有意义的，但在实际应用中并未有特殊价值。”不过，由反铁磁性的研究引出对亚铁磁性的认识，却给磁性材料和磁性应用带来了巨大的推动作用。

1.2节中曾给出一些反铁磁化合物，这里再例举一些反铁磁金属和合金。

	α -Mn	γ -Mn	Cr单晶	Cr多晶	γ -Fe	MnFe
T_N	95K	390	312	~500	~40	490
	复杂结构	面心四方	bcc	bcc	fcc	

心得：海森伯直接交换作用中，如果交换积分为负，相邻原子自旋磁矩就会反平行排列，但是当时并没有预计到这种反平行排列会是一种新的磁性类型，是Neel预见到了反平行排列带来了完全不同于铁磁性的性质。

反铁磁自旋有序首先由Shull和Smart利用中子衍射实验在MnO上证实。MnO的晶体结构是Mn离子形成面心立方晶格，O离子位于每个Mn-Mn对之间。从中子衍射线，超过奈耳点的室温衍射图与奈耳点以下80 K温度的衍射图比较，看到低于奈耳点的衍射图有额外的超点阵线，通过分析得到反铁磁的磁结构。

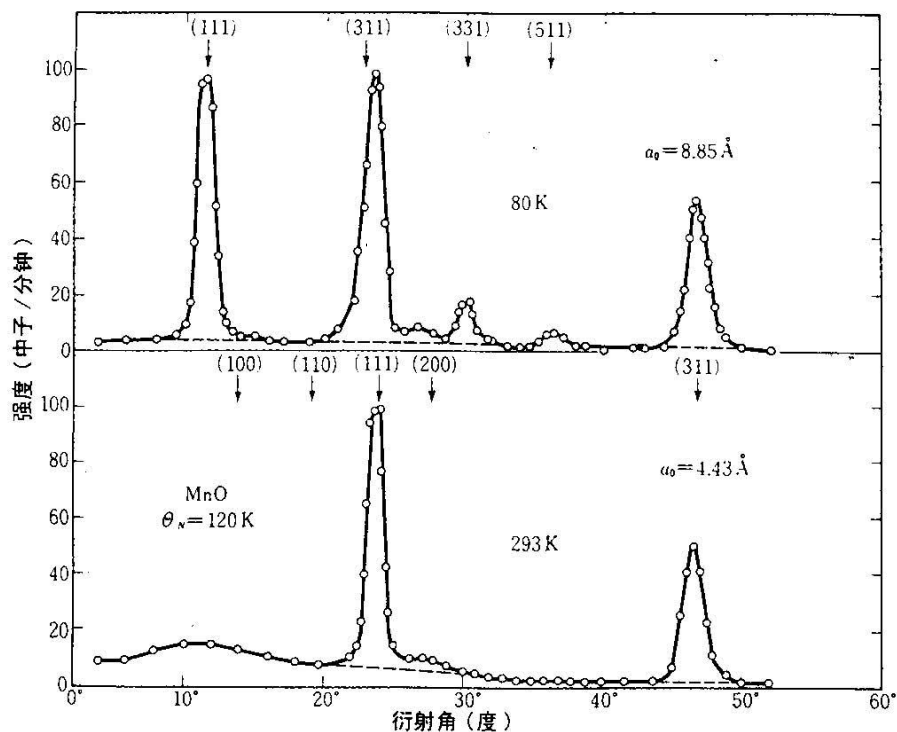


图 7.4 在低于和高于 Néel 点 120 K 的温度下 MnO 粉末样品上观察到的中子衍射线 (引自 Shull 和 Smart¹)

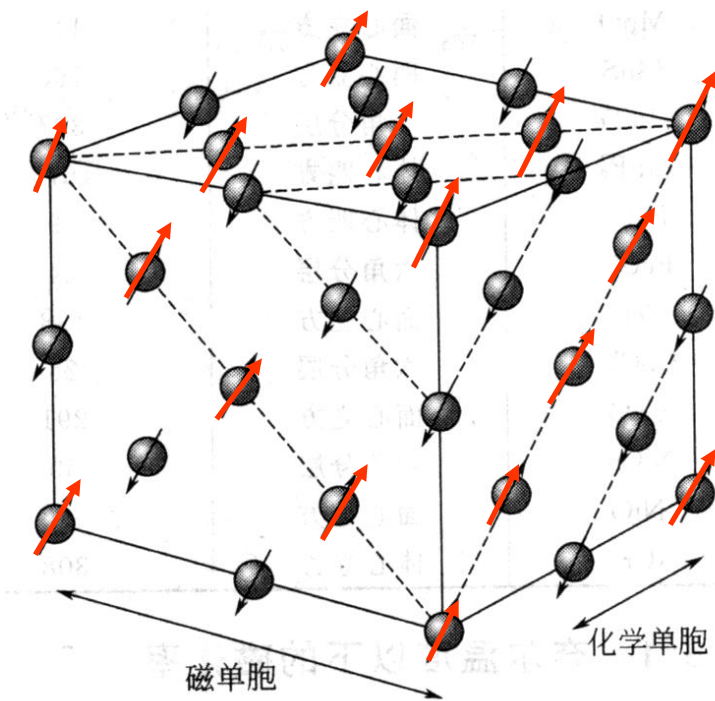
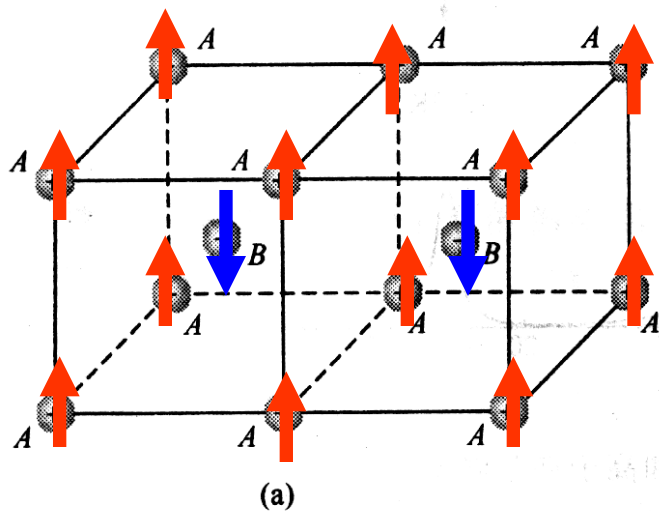
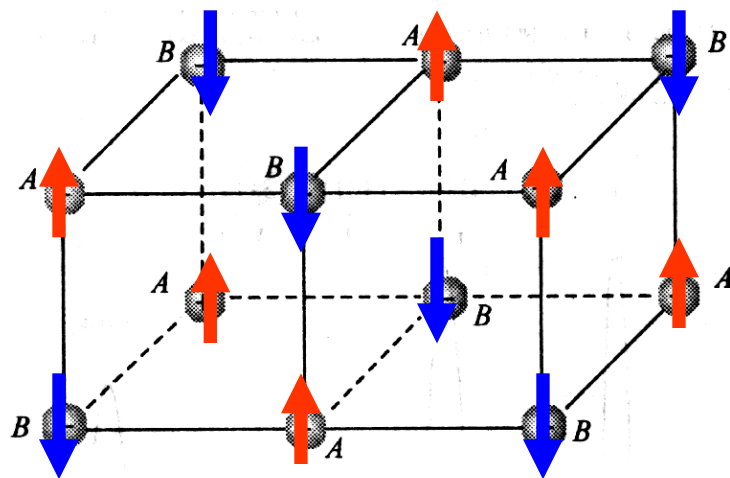


