

从分子场理论，到海森伯交换作用模型，再到布洛赫自旋波理论，都认为每个磁性原子具有一个固定大小的磁矩，是**近邻原子**中电子之间的静电交换作用使其磁矩保持一定取向，从而实现磁有序状态的，我们称之为**局域电子模型**，以强调这样的认识：**对磁性有贡献的电子（例如3d和4f电子）全部局域在原子核附近**。在这种观点基础上建立起的铁磁理论获得了相当的成功：推出了铁磁体磁化强度温度关系以及居里-外斯定律；揭示了分子场的本质；推出了色散关系： $\omega_k = Dk^2$ 和布洛赫 $T^{3/2}$ 定律，**特别对理解铁磁金属盐类和氧化物上更为成功**，测得的磁性原子磁矩大小均为玻尔磁子的整数倍。后来局域电子模型还成功地揭示了亚铁磁性和反铁磁性的成因。然而对于铁磁金属和合金，由于传导电子的存在，局域电子模型并不完全适合，因而理论上还存在着许多与实验不符的结论。需要我们用全新的观点来处理。

3.4 金属铁磁性的能带模型及巡游电子理论

- 一. 问题的提出
- 二. 能带模型的物理图像
- 三. 能带论对铁磁性自发磁化的解释
- 四. 斯托纳判据
- 五. 巡游电子模型的发展
- 六. 金属铁磁性理论的发展现状

参考：戴书5章p320，姜书3.11，3.12节

一、问题的提出

1. 实验表明由饱和磁化强度测量给出的 Fe, Co, Ni 原子磁距的平均有效玻尔磁子数分别为 2.2, 1.7, 0.6, 有悖于局域电子模型给出的结论, 数值不同且不是整数。

2. 按局域电子模型, 与磁化率

有关的居里常数应为:

$$C = \frac{N(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k}$$

而由过渡金属磁化率测出的居里常数 C 无法给出整数或半整数自旋量子数 S , 且与饱和磁矩无关。在某些情况下有些金属的磁化率甚至不遵守居里-外斯定律。

3. 过渡族金属的结合能和电子比热比正常金属大 5—10 倍, 表明**3d电子参与了导电**。

一点说明

$$M_s(0K) = N \bar{p} \mu_B$$

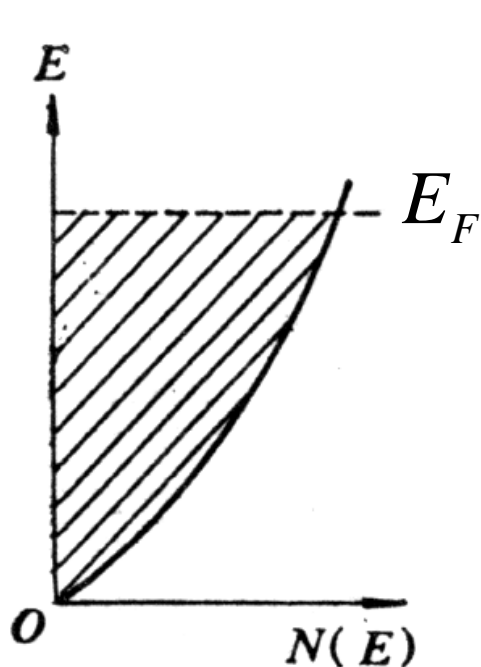
由饱和磁化强度测量给出的平均有效玻尔磁子数往往不是整数，其原因是多方面的，对于过渡族金属，虽说由于晶场效应，轨道磁矩被冻结，主要是自旋磁矩所贡献，但因为一是因为自旋-轨道耦间的相互作用，依然会有一些轨道磁矩的影响，二是铁磁金属中在顺磁性离子实周围会出现一些局部感生传导电子磁化强度。但现在的问题是金属态的Fe, Co, Ni测量给出的磁矩值与严格按照局域电子模型计算出来的孤立原子的磁矩值相比要小的多，且不是整数。无法用局域电子模型解释。

这一切都说明，对磁性有贡献的 $3d$ 电子也参与了导电，不完全是局域电子，再用原子磁矩这个概念就很不恰当了，必须在能带论的基础上重新讨论过渡金属及其合金的铁磁性起因问题，按照能带论， $3d$ ， $4s$ 电子都可以在整个金属晶格周期场中运动，但与自由移动的 $4s$ 电子相比， $3d$ 电子仍有一定的局域性，因此为了和局域电子模型相区别，在此观点建立起的铁磁理论又称作**巡游 (itinerant) 电子模型**。参与该模型早期建立工作的有：Bloch (1929)，Wigner (1934)，Stoner (1936)，Mott (1935)，Slater (1936) 等。

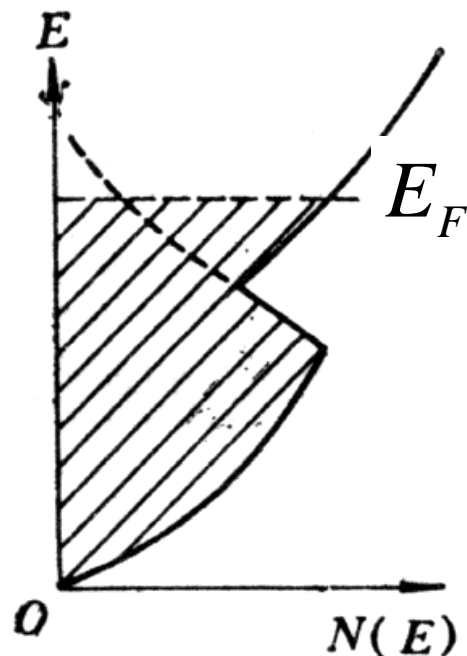
(下划红线者是Nobel物理学奖获得者)

二、能带模型的物理图像

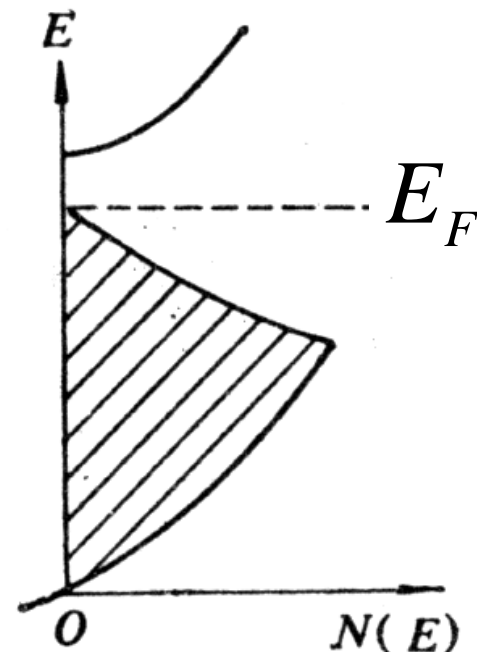
过渡族金属中的 $3d$ 和 $4s$ 电子都能在周期性的晶格中巡游。它们形成的能带由于布里渊区的限制会有交迭，形成 $3d$ 和 $4s$ 的混合带，如图所示：



(a) 自由电子态密度

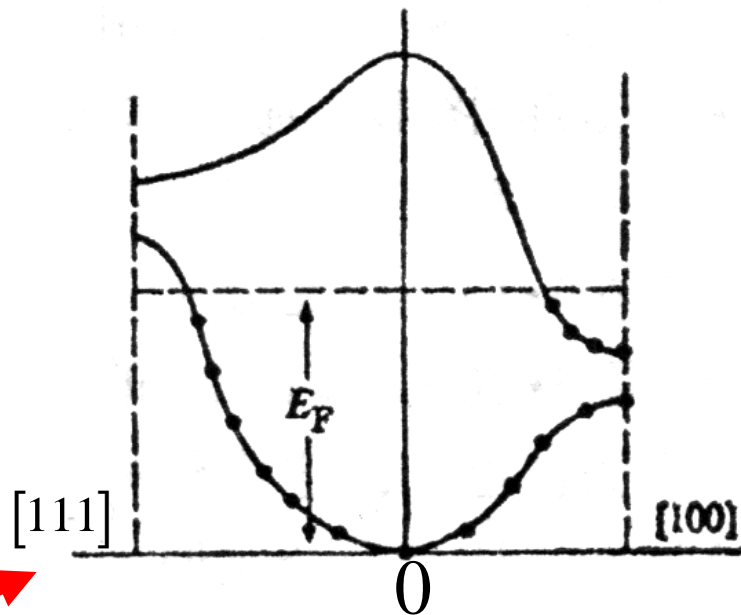
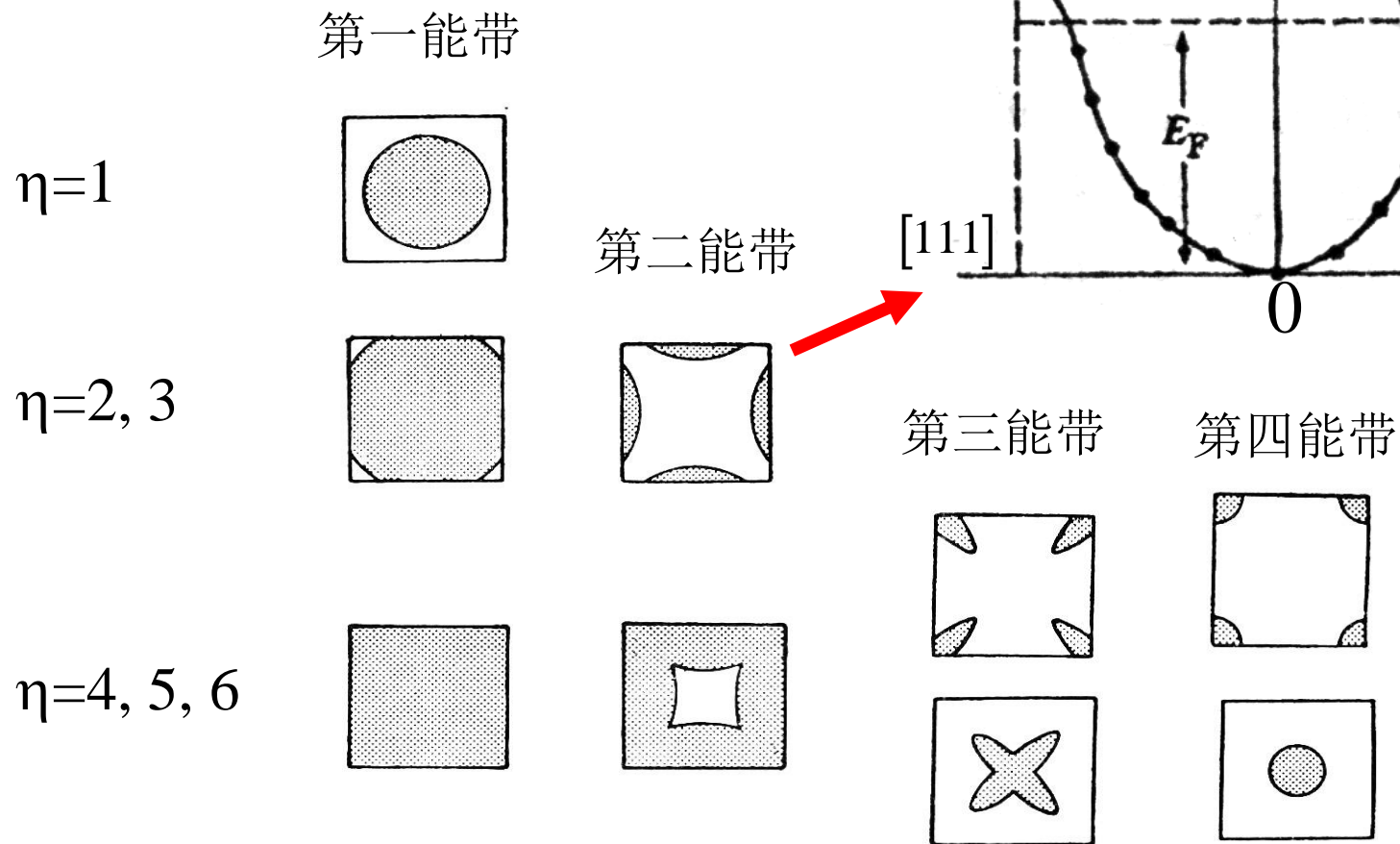


