

金属电子论和游移电子 磁性理论译文集

李伯臧 戴问民 陈笃行 译

科学出版社

1985

内 容 简 介

本译文集包括金属电子论四篇和游移电子体系(金属和合金)磁性理论入门材料十一篇。本书以阐明物理图象为主,并适当地反映这些领域中的进展和前沿趋势。两类文章的内容既互相独立,又彼此联系。本书可供从事材料科学、金属物理、固体物理、磁学,以及电子、仪表等方面的科研、工程技术和高校师生阅读参考。

金属电子论和游移电子

磁性理论译文集

李伯臧 戴问民 陈笃行 译

责任编辑 顾锦梗

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年1月第一版 开本:787×1092 1/32

1985年1月第一次印刷 印张:12 3/4

印数:0001—2,750 字数:290,000

统一书号:15031·619

本社书号:3826·15-2

定价: 3.00 元

译者前言

在固体的微观理论中，作为单电子近似量子模型的能带论，其深入程度介于原子层次和电子层次之间。晶体构造具有离散平移对称性，从而晶体中“单电子”所感受到的平均势场也具有这种对称性，这样就可以比较容易地利用群论方法把“单电子”的能态结构搞清楚，这个结构的显著特点是出现能带形式的本征谱。相对于能带态作统计平均，就可以计算出晶体的各种宏观性质。

1928年，F. Bloch 开始建立能带论。由于能带论具有物理图象简明、易于进行数学处理的特点，又由于电子计算机技术的迅速发展，所以五十多年来它在固体微观研究中获得普遍应用。提出了各种巧妙的方法，被能带论所解释和预言的实验事实日渐增多。N. Mott 在1977年指出，实验表明能带论在非晶固体研究中的成功应用也是指日可待的。

在金属和合金的研究中，能带论的地位更是无可置疑。在研究这类物质的输运现象和精细热力学性质时，仅仅深入到“相”层次的古典金属理论显得无能为力。虽然，多体理论已取得不少成果，但因为这类物质的微观机构相当复杂而正处在迅速发展中，因此，关于金属和合金的微观理论，目前似仍以能带论为主体或基础。事实上，能带论的应用正是在这类含有大量传导电子或游移电子（又称为巡游电子）的物质的研究中最活跃。

早期的铁磁材料主要是铁、钴、镍等纯金属及其合金，但序磁（铁磁、反铁磁、亚铁磁、螺磁和自旋密度波）理论却长期

停留在 W. Heisenberg 于 1928 年提出的局域模型上,基本上未计及电子的游移行为.1936 年 E. C. Stoner 描绘的铁磁性能带图景也是比较朦胧的.但是,近年来国际上关于游移电子体系的磁性的工作却取得了长足的进展,目前已是一个很活跃的研究领域.守谷亨 (T. Moriya) 等的金属强磁性统一理论就是一个突出的例子,它既考虑了磁性电子的能带特性,又能给出局域行为,这正是实验事实所要求和人们所期望的.当然,这个新理论尚待发展和完善.

在本译文集中,我们选译了一些金属电子论和游移电子磁性理论的入门材料,以阐明物理图象为主,适当地反映这些领域中的进展趋势.我们认为,这样做也许较适合于除训练有素的理论物理学工作者之外的其他有关读者.译文材料大致可分为金属电子论(前四篇)与金属和合金磁学(其余各篇)两部分.后者是前者的一个分支,所以这两部分既相互独立,又彼此关联.

关于能带论和金属电子论的教科书和专著很多,近年来出版的 N. W. Ashcroft 和 N. D. Mermin¹⁾、山下次郎 (J. Yamashita)²⁾以及 J. F. Cornwell³⁾的书就是较合适的读物.黄昆等人⁴⁾的一些中文著译亦可供参考.因此在第一部分中我们只选译了四篇较普及、较充实和反映较新动向的文章.至于游移电子体系(金属和合金)的磁性理论, C. Herring⁵⁾曾对 1963 年以前的工作做过详细评注; H. J. Zeiger 及 G. W. Pratt⁶⁾的专著带有基础性的阐述.而在 H. Suhl⁷⁾所编辑的文集里,可以读到关于诸如 Kondo 效应和超导磁性等课题的一些综合报告.此外, Moriya (守谷亨)⁸⁾发表在 3M 杂志上的综述也是一篇较新的参考材料.有兴趣的读者可值得研读.有关游移电子磁性理论的合适中文资料似乎甚少,因此,在本集的第二部分中,我们适当多选译了几篇,但因为容量的关系,选