图 18 氧化锰 (MnO) 里 Mn^{2+} 离子的自旋有序排列。由中子衍射所确定，图中未给出 O^{2-} 离子。

二. 反铁磁性的分子场理论

考虑磁化强度分别为 M_A 和 M_B 两个次点阵A、B组成的系统，例如简立方和体心立方晶体的情形：



A、B两个次晶格，互为最近邻，是最近邻相互作用占主导地位时的情况。

这种结构的最大特点是：A、B 点阵互为最近邻，次近邻是同点阵的原子，Neel 假定：

$$H = 0, T \rightarrow 0K, \vec{M}_A = -\vec{M}_B$$

所以作用在A、B 点阵上原子的分子场可以写作：

$$\begin{cases} \vec{H}_{mA} = -\lambda_{AB}\vec{M}_B - \lambda_{AA}\vec{M}_A \\ \vec{H}_{mB} = -\lambda_{BA}\vec{M}_A - \lambda_{BB}\vec{M}_B \end{cases}$$

如假定A、B 位上为同种原子，则：

$$\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \lambda_{ii} \quad \lambda_{AB} = \lambda_{BA}$$

0 K两个次点阵磁化强度反平行的假定，要求 $\lambda_{AB} > 0$ ，

次近邻的分子场系数可正可负，这里假定： $\lambda_{ii} < 0$

所以，最近邻和次近邻产生的分子场是同方向的。

按照Weiss分子场理论,两个次点阵的磁化强度可以写作:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{M}_A = \frac{1}{2} N g_J J \mu_B B_J(\alpha_A), \quad \alpha_A = \frac{\mu_0 J g_J \mu_B}{k_B T} (\vec{H} + \vec{H}_{mA}) \\ \vec{M}_B = \frac{1}{2} N g_J J \mu_B B_J(\alpha_B), \quad \alpha_B = \frac{\mu_0 J g_J \mu_B}{k_B T} (\vec{H} + \vec{H}_{mB}) \end{array} \right.$$

这里 N 是单位体积的原子数, $B_J(\alpha)$ 是布里渊函数

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J}$$

体系的总磁化强度: $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B$

$T=0$ K, $M=0$, 下面我们分别求出 $T \neq 0$ K 的情况。

1. 自发磁化消失的温度

外磁场为零，高温情形，即：

$$H=0, \quad \alpha \ll 1 \qquad B_J(\alpha) \approx \frac{J+1}{3J} \alpha$$

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{M}_A &\approx \frac{N}{2} g_J J \mu_B \frac{J+1}{3J} \frac{\mu_0 g_J J \mu_B}{k_B T} H_{mA} \approx \frac{C}{2T} (-\lambda_{AB} \vec{M}_B - \lambda_{ii} \vec{M}_A) \\ \vec{M}_B &\approx \frac{N}{2} g_J J \mu_B \frac{J+1}{3J} \frac{\mu_0 g_J J \mu_B}{k_B T} H_{mB} \approx \frac{C}{2T} (-\lambda_{AB} \vec{M}_A - \lambda_{ii} \vec{M}_B) \end{aligned} \right.$$

$$\text{其中：} \quad C = \frac{\mu_0 N g_J^2 J (J+1) \mu_B^2}{3k_B} = \frac{\mu_0 N \mu_J^2}{3k_B}$$

$$\text{整理后，有：} \quad \left\{ \begin{aligned} \left(1 + \frac{C}{2T} \lambda_{ii}\right) \vec{M}_A + \frac{C}{2T} \lambda_{AB} \vec{M}_B &= 0 \\ \frac{C}{2T} \lambda_{AB} \vec{M}_A + \left(1 + \frac{C}{2T} \lambda_{ii}\right) \vec{M}_B &= 0 \end{aligned} \right.$$