(b) 金属中 $3d$ 和 $4s$ 电子态密度



(c) 非金属中电子态密度

简约区中自由电子的费米面



右上图表示费米能级穿过两个能带的情况。

以下是过渡金属3d和4s电子能态密度示意图，图中数字表示原子的平均电子数及所对应的费米面位置。可以看出3d和4s能带是**交迭**在一起的，**4s是宽带**，**3d是窄带**，除去4s电子可以自由移动外，3d电子也会有一定程度的传导性（Cu没有）。

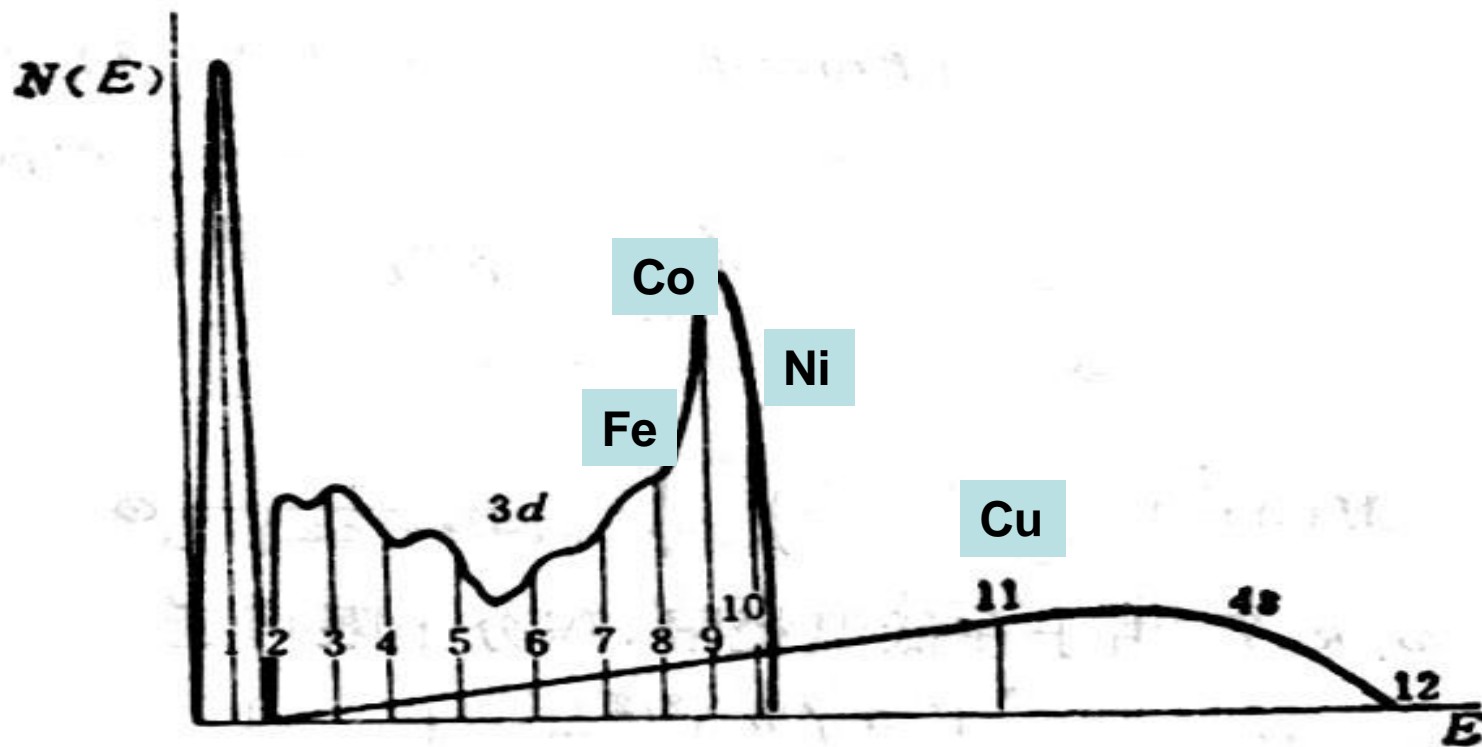
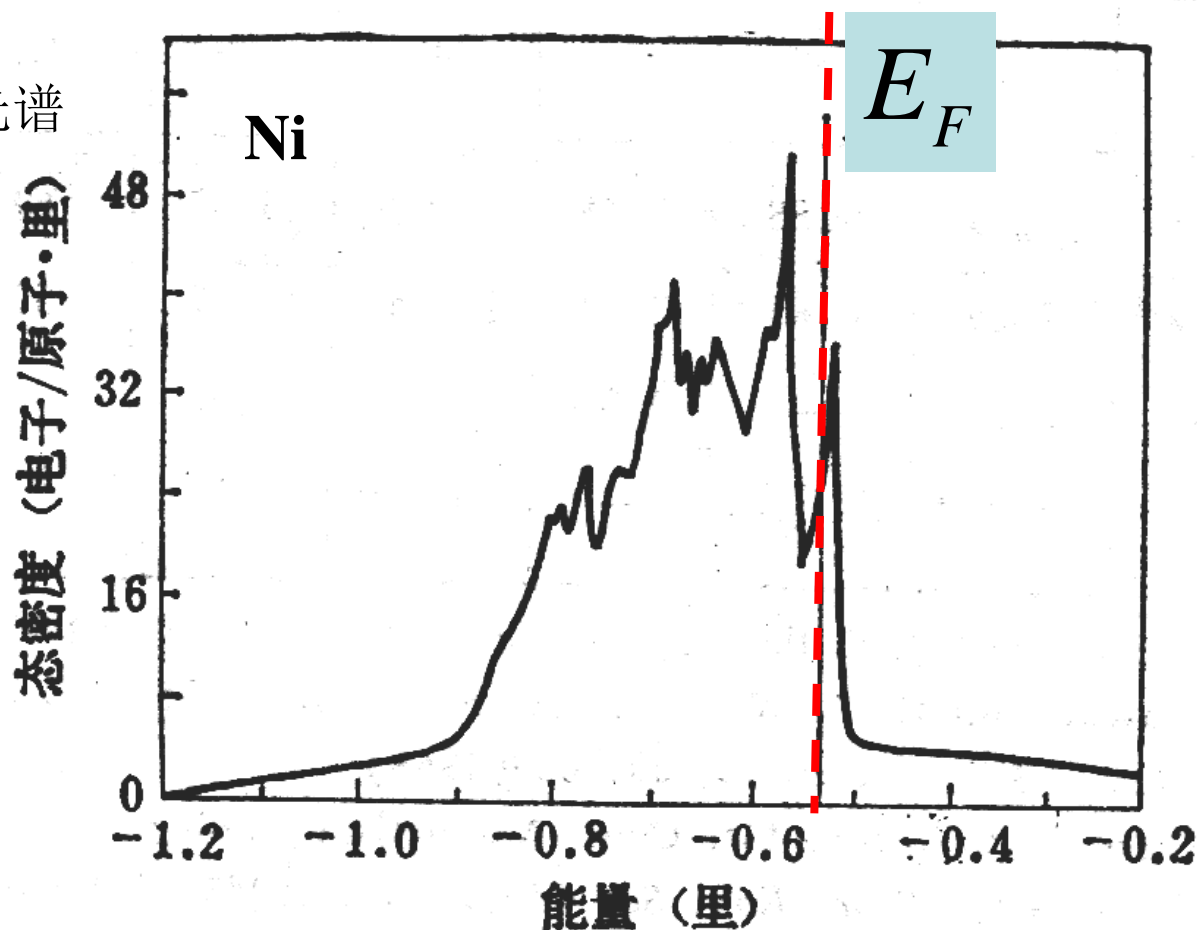


图 8-13 过渡金属中的 3d 和 4s 能带

实际Fe, Co, Ni 的能带十分复杂, 存在很多峰和谷, 后来的严格计算和实验结果基本是一致的 (0K)

Rydberg

里德伯 (光谱
学单位)



见戴书p327

图 5.6 VBH (von Barth-Hediu) 势方法计算的 Ni 的能态密度.