择的面仍然是很局限的,我们希望有更多、更新的著译出版。

由于我们的水平有限,本书在选材和翻译两方面会存在不少问题和错误,敬希读者指正。

最后,我们向在本译文集的选、译过程中给予指导、关心和支持的戴礼智、蒲富恪、杨应昌同志,以及北京冶金研究所的许多同志们致以衷心的感谢。

-
- 1) N. W. Ashcroft & N. D. Mermin, *Solid State Physics*, H-R-W Pub., New York, 1976.
 - 2) 山下次郎 (J. Yamashita), *固体电子论*, 朝仓书店, 东京, 1973.
 - 3) J. F. Cornwell, *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solid*, North-Holland Pub., Amsterdam, 1969.
 - 4) 黄昆, *固体物理学*, 人民教育出版社, 北京, 1966.
谢希德, *物理学报*, **14**(1958), 164—186; 能带论的进展。
方俊鑫, 陆栋(主编), *固体物理学*, 上册, 上海科技出版社, 1980。
C. Kittel, *固体物理导论*(第5版, 中译本, 杨顺华等译), 科学出版社, 北京, 1979。
H. Jones, *晶体中的布里渊区和电子态理论*(中译本, 朱兰等译), 科学出版社, 北京, 1965。
 - 5) C. Herring, *Magnetism*, Vol. IV (G. T. Rado & H. Suhl eds.), Acad. Press, New York, 1966.
 - 6) H. J. Zeiger & G. W. Pratt, *Magnetic Interactions in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1973.
 - 7) H. Suhl(ed.), *Magnetism*, Vol. V, Acad. Press, New York, 1973.
 - 8) T. Moriya (守谷亨) *J. MMM*, **14** (1979) 1—46: 游移电子磁性理论的新近进展。

目 录

译者前言	(iii)
1. 金属电子论	长冈洋介 (1)
2. 固体电子论	山下次郎 (34)
3. 单电子能态理论的进展	
..... O. K. Andersen 和 O. Jepsen	(115)
4. 稀土金属铈的能带结构和 Fermi 面	小林正一等 (137)
5. Hubbard 哈密顿量	M. Cyrot (143)
6. 能带磁学	A. Blandin (163)
7. 游移电子铁磁性的自旋涨落理论——一幅统一绘景	
..... 守谷亨等	(212)
8. 自旋密度泛函表述下的 Stoner 模型	
..... O. Gunnarsson	(237)
9. 过渡金属的电子相关	D. M. Edwards (253)
10. 游移电子铁磁性的局域交换模型: 镍和铁的能带	
..... J. Callaway 和 C. S. Wang	(277)
11. 铁、钴、镍及其合金的铁磁性	志水正男 (292)
12. 过渡金属合金的磁性	金森顺次郎 (313)
13. 过渡金属的磁各向异性能	森信郎和鹤饲武 (330)
14. 自旋波和 Stoner 激发对 Ni 和 Fe 磁化强度的贡献	
..... P. C. Riedi	(355)
15. 铜系的磁性	B. Coqblin 和 R. Jullien (367)

1. 金属电子论

长冈 洋介*

(日本名古屋大学理学部)

金属的特征,在于导电和导热性能良好. 其所以如此,乃是因为金属内部具有能够自由运动的传导电子,这已是目前尽人皆知的事情了. 上述见解是 Weber 于 1875 年最先提出的,后来,Drude 和 Lorentz 分别于 1900 年和 1905 年,基于这种看法对金属的性质进行了详细的论述. 另一方面,根据阴极射线等研究的结果,到 1900 年前后,已判明了电子的存在. 在此后直至现在的四分之三世纪的时间里,由于量子力学的建立,金属电子论取得了很大的进展. 本文的目的,是对金属电子论发展的沿革,向读者做一概略的介绍.**

§ 1 Lorentz 的古典电子论

Lorentz 将金属设想成传导电子和刚球式金属原子(指金属离子或原子芯.——译者)的集合体,见图 1. 他基于这种模型,利用经典统计力学方法,讨论了金属的导电和导热性质. 因为电子(指传导电子或游移电子.——译者)与原子之

* Y. Nagaoka.