方程有解的条件是其系数行列式为零。由此给出：

$$T = \frac{C}{2}(\lambda_{AB} - \lambda_{ii}) = T_N$$

当温度高于这个临界温度时， M_A ， M_B 同时为零。

这是自发磁化消失的温度，后称作Neel 温度。

$T_N > 0$ 的条件是： $\lambda_{AB} > \lambda_{ii}$

最近邻的分子场系数 λ_{AB} 越大，次近邻的分子场系数 λ_{ii} 越小，Neel 温度越高。

Neel 还指出，同铁磁体在自发磁化消失的居里温度会发生反常的行为一样，反铁磁体在这个温度也会发生类似比热反常等行为。

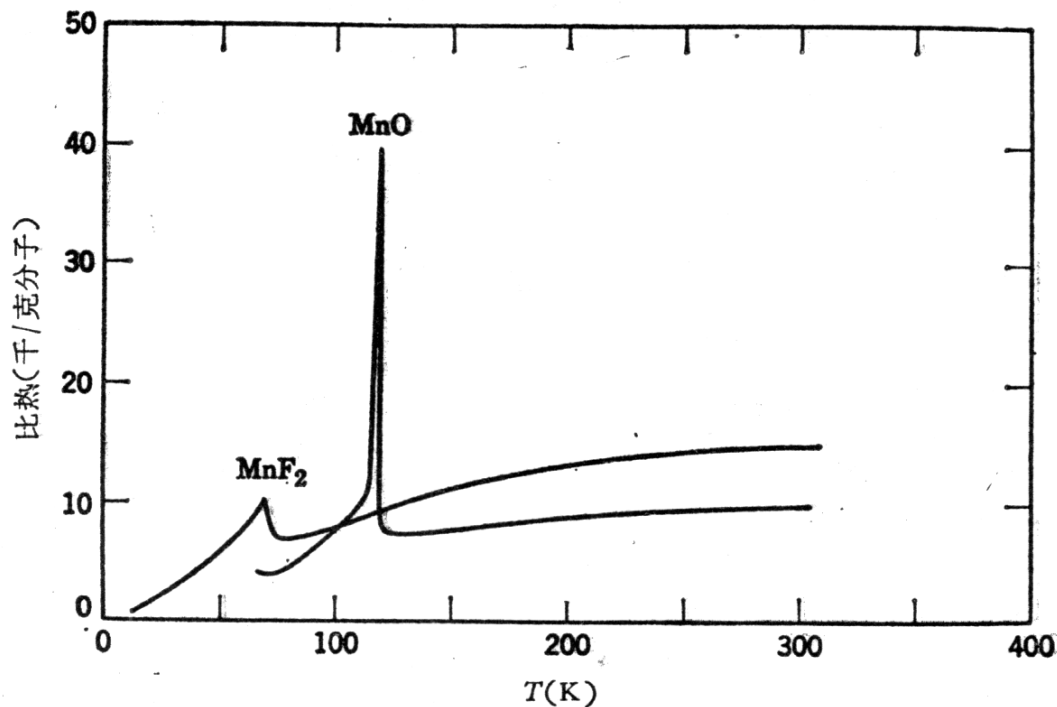


图 2.38 MnO 和 MnF₂ 的比热反常.

反铁磁体的比热和热膨胀系数在 T_N 附近都有明显的反常现象，都证实了Neel 的预见。

——二类相变

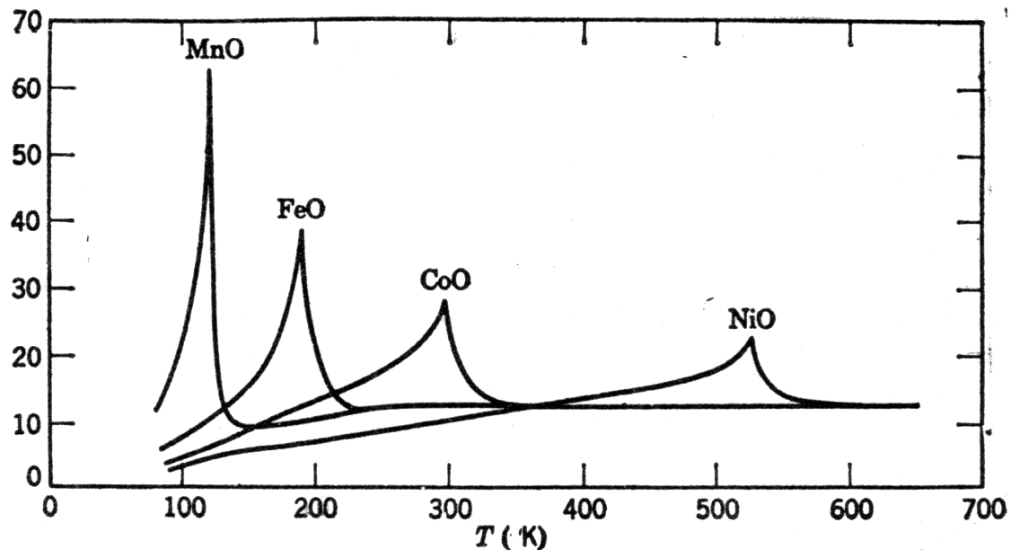


图 2.39 MnO, FeO, CoO 和 NiO 的热膨胀系数.

2. 高温下的顺磁磁化率

$$H \neq 0, T > T_N, \alpha \ll 1$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{M}_A \approx \frac{C}{2T} (\overline{H} - \lambda_{AB} \overline{M}_B - \lambda_{ii} \overline{M}_A) \\ \overline{M}_B \approx \frac{C}{2T} (\overline{H} - \lambda_{AB} \overline{M}_A - \lambda_{ii} \overline{M}_B) \end{array} \right.$$

$$M = M_A + M_B = \frac{C}{2T} (2H - \lambda_{AB} M - \lambda_{ii} M)$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \left(1 - \frac{\lambda_{AB} + \lambda_{ii}}{2} \frac{M}{H} \right)$$

$$\therefore \chi = \frac{C}{T + \frac{C}{2} (\lambda_{AB} + \lambda_{ii})} = \frac{C}{T + T_P}$$