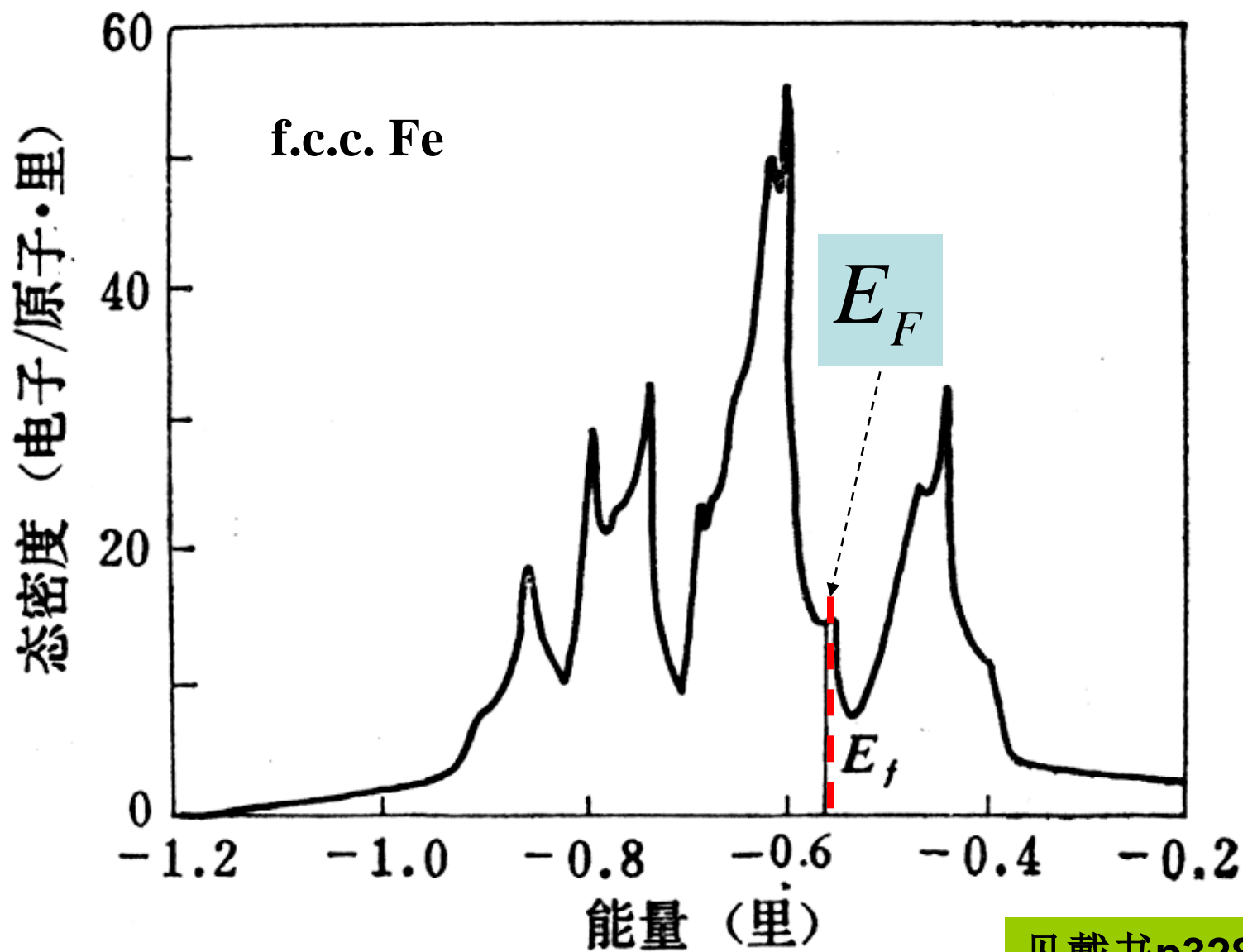


图 5.7 VBH 势方法计算的 f.c.c. Fe 的能态密度.

三、能带论对铁磁性自发磁化的解释

3d 过渡金属及合金中，由于轨道冻结，它的磁矩仅依赖于自旋磁矩。每个电子具有一个玻尔磁子 μ_B ，所以按照局域电子模型，每个原子的磁矩只能是玻尔磁子的整数倍，实验给出的原子磁矩为什么会是非整数呢？能带论是这样解释的：**在金属中，传导电子能级是量子化的**，由于泡利不相容原理每个能级只能被正、负自旋的两个电子所占据。~~在 0 K 时，~~ N 个电子占据到最高能级费密能级 E_F 为止，正负自旋电子总数相同，磁矩相互抵消，对外不显示磁性，~~温度不为零时~~只有费密面附近极少数的电子可以在外磁场中反向，产生微弱的顺磁性（泡利顺磁性）。

斯托纳认为在铁磁金属中，电子之间存在着一个正的交换作用，相当于晶体中存在着一个沿正方向的内磁场。

使具有正自旋的态密度所具有的最低能量比负自旋的要低。
即产生一个能带劈裂 Δ 。由于这个交换场 H_m 比通常的外加磁场强得多，因此交换作用引起的能带劈裂比顺磁金属在外磁场中的劈裂大得多，这就是出现自发磁化的原因。此时正自旋和负自旋能带中的电子数可表示为：

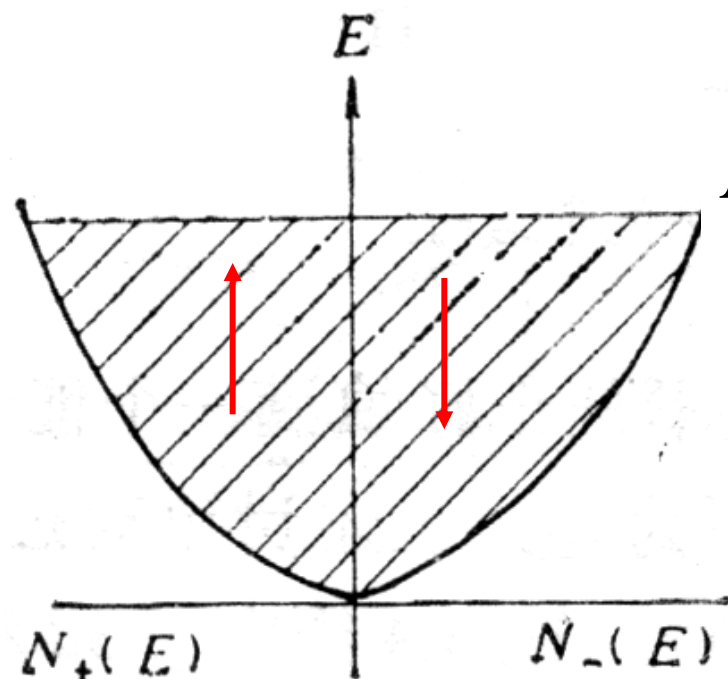
$$N_+ = \int_{-\infty}^{+\infty} g_+(E) f(E) dE$$
$$N_- = \int_{-\infty}^{+\infty} g_-(E) f(E) dE$$
$$g_{\pm}(E) = \frac{1}{2} g(E \pm \mu_B H_m)$$

由这个能带极化引起的自发磁化强度为：

$$M = \mu_B (N_+ - N_-)$$

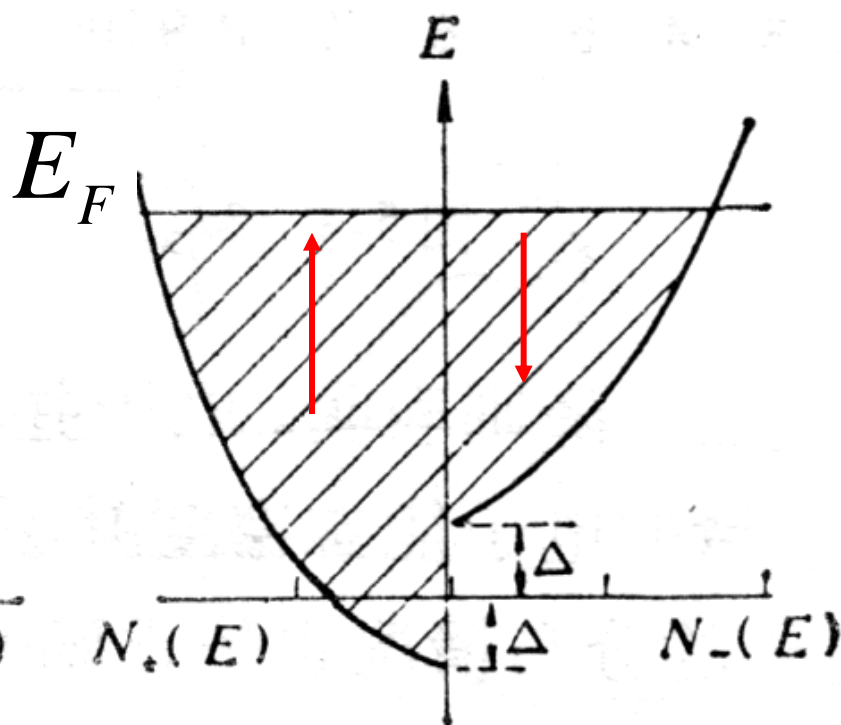
很简洁地解释了原子磁矩的非整数问题。

顺磁体或
 $T > T_C$ 的铁磁体



(a)

$T < T_C$ 的铁磁体



(b)