** 可以说本文是对近藤淳的“超伝導の話を書いておられ水れす一文(固体物理, 11 (1976) No. 6)第一节中所收集的材料稍加详化后写成的. 关于单电子近似理论, 有山下次郎的“固体电子论”(译文见本书)可资参考. ——译者

间的碰撞要比电子之间的碰撞频繁得多，所以电子的平均自由程由前者决定，即电子之间的相互作用可被忽略。就这样，Lorentz 大体成功地解决了有关金属输运现象的问题。

然而，在 Lorentz 的理论中却存在一些根本性的困难。其一是比热问题。根据经典统计力学，自由运动的粒子遵从所谓的能量均分定律，故每个粒子平均具有 $3k_B T/2$ 的动能 (k_B ——Boltzmann 常数， T ——绝对温度)。因此，若电子的总数为 N ，则他们对金属比热的贡献为 $3Nk_B/2$ 。与非金属相比，金属的比热恰应当多出上述值，但实验观测结果并非如此。

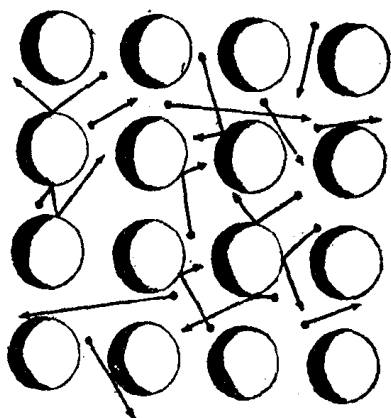


图1 Lorentz 的金属模型(圆圈示金属原子，黑点示电子)

其二是自由程问题。如果假定电子的平均自由程决定于电子-原子间的碰撞，而且原子的线度并不比原子间距小多少，则平均自由程应当近似地等于不依赖于温度的原子间距。然而实验观测的结果是，随着温度的降低，平均自由程逐渐增大，而且在低温下远远大于原子间距。

这些困难，都是在应用量子力学之后才获得解决的。

§2 Sommerfeld 的自由电子模型

虽然量子力学 1920 年才建立起来，但到 1926 年，Fermi 和 Dirac 就明确地给出了电子的量子统计性质：每个量子状

态最多只能容纳一个电子，这以 Pauli 原理的形式表述出来。根据这种新的量子论，重新对金属电子论进行考虑的是 1982 年出现的 Sommerfeld 理论。

Sommerfeld 把电子之间以及电子与原子之间的作用都忽略掉，而将电子设想成盛在称作金属的这种箱子中的理想气体。根据量子力学，粒子的状态应以波函数描述。粒子具有波动特性，特别是自由运动的粒子与平面波相对应，其动量 p 和波长 λ 之间存在下列关系：

$$p = 2\pi\hbar/\lambda \quad (1)$$

这里 $\hbar$ 是 Planck 常数。现在研究一下箱内电子波的情况。正如在长为 L 的弦的振动中，其波长被限定为 L 的半整数倍那样，箱内的电子波波长也为箱的线度所决定，只能取一系列的分离值。这样，按(1)式由所允许的波长相对应的每个动量的取值，就描述一个量子状态。以动量各分量为坐标轴作“动量空间”，则一个量子状态便与动量空间中的一个点相对应。因此电子的量子状态在动量空间中以每 $(2\pi\hbar)^3/V$ 体积 1 个点的密度而均匀分布 (V ——金属的体积)。然而，电子除具有质心运动的自由度外，尚有称为自旋的内秉自由度。当动量确定后，自旋还可做向上或向下的取向，故金属中的电子在动量空间中的态密度为 $2V/(2\pi\hbar)^3$ 。