$$T_P = \frac{C}{2} (\lambda_{AB} + \lambda_{ii})$$

给出了与铁磁体不同的居里-外斯定律表达式。

从磁化率温度关系上可以明显地看出这是与顺磁性，铁磁性不同的一类新的磁性。

这里出现了一个有意思的结果：

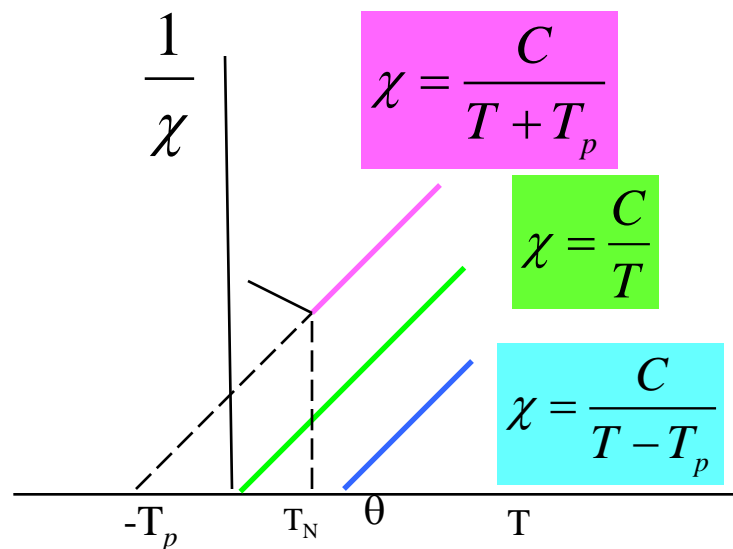
$$\frac{T_p}{T_N} = \frac{\lambda_{AB} + \lambda_{ii}}{\lambda_{AB} - \lambda_{ii}}$$

更仔细的讨论发现，这个表达式只是在：

$$\lambda_{ii} / \lambda_{AB} < \frac{1}{2}$$

条件下成立。当 λ_{ii} 变得很大时，

两个次晶格的状态不稳定，而要分成四个或更多的次晶格。



3. 低于转变温度时磁化率 $T < T_N$, $H \neq 0$,

a. 外磁场方向与自旋轴平行的磁化率 $\chi_{//}$

假定外磁场方向与 M_B 一致, M_A 与磁场方向相反, 为负值。

在不加外磁场, $H = 0$, $M_A = -M_B = M_0$

0 K 时, 磁场对两个次点阵的力矩为零, 此时的磁化率应为零。

$$\chi_{//}(0 \text{ K}) = \lim_{T \rightarrow 0} \chi_{//}(T) = 0$$

随着温度从 0 K 不断升高, 磁矩有序被破坏的程度越来越大, 受外磁场的影响越来越大, 所以磁化率随温度增高而增大, 直到 T_N 处达到最大值。



具体推导见戴书p153~156

b. 外磁场垂直自旋轴的磁化率 χ_{\perp}

此时，次点阵磁矩一直受到外场 \mathbf{H} 和分子场 \mathbf{H}_m 的共同作用，忽略次近邻作用，只考虑最近邻作用时，可以得到：

$$\vec{M}_A \times (\vec{H} + \vec{H}_{mA}) = \vec{M}_A \times \vec{H} - \vec{M}_A \times \lambda_{AB} \vec{M}_B = 0$$

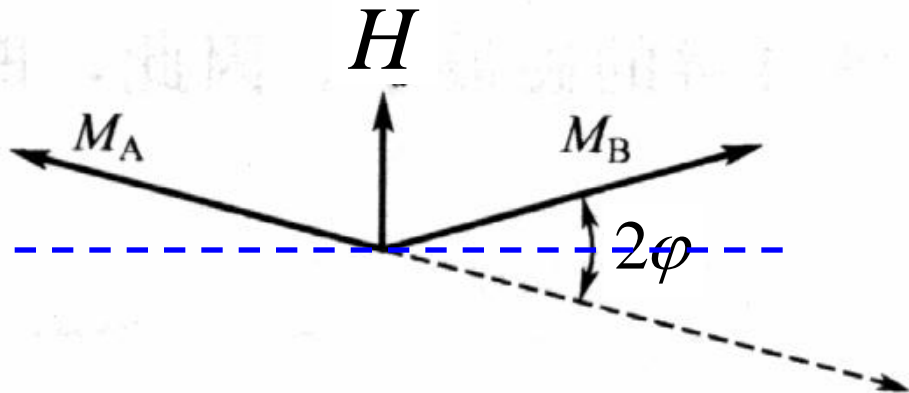
$$M_A H \cos \varphi - \lambda_{AB} M_A^2 \sin 2\varphi = 0 \quad (|\vec{M}_A| = |\vec{M}_B|)$$

$$\sin \varphi = \frac{H}{2\lambda_{AB} M_A} = \frac{H}{2\lambda_{AB} M_B} \quad (\text{另一解 } \cos \varphi = 0, H = \infty)$$

$$\therefore M = M_A \sin \varphi + M_B \sin \varphi = \frac{H}{\lambda_{AB}}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{M}{H} = \frac{1}{\lambda_{AB}}$$