分子场的存在使**没有外磁场存在时**，能带就发生了劈裂，出现自发磁化，这个劈裂远大于外磁场作用下的泡利顺磁劈裂。

或许这张图更准确一些，只是**3d 带的劈裂**。造成自旋向上的电子比自旋向下的电子数目多，**在3d能带中形成未被抵消的自发磁矩，因而可能发生自发磁化。**

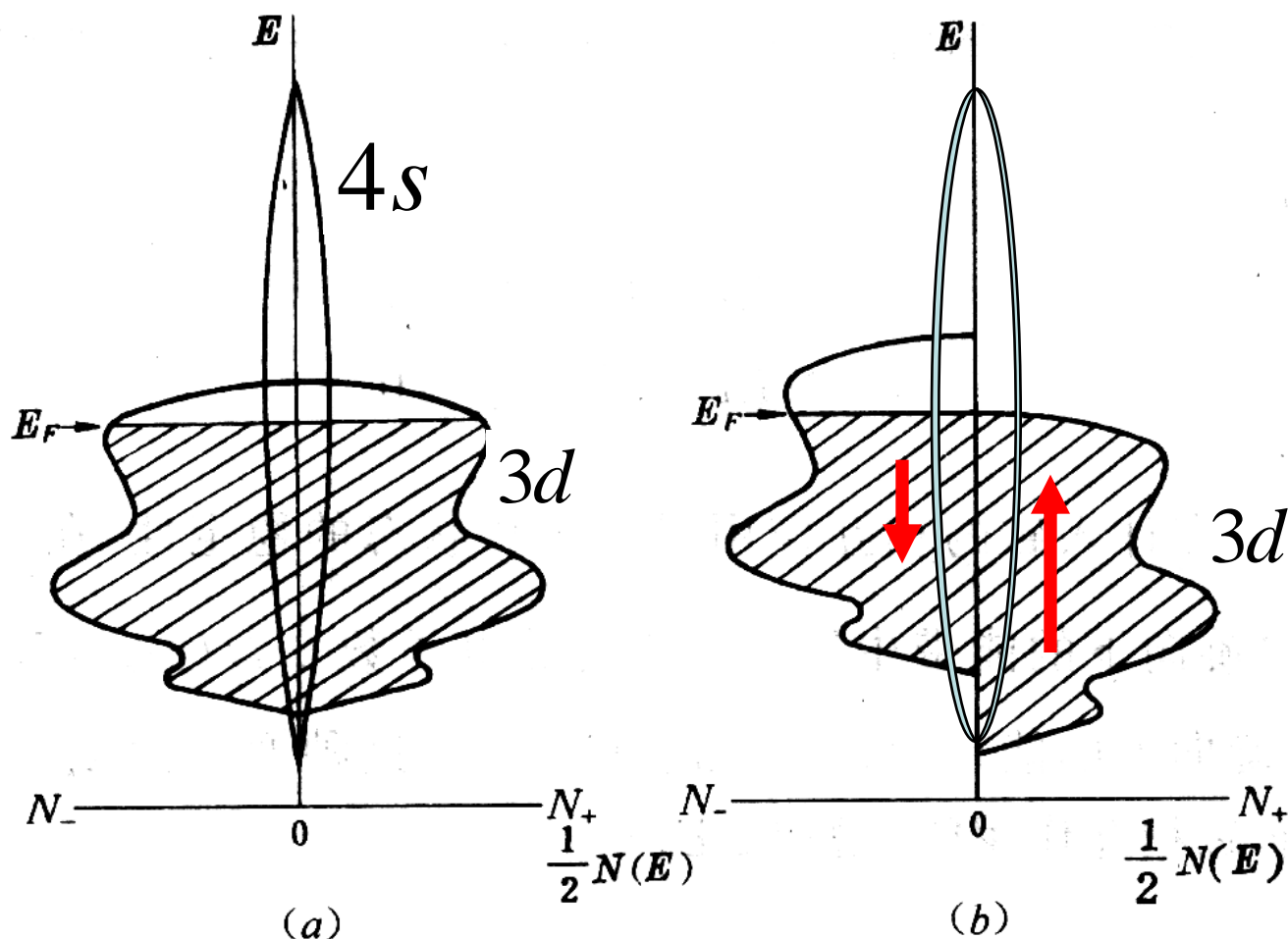
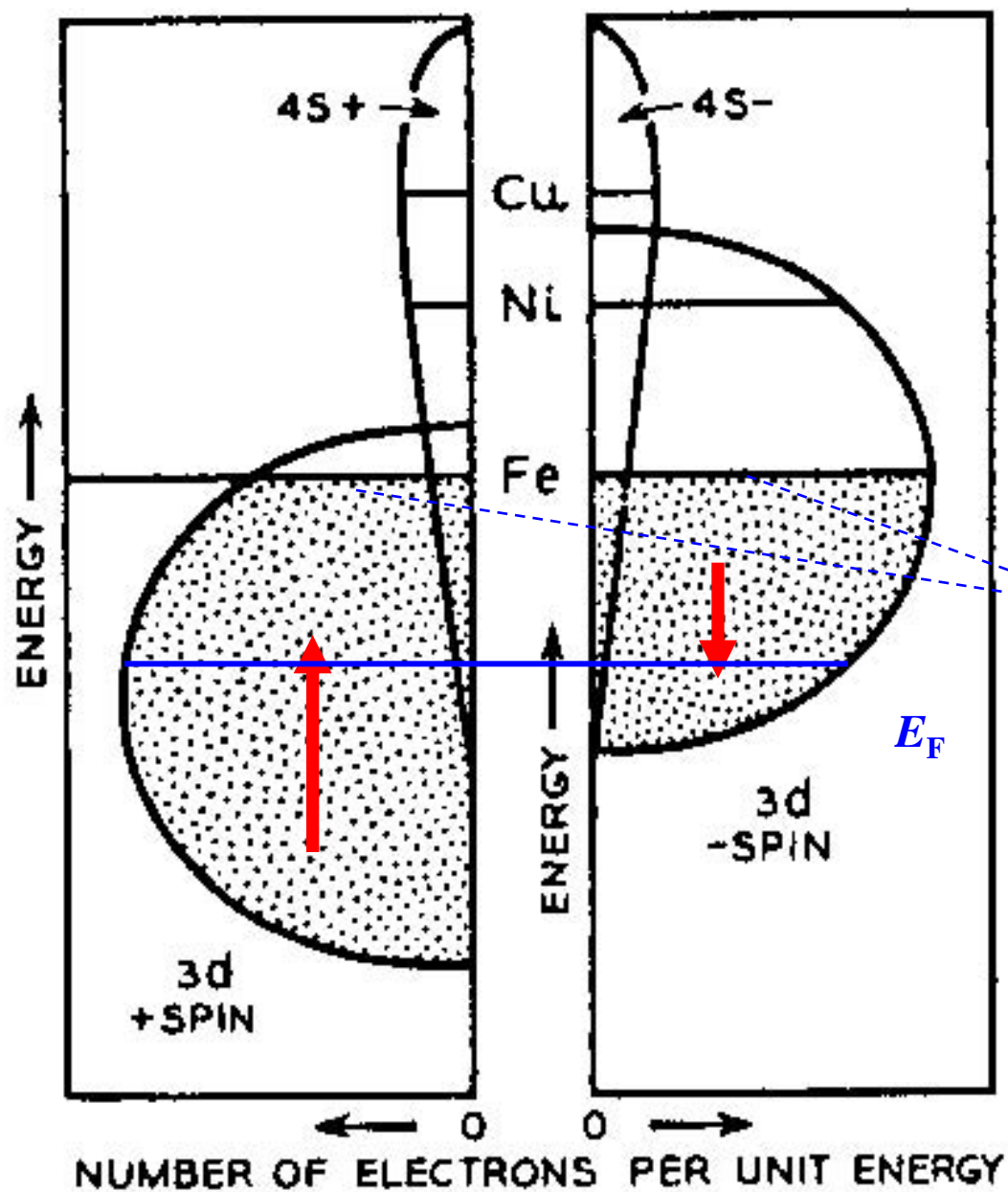


图 8-14 交换作用使自旋简并电子能带的分裂



4s 能带的分裂可以忽略不计

不妥

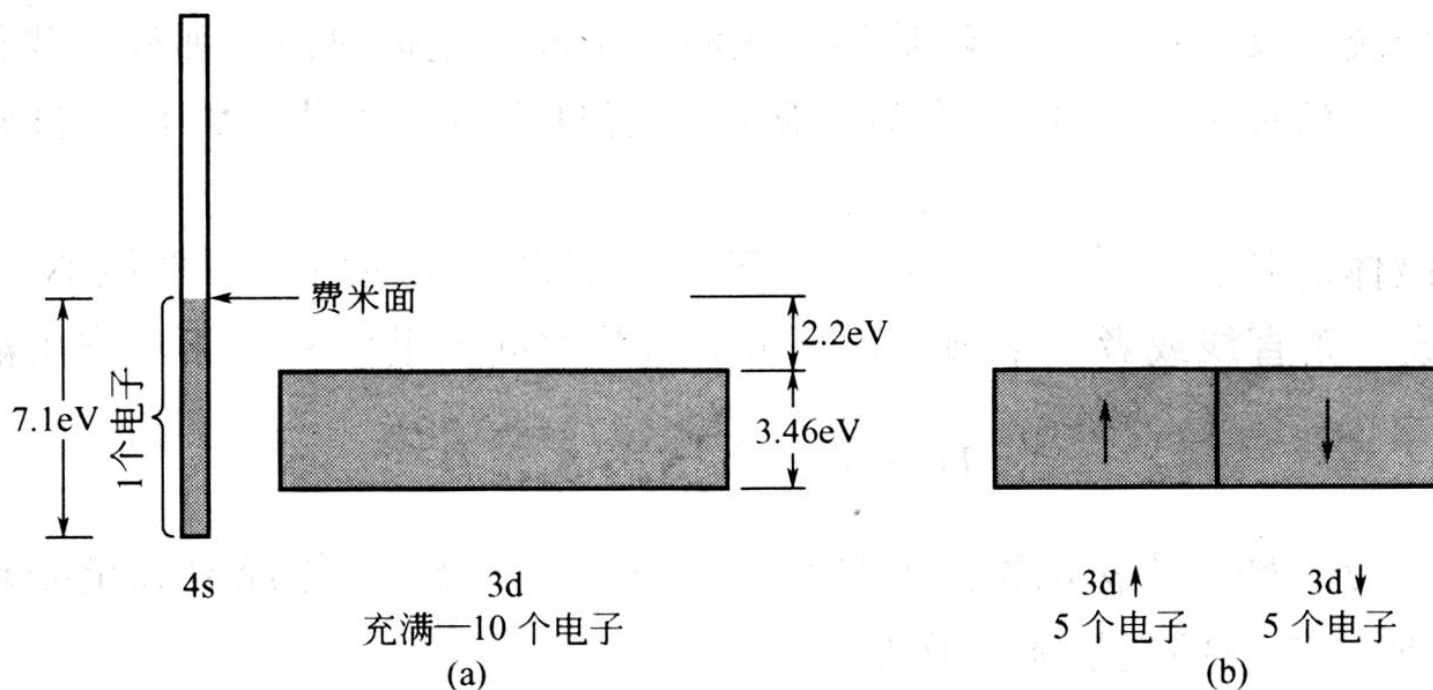


图 6 (a) 金属铜的 4s 带和 3d 带关系示意图。按每个原子计算，3d 带容纳 10 个电子，在铜中这个带已经填满。4s 带可以容纳两个电子；因为铜在填满的 3d 层外有一个价电子，所以图中所示的 4s 带是半满的。(b) 在铜中填满的 3d 带分成电子自旋相反的两个子能带，每一个容纳 5 个电子。图中所示的两个子能带均已填满，d 带的净自旋为零，因此净磁化强度也是零。

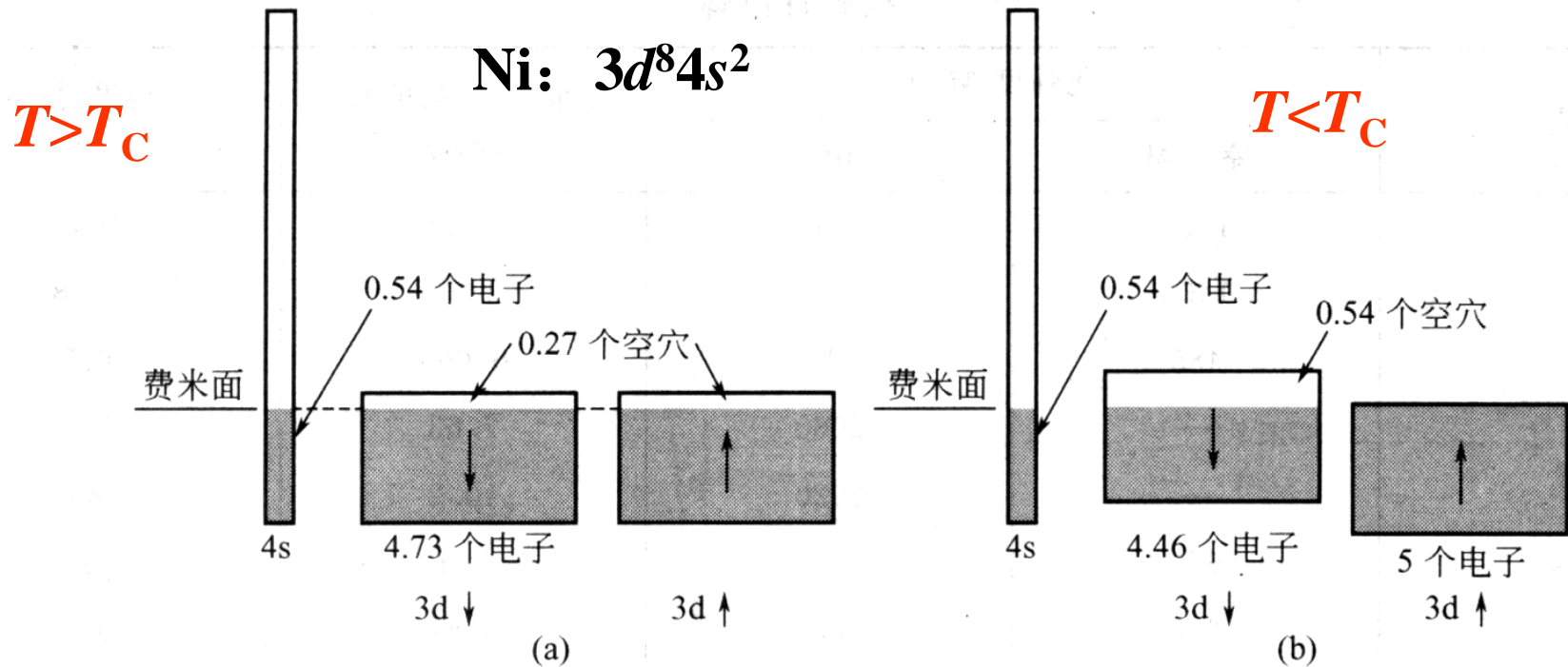


图 7 (a) 镍在居里点以上的能带关系。因为 $3d \uparrow$ 带和 $3d \downarrow$ 带的空穴数相等，所以净磁矩为零。(b) 镍在绝对零度下的能带关系示意图。交换相互作用使 $3d \uparrow$ 子能带与 $3d \downarrow$ 子能带的能量分开。 $3d \uparrow$ 带已经填满。 $3d \downarrow$ 带含有 4.46 个电子和 0.54 个空穴。一般认为 4s 带中所含的两种自旋方向的电子数目近似相等，所以无须把它分成子能带。每个原子具有 $0.54\mu_B$ 的净磁矩，这是由于 $3d \uparrow$ 带具有比 $3d \downarrow$ 带超额的布居数所导致。为了方便起见，也常常说磁化强度是由 $3d \downarrow$ 带的 0.54 个空穴所导致。