在这样的量子状态集合里，电子的分布应遵从 Pauli 原理并使总能量最小。因此，电子应从能量最低的量子态开始按每态一个电子的方式逐渐填充。因为电子能量为 $p^2/2m$ (m ——电子质量)，故在动量空间中，离原点愈近的状态能量就愈低。这样，总能量最低的分布是在半径为 p_F 的球内的每个状态填充一个电子(图 2)。显然，这个球内的量子态数应与电子总数 N 相等，即 p_F 与 N 的关系是

$$\frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \times \frac{4\pi}{3} p_F^3 = N \quad (2)$$

如果粗略地说,电子间的平均间距 $r \approx (V/N)^{1/3}$, 则有 $p_F \approx \hbar/r$. 动量空间中电子分布的上述球称为 Fermi 球, 其表面和半径 p_F 分别称为 Fermi 面和 Fermi 动量. Fermi 面上的电子的能量 $E_F = p_F^2/2m$ 叫做 Fermi 能.

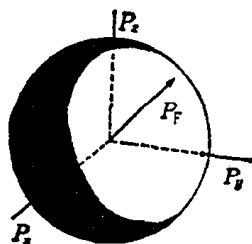


图2 自由电子的 Fermi 球

上述使总能量最低的电子分布,只有在绝对零度下才能实现.在有限温度 T 下,根据经典统计力学,每个粒子具有 $k_B T$ 大小的激发能.在量子统计中此结论亦对,只不过量子论对粒子所能占据的态附加了限制.对于电子,此限制条件就是 Pauli 原理.

我们来估计 Fermi 能 E_F 的数量级.设每个原子贡献一个传导电子,则 $N/V \approx 10^{22}/\text{cm}^3$. 利用表 1 中的常数值,可知 $E_F \approx 10^{-12}\text{erg}$. 另一方面,在常温下热激发能 $k_B T \approx 10^{-14}\text{erg}$, 从而有

$$k_B T \ll E_F \quad (3)$$

据此可知,远离 Fermi 面的低能态电子,能量即使增加 $k_B T$, 也因为比它原先的能量高 $k_B T$ 的能态已被其他电子占据着,而不能被激发(图 3),所以,只有其能量增加 $k_B T$ 后的态空着的电子,亦即只有能量居于紧靠 Fermi 面的 $k_B T$ 范围内的电子,方能因热扰动而激发.

受到热激发的电子数与电子总数之比,不过 $k_B T/E_F$ 左右. 每个激发电子平均增加 $k_B T$ 大小的能量,故总能量的增加为 $N(k_B T)^2/E_F$, 因而比热 C 为

$$C \approx N k_B (k_B T/E_F) \quad (4)$$

表1 基本常数

Planck 常数	$h = 1.05 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec}$
Boltzmann 常数	$k_B = 1.4 \times 10^{-16} \text{erg}/^\circ\text{K}$
电子质量	$m = 0.91 \times 10^{-27} \text{g}$
电子电荷	$e = 4.8 \times 10^{-10} \text{esu}$

它和绝对温度成正比。与古典电子论得到的比热相比较，现在是以 $k_B T / E_F$ 为因子而变小了。

此结果不仅从定性上解决了古典电子论的这个难点，而且也定量地与实验十分吻合。暂假定金属内的电子的质量 m^* 不同于自由电子的质量 m ，并据此将 (4) 式中的数值系数改正过来（即令 $E_F = p_F^2 / 2m^*$ 。——译者），然后与实验结果相比较，就能定出 m^* 。兹将碱金属的 m^* 值列于表 2。可见除 Li 而外，其余情形下比值 m^*/m 都与 1 相近。这就是说，Sommerfeld 把金属中的电子当作毫无相互作用的自由电子的作法，对实际金属的确是一种不坏的近似。