是一个常数。



以上推算结果如下图所示：（归一化）

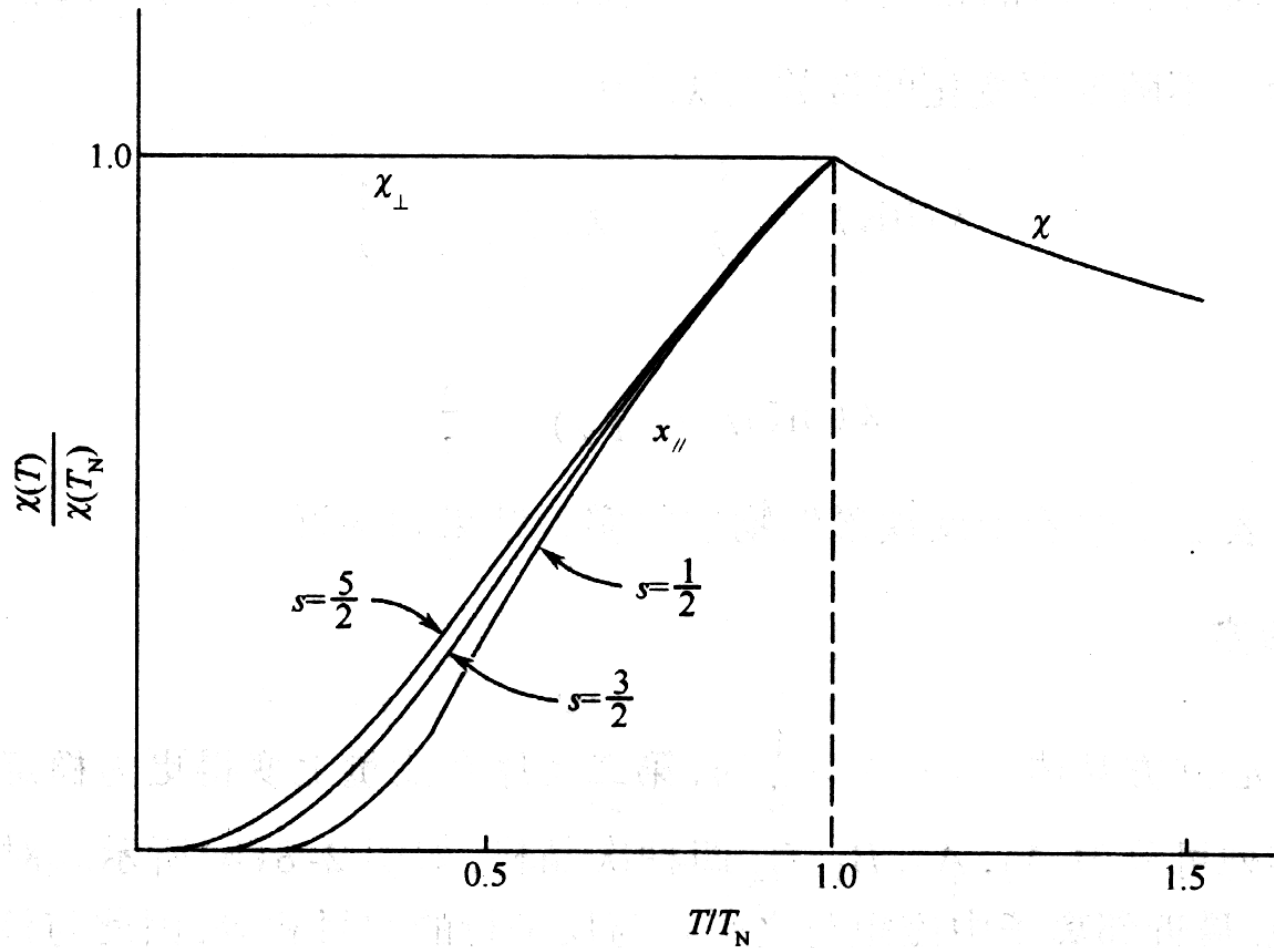


图 2-10 反铁磁体的磁化率随温度的变化(取 $\lambda_{ii} = 0$)

(Lidiard, Rept. Prog. Phys. 25, 441(1962))

推导见姜书p79~81

单晶 MnF_2 磁化率测量证实了这种分析。

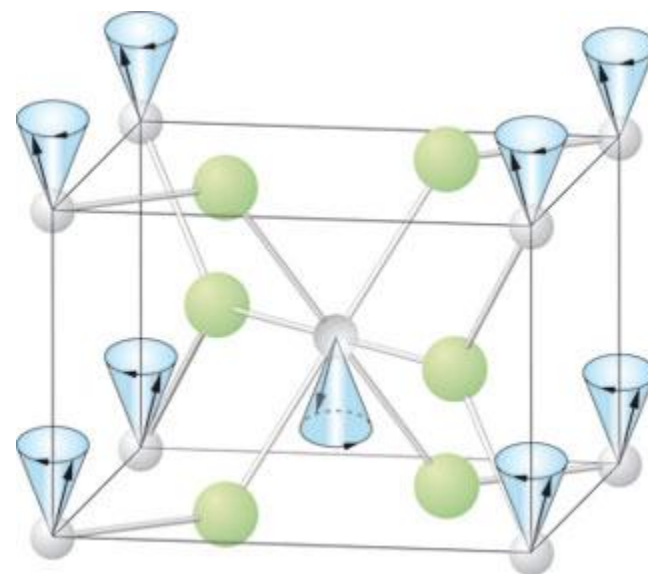
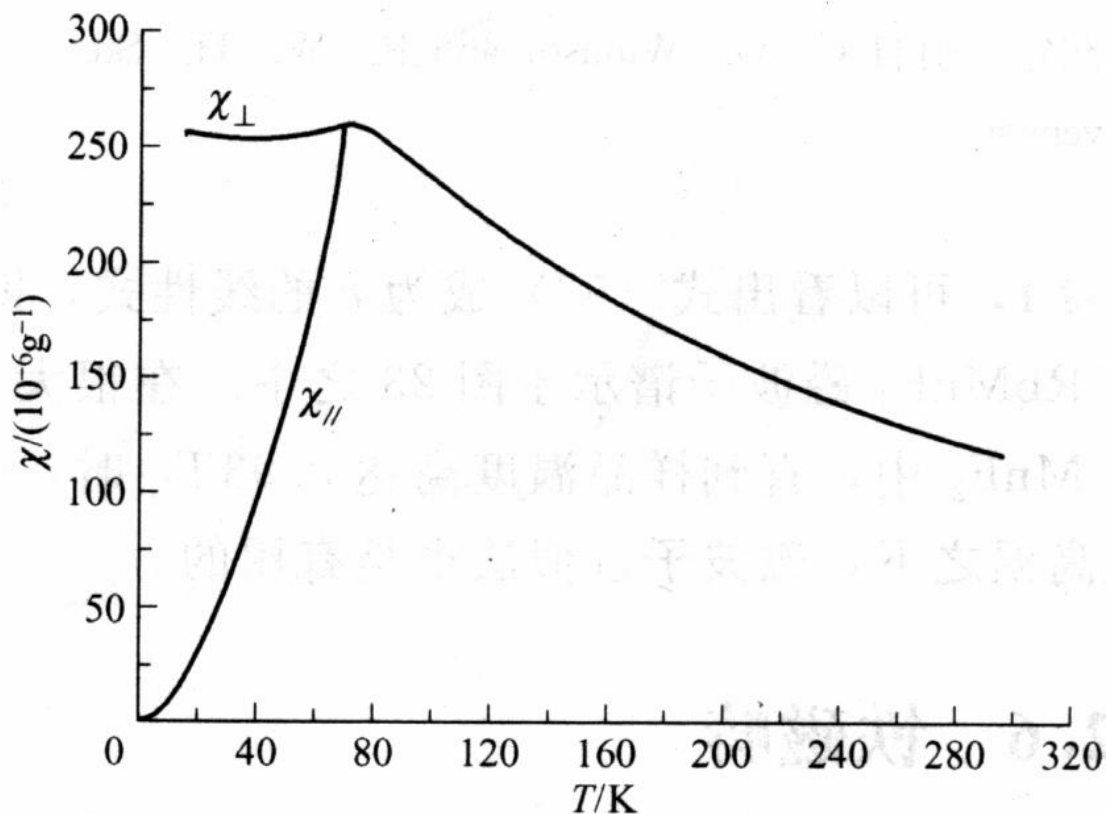