以上两图摘自 Kittel 书 8 版 p227,228, Ni 的数据和后面表中数据稍有不同，是不同计算结果所致。

过渡金属中 $3d$, $4s$ 能带中电子分布

元 素	电子组态	按能带理论电子分布				未填满空穴数		未抵消 自旋数
		$3d^+$	$3d^-$	$4s^+$	$4s^-$	$3d^+$	$3d^-$	
6, Cr(铬)	$3d^4 4s^2$	2.7	2.7	0.3	0.3	2.3	2.3	0
7, Mn(锰)	$3d^5 4s^2$	3.2	3.2	0.3	0.3	1.8	1.8	0
8, Fe(铁)	$3d^6 4s^2$	4.8	2.6	0.3	0.3	0.2	2.4	2.2
9, Co(钴)	$3d^7 4s^2$	5.0	3.3	0.35	0.35	0	1.7	1.7
10, Ni(镍)	$3d^8 4s^2$	5.0	4.4	0.3	0.3	0	0.6	0.6
11, Cu(铜)	$3d^{10} 4s^1$	5.0	5.0	0.5	0.5	0	0	0

注意Ni的数据和前面图稍有不同

见戴书 p326

表 17.1.4 铁族磁有序金属中电子在能带中的分布与内秉磁性

元素	孤立原子 电子组态	按能带模型				空穴数		未抵 消自 旋数	磁矩的实验值 (μ_B)			
		电子分布				3d ↑	3d ↓		磁测量	中子衍射		
		3d ↑	3d ↓	4s ↑	4s ↓					3d	4s	净值
Cr	3d ⁴ 4s ²	2.7	2.7	0.3	0.3	2.3	2.3	0	0			0
Mn	3d ⁵ 4s ²	3.2	3.2	0.3	0.3	1.8	1.8	0	0			0
Fe	3d ⁶ 4s ²	4.8	2.6	0.3	0.3	0.2	2.4	2.2	2.216	2.39	-0.21	2.18
Co	3d ⁷ 4s ²	5.0	3.3	0.35	0.35	0	1.7	1.7	1.715	1.99	-0.28	1.71
Ni	3d ⁸ 4s ²	5.0	4.4	0.3	0.3	0	0.6	0.6	0.616	0.620	-0.105	0.515

该表取自《凝聚态物理上卷》p525

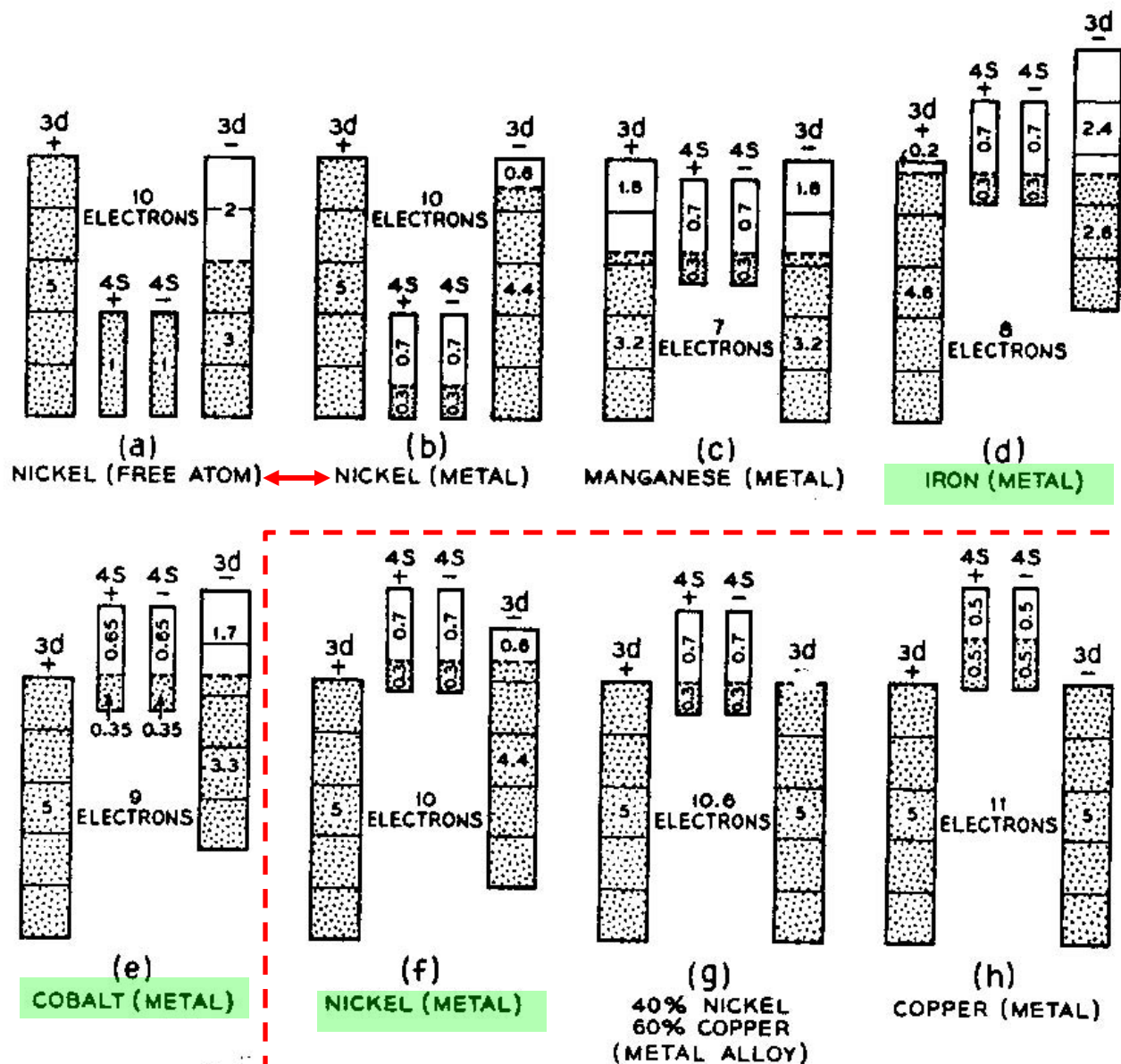


FIG. 10-7. Distribution of electrons among the possible electron positions in a free atom of nickel, and in manganese, iron, cobalt, nickel and copper atoms that form part of a metal.

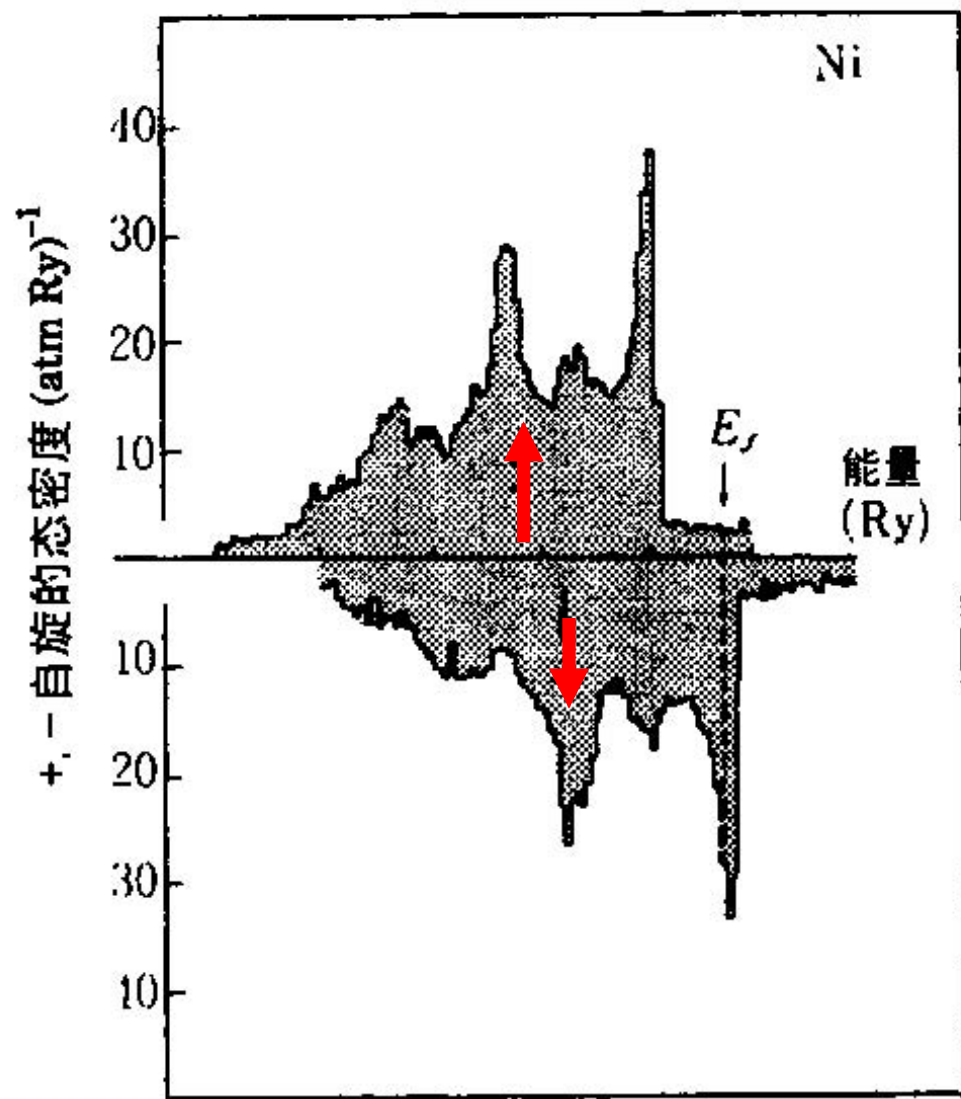


图 8.13 Ni 的态密度曲线 (引自 Connolly¹³)