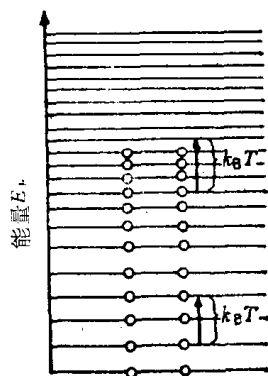


图3 电子的热激发

（圆圈示占据各量子态的电子；据 Pauli 原理，下面这种激发是禁止的，而上面那种激发是许可的）

表2 碱金属的 m^*

金属	Li	Na	K	Rb	Cs
m^*/m	2.18	1.26	1.25	1.26	1.43

在金属中，无论是电子之间抑或是电子与原子之间，自然是存在种种的相互作用的。但在上述计算中，他们统统都被忽略掉了，这真是不可思议！虽然这种作法看来是武断的，然

而为什么所得结果与实验一致呢?

§ 3 在金属原子的势场中运动的电子

首先考虑一下在 Sommerfeld 理论中被忽略掉的电子-原子相互作用问题, 此问题与古典金属电子论中的平均自由程困难有关。

根据量子力学来论述这个问题的是 Bloch (1929 年). 考虑金属中的电子在规则排列的原子的势场(图4)中运动, 为此必须用量子力学来求此时的电子的量子态. 这里我们不去作严格处理, 而只作简单定性的考察。

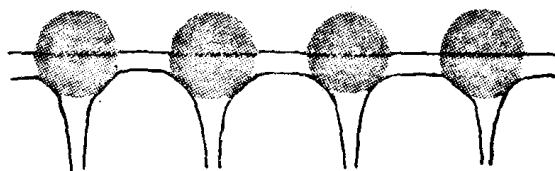


图4 金属原子产生的周期势场

电子波在金属原子晶格中传播, 要受到各原子的散射. 与光经过光栅及 X 射线被晶体散射的情形一样, 电子的散射波也要发生干涉. 为了简单起见, 下面考虑一维晶格中衍射的 Bragg 条件。

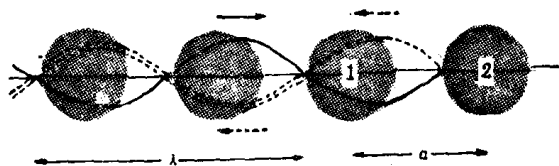


图5 由原子产生的电子波的反射

($\lambda = 2a$; 实线示向右的入射波, 虚线示向左的反射波; 图中示相邻二原子反射波相位一致时, 反射波增强)

设原子以间距 a 排列在直线上(图5), 波长为 λ 的入射波由左向右射来, 而由各原子产生的反射波向左传播. 当相邻二原子的反射波的相位正好相同时, 反射波增强. 为此, 相邻二原子间的往返距离 $2a$ 应为波长的整数倍, 即

$$2a = n\lambda \quad (n \text{——正整数}) \quad (5)$$

根据(1)式, 可将上述条件改由动量表达:

$$p = \pm n\pi\hbar/a \quad (6)$$

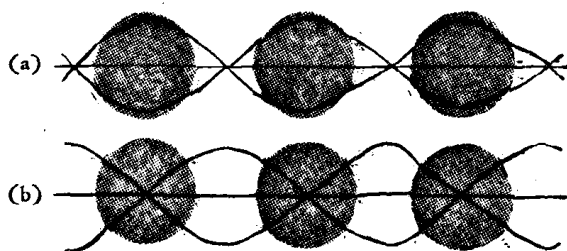


图6 驻波的相位

(a) 波腹在原子位置处的情况, (b) 波节在原子位置处的情况

当电子动量正好满足此条件时, 则向右传播的波就要引起向左的强反射波, 两者叠加起来便产生驻波. 兹考虑波腹或波节恰好在原子位置处的驻波 [分别示于图 6(a)、(b)], 他们的相位差 90° . 显然, 这两种驻波的能量是不同的. 波幅愈大的地方, 电子存在的几率愈高, 因此电子与原子的作用能, 是(a)的情形低于(b)的情形, 二者相差为 V .