图 22 氟化锰 (MnF_2) 的磁化率。外场平行于四方轴和垂直四方轴，引自 S. Foner。

见 Kittel 书 p237, 姜书 p72 有一类似图

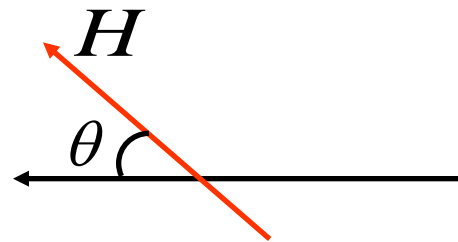
c. 多晶的磁化率

假设外磁场与自旋轴的夹角为 θ ，平行于自旋轴的磁场为 $H_{//}=H\cos\theta$ ，垂直自旋轴的磁场为 $H_{\perp}=H\sin\theta$ ，因此对一个晶粒的磁化率为

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M_{//} \cos\theta + M_{\perp} \sin\theta}{H}$$

$$\therefore \chi_{//} = \frac{M_{//}}{H \cos\theta} \quad \chi_{\perp} = \frac{M_{\perp}}{H \sin\theta}$$

$$\therefore \chi = \chi_{//} \cos^2\theta + \chi_{\perp} \sin^2\theta$$



对于多晶材料，晶粒自旋轴是混乱分布的，因此要对 θ 在整个范围内取平均

$$\bar{\chi} = \chi_{//} \overline{\cos^2\theta} + \chi_{\perp} \overline{\sin^2\theta} = \frac{1}{3} \chi_{//} + \frac{2}{3} \chi_{\perp}$$

在不考虑次近邻作用时，可以利用a, b 中的结果：

$$\chi_{//}(0 K) = 0$$

$$\chi_{//}(T_N) = \frac{C}{T_C + T_P} = \frac{1}{\lambda_{AB}} = \chi_{\perp}$$

$$\bar{\chi}(0K) = \frac{2}{3\lambda_{AB}}, \quad \bar{\chi}(T_N) = \frac{1}{\lambda_{AB}}$$

$$\frac{\bar{\chi}(0K)}{\bar{\chi}(T_N)} = \frac{2}{3}$$

见戴书p158~159

这可以很好的解释前面MnO粉末样品的测量结果（见图）

附录：

$$\overline{\sin^2 \theta} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{2}{3}$$