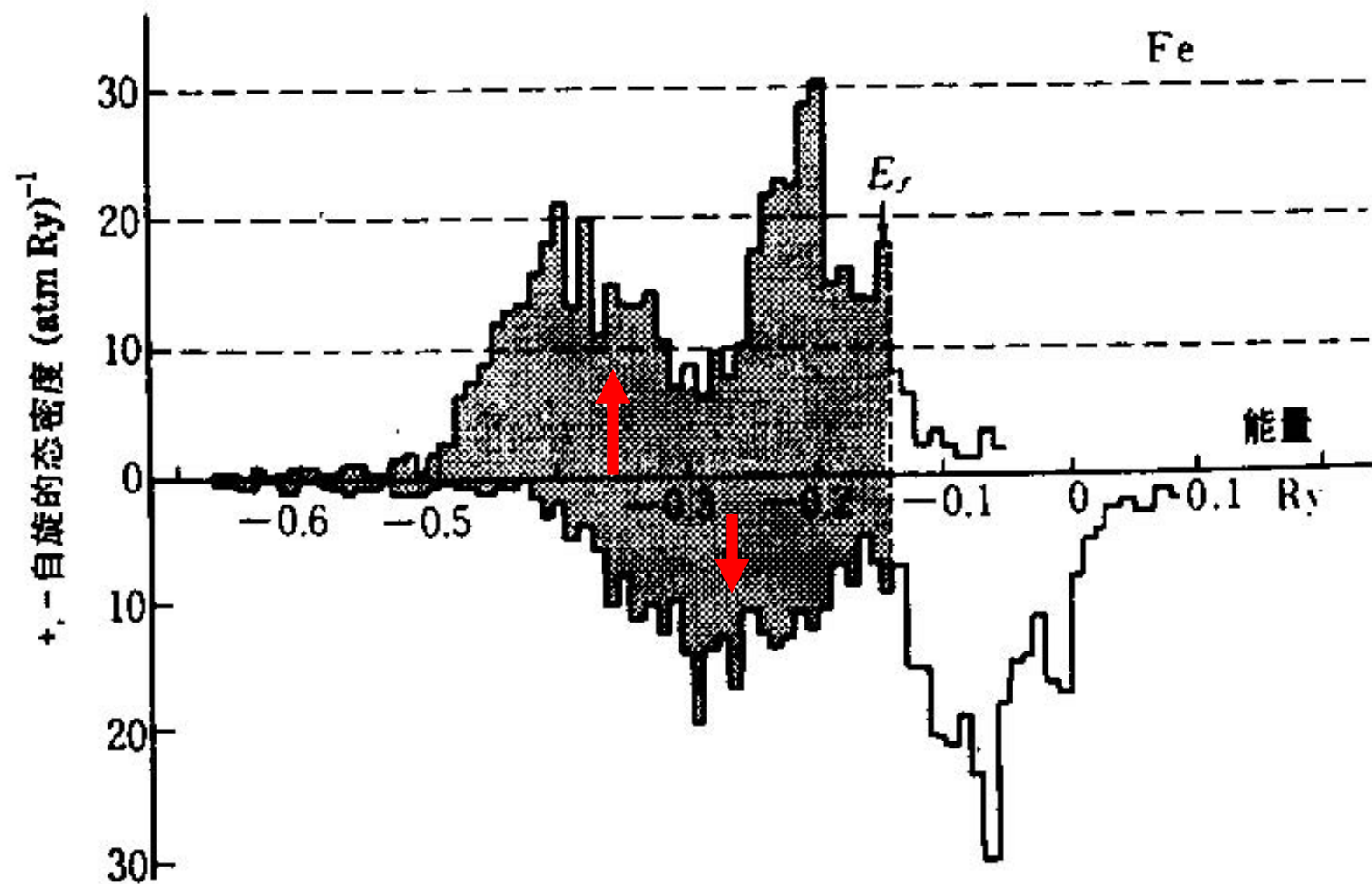


图 8.14 Fe 的态密度曲线 (引自 Wakoh 和 Yamashita¹⁴)

虽说从能带观点可以解释清楚过渡金属的平均原子磁矩为什么不是整数，但要说明能带中的电子是如何产生交换作用的，及如何说明巡游电子的磁性却不是一件容易的事情，至今仍一直是磁学界深入研究的重要理论课题，目前一种普遍的观点认为这和电子间的关联效应有关。同一原子内 $3d$ 电子自旋通过原子内交换作用相互耦合形成有序排列，它在巡游期间电子自旋的方向保持不变，这又会和另外一个原子内的 $3d$ 电子自旋相互耦合而有序，于是形成铁磁性。由于这种耦合来自原子内电子之间的交换作用，所以 $3d$ 金属的居里点比较高。 $3d$ 电子既不像 $4s$ 电子那样可以用自由电子近似来处理，也不像 $4f$ 电子那样可以完全看作是局域电子，所以我们称之为巡游电子。

四、斯托纳（Stoner）判据：铁磁性的条件

出现能带劈裂，发生自发磁化是有一定条件的，1936年Stoner采用能带模型讨论了金属的铁磁性，把3d电子看作是在金属晶格中巡游，**假定**简并的能带在交换作用下，发生分裂，给出了0 K出现铁磁性的稳定条件：（按姜书p185写法）

$$Ug(E_F) > 1$$

斯托纳判据

其中： U 是同一格点周围能带电子之间的库仑作用能。

$g(E_F)$ 是费米面处电子态密度。

这个判据可以解释为：

1. 足够大的正分子场系数（或说交换常数）
2. 费米面处电子态密度足够大。

计算表明：Fe, Co, Ni虽具有不太高的交换常数，但费米面处的态密度很高，所以符合发生铁磁性的条件。

能带劈裂一种的理解

传导电子（ $4s$ 电子）基本是自由的，因此仅有很小的交换分裂并导致导带自旋向上和自旋向下的电子数目几乎相同。

$3d$ 电子不同，会发生较大的交换劈裂，可以理解为是洪德第一法则的遗迹：电子首先以平行自旋填充简并状态，这就使电子的库仑排斥势最小，因为电子占据了具有最小空间重叠的不同电子轨道状态，但在能带中的不同状态显然不是简并的，将所有电子放入自旋向上能带中以满足洪德法则必定需要消耗能量，能带越宽，态密度越小，消耗越大，而费米面附近的高的态密度（例如Fe, Co, Ni）则会有利于铁磁性的形成。斯托纳正是基于此点给出了发生铁磁性的判据。

在交换能的作用下发生自旋翻转，但会带来电子动能的增加（因为距离带底更远了），所以使电子翻转必须要求交换能的降低超过动能的提高，这就是斯托纳判据的由来。交换常数大，翻转使交换能的降低大；能带窄，态密度大，能带可以在小的能量范围内容纳大量的电子，翻转增加的动能就小，所以利于铁磁性的形成。Fe, Co, Ni的3d能带，以及Gd和Dy的4f能带均能很好的满足这些要求，呈现铁磁性。

1. 讨论自发磁化强度时，给出了原子磁距未必是整数的结论，这是Stoner模型的最大成功之处。
 2. 讨论 $T > T_C$ 后的磁化率时，未能给出居里—外斯定律，且居里温度的计算值比实验值大3倍（戴书p341）。这是该模型的最大缺陷之处。
 3. $T \approx 0$ K时，给出了 $M(0) - M(T) \propto T^2$ 的结果，解释不了实验给出的 $T^{3/2}$ 定律。
 4. 不能解释居里温度附近的磁化强度变化和熵异常等，也不能描述自旋波和临界涨落等现象。
- 小结：早期的能带模型并未取代局域电子模型，两种模型在解释金属铁磁性上功过各半，相互补充，因而两种观点的并存和争论一直持续了很久。

Stoner 判据在各文献中有不同的表述形式，例如翟宏如文写作：

$$\xi = \lambda \mu_B^2 g(E_F) = \varepsilon_{ex} g(E_F) > 1$$

λ 是分子场系数，这样表达更加明确反映出Stoner模型的基本假定：存在某种分子场使3d电子能带发生劈裂。

按照Stoner模型，为了计算过渡金属的磁性，就需要计算其电子的能带结构并确定两种自旋电子的交换劈裂。然而过渡金属 d 电子的严格求解是一个复杂的多体问题，至今也没有完全解决，通常采用单电子近似进行计算，近来采用格林函数法取得了较好结果，几乎对所有过渡族金属的能带结构都进行了计算。