根据上述讨论, 这种一维场合下的动量-能量关系如图7所示. 不考虑电子与原子之

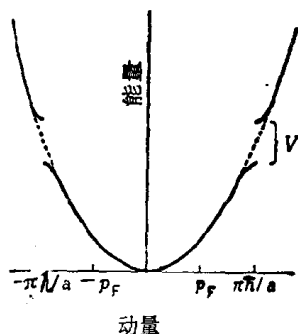


图7 电子的动量-能量关系
(p_F 为每个原子贡献一个电子时的 Fermi 动量)

间的作用时,能量为 $p^2/2m$, 如虚线所示. 考虑电子-原子作用时, $p = \pm \pi \hbar/a$ 的电子状态是驻波, 则出现大小为 V 的能量劈裂. 更加仔细的计算结果, 动量-能量关系当如图 7 中的实线所示. 在 $p = \pm \pi \hbar/a$ 处能量出现不连续.

若在不连续点相互作用能远小于动能, 即

$$(\pi \hbar)^2/(2ma^2) \gg |V| \quad (7)$$

则除开十分接近于不连续点的区域, 二曲线的差别就不很大. 这种一维金属在一个原子贡献出一个电子的情形, Fermi 动量 $p_F = \pi \hbar/2a$. 因此, 对于 Fermi 球内的电子, 原子-电子作用的影响很小. 正如图 7 所示, 此种影响是使电子能量下降; 如以 $p^2/2m^*$ 来表征电子能量, 可预期 $m^* > m$, 这就定性地说明了表 2 中所有 $m^*/m > 1$ 的原因.

对于三维金属, 情况虽然要复杂些, 但基本点仍与一维情形相同. 即由于 Bragg 反射, 当电子动量接近动量空间中某些平面时, 能量将出现不连续.

根据以上讨论可知: 首先, 当原子作规则排列时, 就不能象按 Lorentz 那样由原子和电子的作用来决定电子的平均自由程; 电子之间的散射是从原子排列开始失去规则性之时出现的. 但在前面的讨论中, 尚未把这个问题考虑进去. 其次, 若 (7) 式被满足, 当电子动量远离不连续面时, 电子-原子作用将不造成大的影响, 这就是 Sommerfeld 等的简化处理的根据.

然而问题并未完全解决. 第一, 可以忽略电子之间的作用的问题, 还没有得到说明; 第二, 关于电子与原子之间的作用很弱的假定是否符合实际?

这些问题, 在本世纪五十年代以后的金属电子论的发展过程中, 才逐渐得到解答.

§ 4 金属中的离子和传导电子

现在我们停止追溯金属电子论的发展历史，而开始考虑传导电子在金属内的状态。

以钠为例。孤立 Na 原子具有 11 个电荷为 $-e$ ($e > 0$) 的电子及 1 个电荷为 $11e$ 的原子核。电子处于核外的各轨道上，他们按能量高低依次为 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 等轨道，在这些轨道上分别填入 2、2、6 个电子，这 10 个电子组成闭壳层，与核一起构成 Na^+ 离子。闭壳电子受到核的强烈吸引，其轨道的空间分布范围较窄，束缚强而安定。反之，余下的一个电子处于 $3s$ 轨道，它同时受到核的吸引和闭壳电子的排斥，故其轨道在空间中有较广的延伸，从而所受到的束缚较弱。Na 原子的这种电子构型示意地给于图 8(a)。

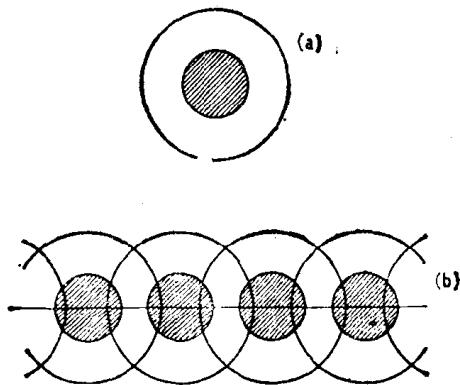


图 8 Na 原子与 Na 金属中之电子状态
(a) 孤立 Na 原子：阴影区示闭壳层，外圆示 $3s$ 轨道；
(b) Na 金属：Na 原子规则排列， $3s$ 轨道互相重叠