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3}$$

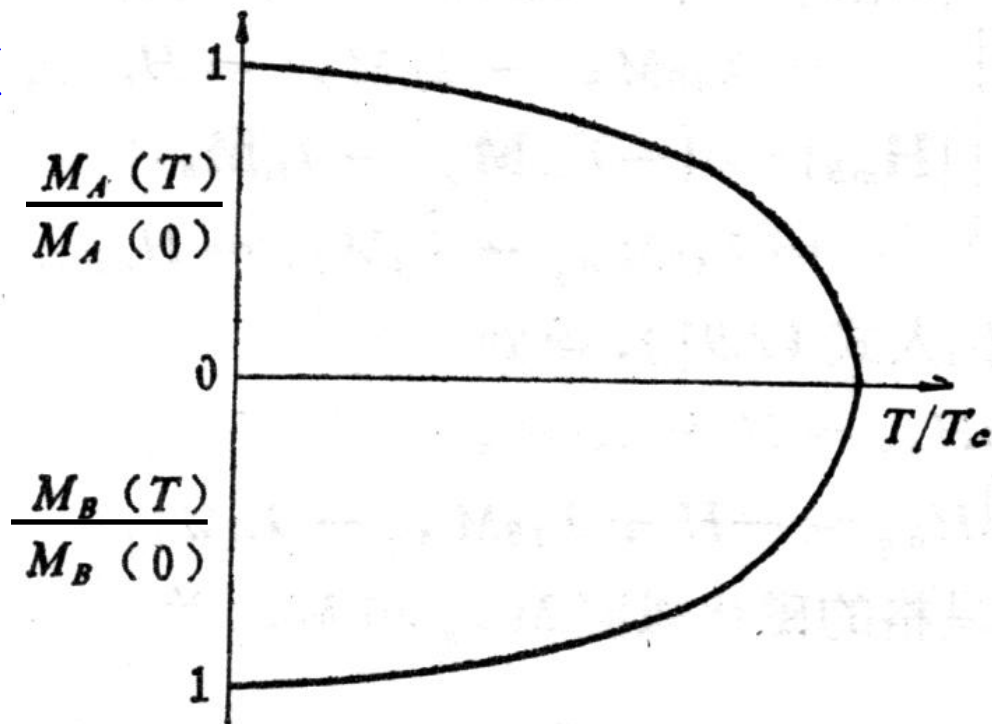
d. 低温下的自发磁化强度

$$H = 0$$

$$M_A = \frac{1}{2} N g_J J \mu_B B_J(\alpha_A)$$

$$M_B = \frac{1}{2} N g_J J \mu_B B_J(\alpha_B)$$

$$\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B = 0$$



次晶格的自发磁化强度随温度的变化示意图。

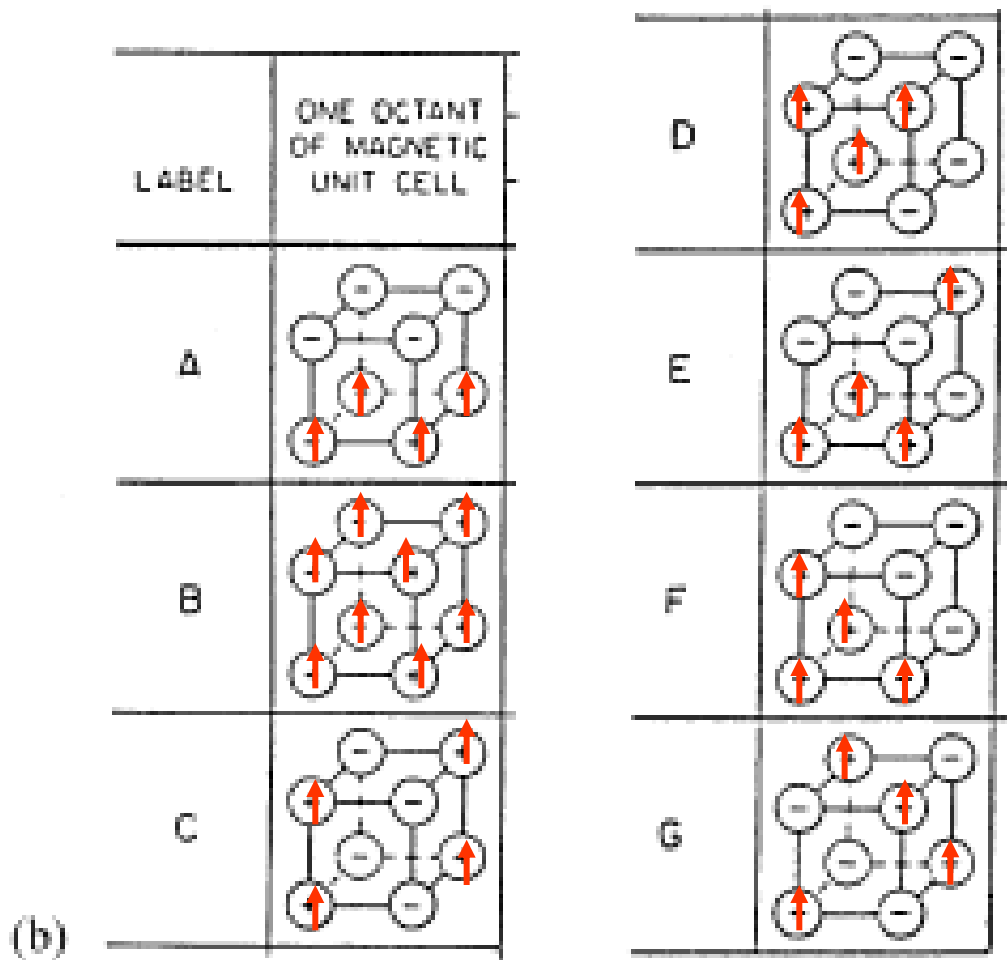
可以用作图法求出 $M(T) \sim T$ 关系，在我们的假定下，两个次晶格磁化强度变化曲线是相同的，只是方向相反，所以总磁化强度为零。在低于 T_N 的任何温度区域，**虽存在自发磁化，但又不表现出自发磁化强度，这是反铁磁性的基本特征之一。**

说明:

反铁磁结构和次点阵的构成方式有关，在其它情况或许需要4个或更多个次点阵来表述，见姜书p76-77图。也和最、次近邻的相互作用强度相关，例如前面体心结构在次近邻作用超过最近邻的一半时，就需要4个次点阵来表述。见姜书p82

上述结果是在最简单的情况下获得的，但它却定性地反映出反铁磁结构的最本质特征。

锰氧化物(R,T)MnO₃中复杂的磁结构



三. 反铁磁自旋波

我们可以类比 3.3 节中对一维铁磁结构的处理办法，求出一维反铁磁体中自旋波色散关系：

$$\omega = \frac{4|A|S}{\hbar} |\sin ka|$$

显然，反铁磁体中自旋波色散关系与铁磁体不同，

长波情形： $ka \ll 1$ ， $\omega \propto |ka|$ ω 与 k 成线性关系，

实验表明在一个很大范围内，这是符合的。

中子非弹性散射实验证实，在 MnF_2 中，直到样品温度高达 $0.93T_N$ ，仍能观察到清晰可辨的磁子，这说明在高温下，自旋波近似也是有用的。（Kittel p238）