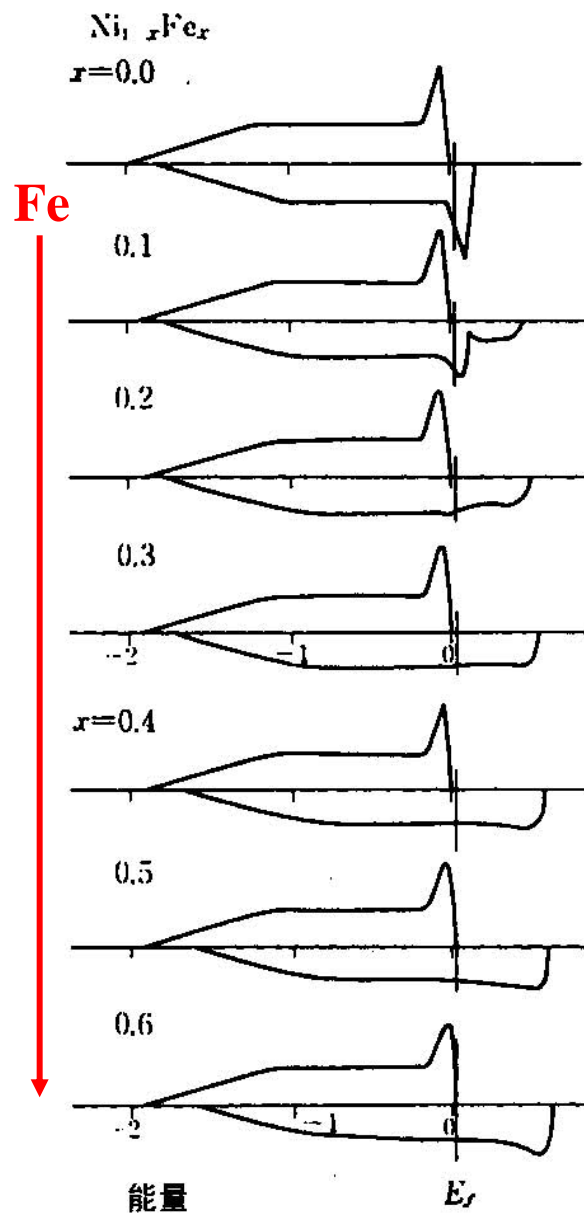


图 8.10 由相关势近似⁸计算得出的各种 Fe-Ni 合金的+自旋和-自旋的态密度曲线

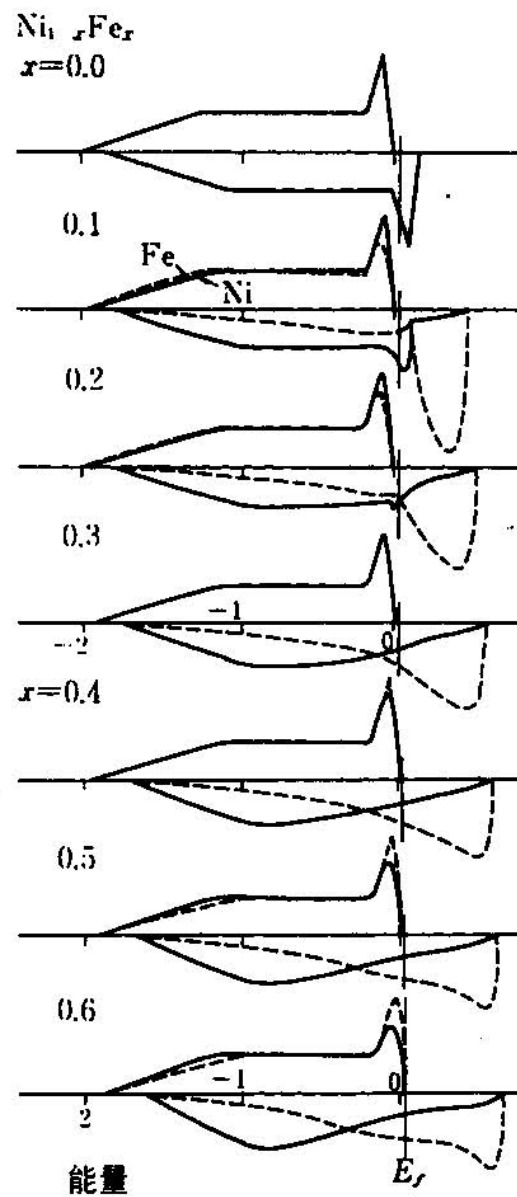
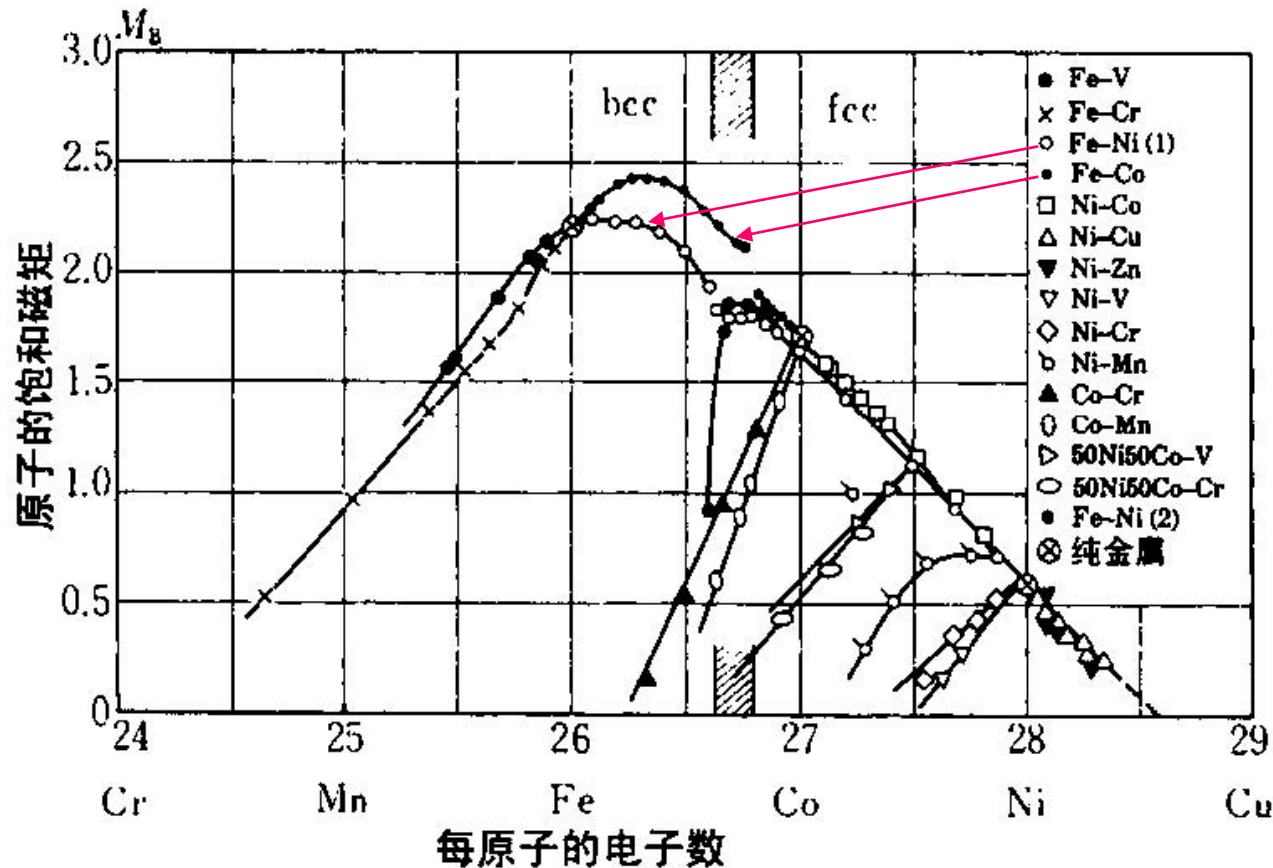


图 8.11 由相关势近似对 Ni-Fe 合金计算出的 Ni(实线)和 Fe(虚线)的态密度曲线

20世纪30年代，一种最具有启发性的数据就是3d金属和合金的平均原子磁距是外层电子的函数，按此关系绘制出的曲线称 **Slater-Pauling曲线**，可以用**能带模型**予以解释。



斯莱特-泡令 (Slater-Pauling) 曲线 (除 NiCo-V、NiCo-Cr¹¹ 和 Fe-Ni(2)¹² 之外，其它均引自 Bozorth¹⁰)

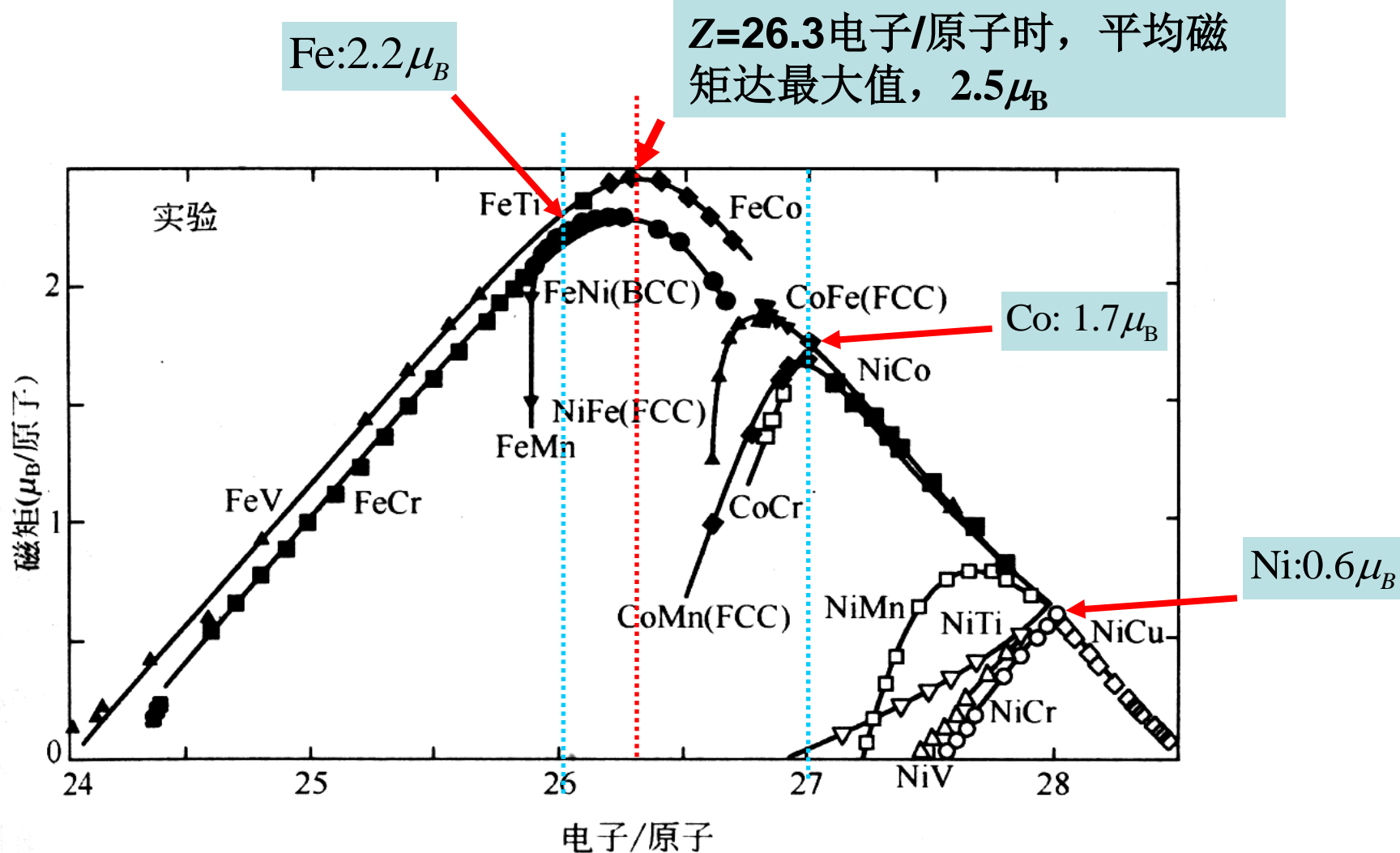


图 5-1 揭示金属合金中单位原子上磁矩

(用 Bohr 磁子表示) 与价电子浓度

或合金组成关系的 Slater-Pauling 曲线 [引自 Dederichs 等人 (1991)]

以Fe为准左侧有V、Cr、Mn右侧有Co、Ni、Cu、Zn的主曲线，从Cr开始，沿45度直线上升，在Fe : Co = 7 : 3 附近时，合金磁矩出现最大值： $\mu_a = 2.5\mu_B$ ，随后又沿45度斜线下降。右边还有以Co和Ni为顶点的分支曲线。

$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 合金的原子磁矩值接近Co的数值，是因为两者有相同的原子序数，或说平均价电子数 9。