当这种 Na 原子凝聚成晶体时，由于上述原因，闭壳电子的状态几乎不发生变化，而 $3s$ 电子的轨道却将互相重叠而同

时受到相邻离子的作用。这样，它就不能只局域在一个离子周围，而要向相邻的离子移动，最后成为在整个晶体内运动的传导电子。

因此，钠金属并不是由 N 个 Na 原子凝聚成的，必须把它看成是由 N 个 Na^+ 离子和 N 个传导电子构成的体系，电子之间有 Coulomb 力的作用，离子之间、离子与电子之间也存在作用力，所以实际金属中的电子状态远较理想气体复杂。金属电子论的对象，正是去处理这样复杂的多体系。然而，Sommerfeld 的简化计算，在一定程度上却与实验一致，这实在难以想像。其结果很简单，但何以如此简单，却是需要我们去解决的课题。

§ 5 Coulomb 作用的影响

如果同时考虑电子之间的 Coulomb 作用以及电子与离子之间的作用，问题将变得过分复杂，因此我们先来考察前者。这时，忽略掉离子产生的周期势场，但为保证金属的电中性，我们设想正电荷呈均匀分布，而电子正是以 Coulomb 力相互作用着而运动于其中。

设二电子的位置分别为 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{r}'$ ，则他们的 Coulomb 势为

$$e/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \quad (8)$$

其特点是当二电子距离增加时，Coulomb 势只作缓慢的下降，也就是说，这是一种长程作用。

现研究一个电子的运动，先考察其他电子对这个电子的总作用势。令 (8) 式中 $\mathbf{r}$ 为这个电子的位置， $\mathbf{r}'$ 为其他电子的位置，将 (8) 式对 $\mathbf{r}'$ 求和。由于 Coulomb 势是长程势，所以求和时必须计及远处电子的贡献。其实，这个问题可如下地加以简化。平均地讲，电子在空间的分布是均匀的。虽然各

瞬间电子的运动是无规的，但因为所计及的是大量电子的贡献，所以各电子在任何瞬间与这种平均分布的偏离都将彼此抵消，故我们可把其他电子对被考察电子的总作用势，用电子作平均分布时的势来近似，此即所谓的平均场近似。然而电子的负电荷恰好被离子的正电荷所抵消，因此每个电子将不受任何作用而作自由运动。此种近似与 Sommerfeld 的自由电子模型相同。

然而，将电子的运动看成是彼此毫无关系的这种看法却不是十分正确的。事实上，电子之间存在着作用力，他们的运动应当彼此关联。这种相关运动的一种方式是一块儿动作，即被考虑成集体运动。

现在考察一下瞬间的电子密度高、低区域的变化情况。这时，由于正负电荷的抵消被破坏，则电子浓度高的区域将带负电，低的区域带正电。电子要从高浓度区向低浓度区移动，由于此运动存在惯性，高浓度区的电子并不是刚好移动到低浓度区就停止了，结果发生浓度高一低的转变，即形成电子密度的疏密振荡，这叫做等离子振荡。

兹求等离子振荡的频率。如图 9，设金属形状为长方体，电子的位移量和体密度分别为 u 和 n ，则相对的两个端面上将分别带正负电，其面密度 $\sigma = \pm ne u$ 。这种电荷分布正如平行板电容器的情形一样，从而在金属内部将出现 $E = 4\pi\sigma$ 的均匀电场。因此，电子在此电场中的运动方程为

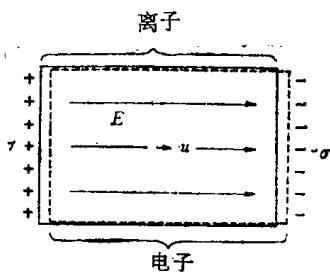


图 9 金属电子的等离子振荡

$$Nm\ddot{u} = -NeE = -4\pi Nne^2u \quad (9)$$

这是本征频率为