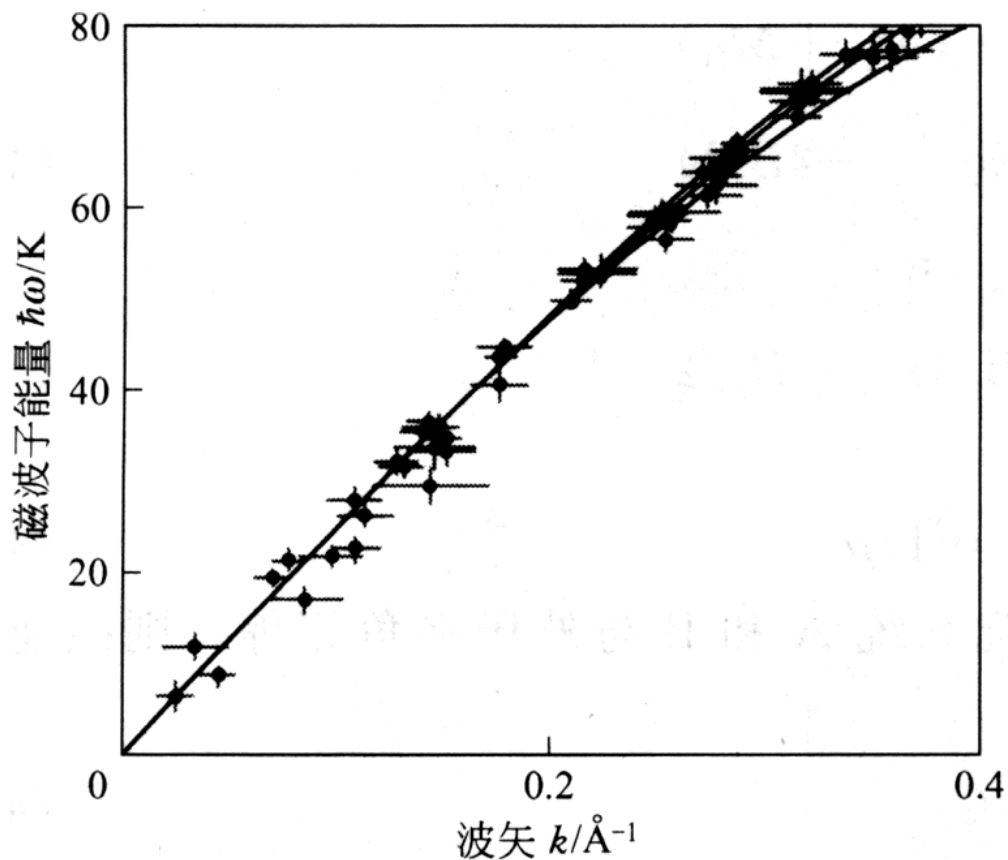
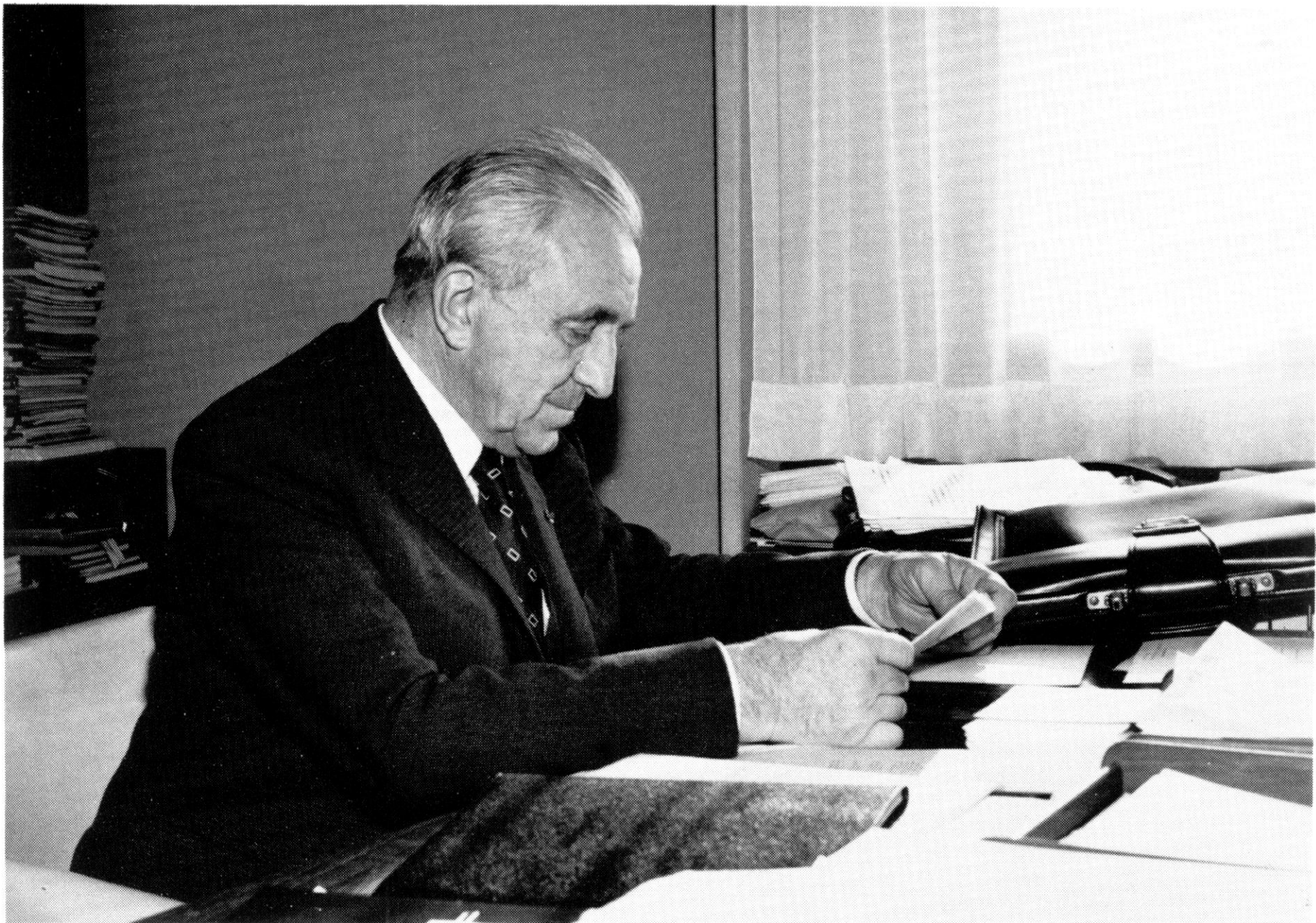


图 23 简单立方结构的反铁磁体 RbMnF_3 的磁波子色散关系，在 4.2K 下由电子非弹性散射测定。引自 C. G. Windsor and R. W. H. Stevenson。

习题三

3.5 试用 Neel 局域分子场模型，推出两个次晶格的反铁磁物质存在一个自发磁化消失的温度 T_N ，并定性说明在此温度点，其磁化率温度关系曲线处于最大值。



Louis Neel (1904-2000)

法国著名的物理学家奈尔(Louis Neel)，1904年11月22日出生于法国罗纳省里昂市。从1937年起，奈尔就担任法国斯特拉斯堡大学教授，1946年受聘于格勒诺布尔大学担任同样的职务。1953年，奈尔教授被选为巴黎科学院院士，1959年成为苏联科学院士及荷兰皇家科学院院士。由于他开创了固体磁性的研究，于1970年与瑞典的天文物理学家内斯·阿尔文共同获得诺贝尔物理学奖金。他的贡献主要是对于固体理方面的发现，以及这一理论的许多有益的应用，尤其是在改进计算机储存元件方面的应用。

围绕获奖的磁学领域，奈尔教授做过多方面的研究，曾发表了200多篇研究论文。

科学研究的传承作用在几位法国科学家身上得到了很好的体现：

居里 (1859—1906)

朗之万 (1872—1946)

外斯 (1865—1940)

奈尔 (1904—2000)

费尔 (1938—