解释如下：例如Ni中加入Cu，与纯Ni相比，多出的电子移向费米能级较低的Ni的一方，几乎进到自旋向下的3d能带使平均磁矩降低。假如Ni-Cu合金的原子比为(1-x):x，则合金的平均原子磁矩为：

$$\mu_a = (1-x)\mu_{\text{Ni}} + x\mu_{\text{Cu}}$$

所以随Cu含量增加，原子磁矩单调下降。曲线左端向上可用3d能带的特点进行解释。这条磁性原子平均磁矩和电子数关系的曲线在解释非晶态上也是成功的。

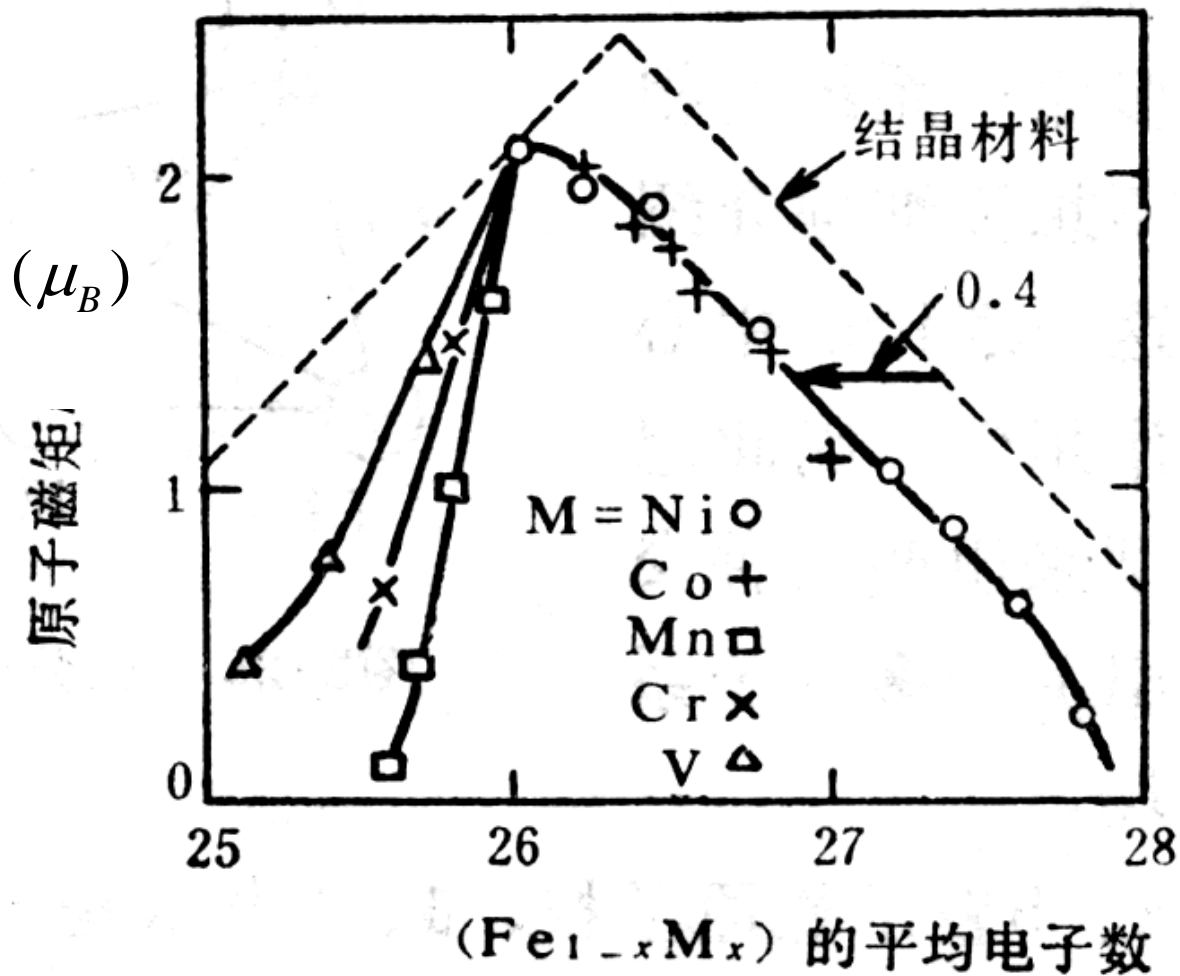


图2.24 非晶态合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}$ 的原子磁矩 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}$)

五、巡游电子模型的发展

在Stoner之前，1929年Bloch就曾用Hartree-Fock近似讨论过电子气显示铁磁性的可能性，1934年Wigner指出了电子关联的重要性，从而**得出电子气不呈现铁磁性的结论**。后来发展起来的多体理论也没有改变这个论断。

Stoner的观点是 **d 电子和自由电子不同**，它们是在各个原子的 d 轨道上依次巡游，而一般认为是**同一原子内 d 电子间的交换作用成为产生铁磁性的原因**。这一判断得到后续理论工作的证实，Stoner关于分子场的假说是基本合理的。

1951年Herring和Kittel考虑了热激发电子和空穴之间的相互作用，在能带论的基础上也导出了自旋波的存在，给出了色散关系，克服了Stoner模型的不足。

过渡金属的 d 电子形成了窄能带，窄能带中电子的关联效应显得特别重要，**60年代Hubbard**提出了处理窄能带中电子关联效应的模型，成为研究巡游电子磁性的理论基础。

虽说在该模型的基础上，巡游电子模型获得不少进展，但此模型也有缺点：它忽略了库仑作用的长程部分和不同原子间电子的关联效应，也未考虑 d 带和 s 带的混合问题。

1972年Murata等人提出的自旋涨落模-模耦合唯象理论使居里温度的计算值大为降低，并得出了高温下铁磁体遵从居里-外斯定律的结论。这个改进是容易理解的，因为Stoner模型所涉及的是磁化强度的宏观平均值，考虑的仅仅是电子自旋的长程序，而自旋涨落则与磁化强度随位置的局部变化有关，涉及的是电子自旋的短程序，随着温度增高，自旋短程序会变得越来越重要，因此必须通过考虑自旋涨落及自旋涨落不同模式之间的耦合作用来改进Stoner模型。

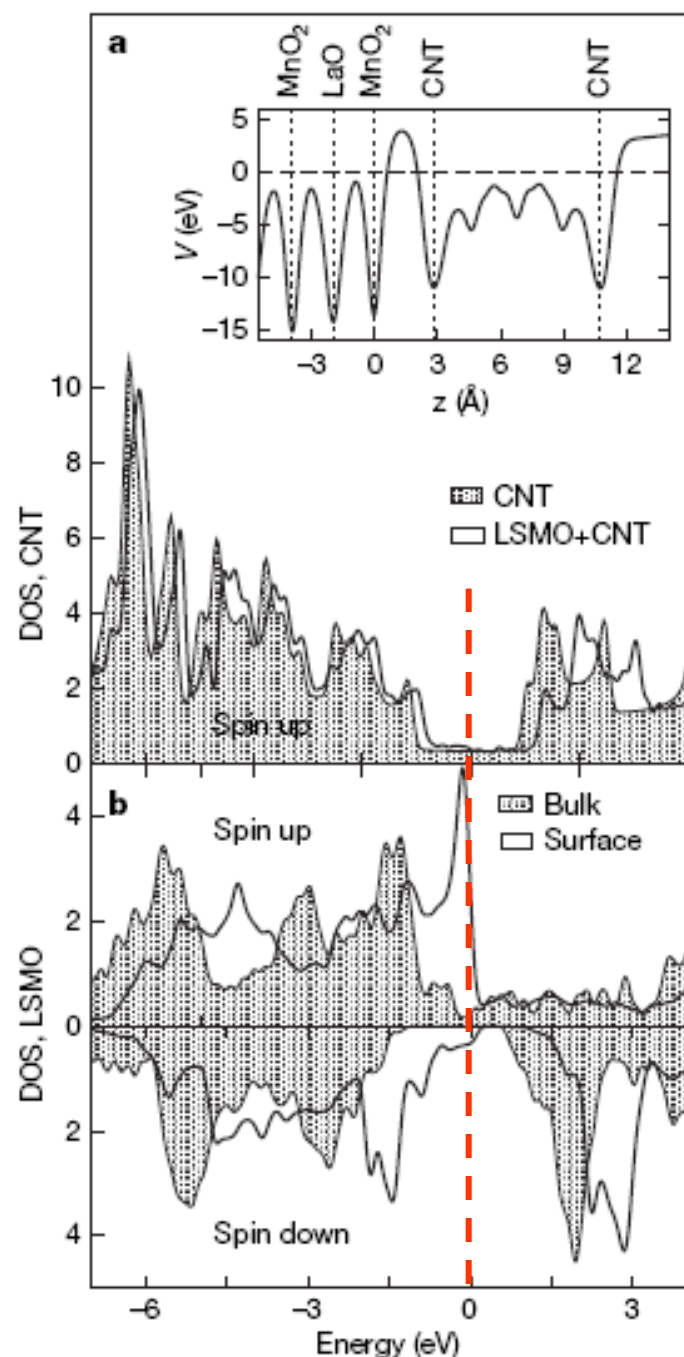
以上进展克服了早期模型的不足。更为主要的是：上世纪六十年代后，通过 **De Hass-Van Alphen** 效应，从实验上证实了过渡金属中确实存在着 $3d$ 电子的费米面，且与能带论的计算结果一致。这就结束了局域电子模型和巡游电子模型长期争论不休的局面，完全确定了巡游电子模型在解释过渡族金属和合金铁磁性起因上的地位。过渡金属的 d 电子是巡游电子已经得到公认。但是局域电子模型在讨论非金属铁磁性的起因上依然是唯一的选择。

六. 金属铁磁性理论的发展现状

上世纪 **80** 年代后，守谷亨试图用自旋涨落来统一局域电子模型和巡游电子模型，从而建立一个完整的铁磁理论。他认为：**局域电子模型是把实空间里的局域电子态作为讨论的出发点，而巡游电子模型则是把倒易空间里的局域电子作为自己的出发点**，在计入窄 d 带里的电子关联后，希望能找出被认为是来源于 d 电子的巡游性和局域性的诸性质都能并存的方法。

详见**1984**年“物理学进展”守谷 亨的综述论文。

以上内容参见姜书**3.11**节，**3.12**节



Information into large carbon nanotubes

Figure 2 | First-principles calculations of device interfaces. Projected density of states (DOS) on **a**, the basis functions of an isolated CNT (shaded), and a CNT lying on LSMO (unshaded). **b**, the projected DOS onto the first MnO₂ + (La,Sr)O layer of the LSMO slab (unshaded) and onto bulk LSMO (shaded). Fermi levels are aligned at zero energy, and only up spins are shown in **a** as up–down differences in the CNT DOS are barely visible at this scale (there is a net spin polarization of +0.01 electrons Å⁻¹). Inset, the Kohn–Sham potential seen by electrons in the vicinity of the LSMO–CNT interface. It has been integrated for each value of *z* (normal to the LSMO surface) in the rectangle defined by the projection of the CNT onto the *x*–*y* plane. The origin of potential has been chosen at the Fermi level (horizontal dashed line). Vertical dotted lines indicate the nuclear positions of the atomic layers of LSMO, and the limits of the CNT.