

序

本书是为高等院校与磁学有关专业的大学生和研究生学习磁学基本知识撰写的一本教材,也可以作为从事磁学和磁性材料工作的科研人员、工程技术人员和大专院校有关教师的参考书。本书着重介绍了凝聚态物质的各种磁性现象、相关理论及物质的磁性在外界作用下的变化规律。学习本书需要具备大学普通物理学、固体物理学和量子力学等基础知识。

近年来,凝聚态物理学有较大发展,其中磁性物理学的研究成果尤为显著,有关这方面的论文每年都在 1000 篇以上。与此同时,磁性材料的研究和生产也取得了长足进步。高导磁软磁材料、稀土永磁材料、非晶态磁性材料、磁记录材料、磁存储材料和磁光材料的大量生产和广泛应用为日益发展的高、新技术提供了重要支柱。因此,总结凝聚态磁性物理在理论和实验方面的研究成果并利用这些成果为开发磁性材料服务便有着重要意义。本书正是为了满足这一要求而撰写的。

全书共分七章。第一、二章介绍了凝聚态物质各种磁性的宏观表现及理论解释。第三章介绍了磁有序(包括铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性)的量子理论,主要部分采用量子力学处理方法;只在少数几节中引入了二次量子化方法,在这样的节前我们冠以 * 号。第四章介绍了强磁体(铁磁体和亚铁磁体)内与磁性有关的各种相互作用以及由这些作用所决定的磁畴结构。第五章介绍了强磁性物质在外磁场中的准静态磁化过程和反磁化过程,重点介绍了磁化率理论和矫顽力理论。第六章介绍了强磁性物质的动态磁化过程,着重介绍了磁频散和磁损耗的机理。第七章介绍了强磁性物质的旋磁性、铁磁共振及磁矩的各种非一致进动模式。各章末都附有习题,以供读者练习。凡节前和段前冠有 * 号者属于理论较深或专业性较强的内容,初学时可以略去。全书采用 SI 单位制。鉴于书中所引用的早期实验结果和理论结果多数采用 CGS 单位制,而我们又保留了这些结果的原有单位,为了便于读者进行比较,我们在第一章的表 1-2 中列出了主要磁学量在上述两种单位制中的变换关系,并在书末的附录中对两种单位制做了简单介绍。

本书两作者都是郭贻诚先生的学生。郭先生的教诲使我们深受教益。郭先生编著的《铁磁学》(人民教育出版社,1965)曾为培养我国几代磁学工作者做出过重要贡献。郭先生在他的晚年仍然关心我国磁学的发展并委托姜寿亭对他编著的《铁磁学》进行改编。遗憾的是,改编工作尚未完成,郭先生不幸仙逝。为了纪念这位磁学界的先辈,我们在撰写本书时着重参考了他的《铁磁学》的编写体系,选用了改编稿中的部分内容。为了力求使本书能够反映凝聚态磁性物理的发展水平,在取材方面,除了参考近年来国内外发表的学术论文和国外出版的专著外,还特地参

考了戴道生、钱昆明、钟文定和廖绍彬先生合著的《铁磁学》(上、中、下三册)、宛德福和马兴隆先生编著的《磁性物理学》、李国栋先生编著的《当代磁学》等。在此,我们谨向以上著者表示谢意。

本书写成后,曾作为教材在钢铁研究总院功能材料研究所金属磁性材料专业的研究生中试用。试用后又做了必要的补充和修改。

在本书的编写过程中,山东大学物理与微电子学院的同事们、钢铁研究总院功能材料研究所的同事们给予了热情支持和帮助。在出版过程中,华夏英才出版基金给予了资助。我们谨向他们表示衷心的感谢。

本书涉及的内容较广,由于著者的学识水平和工作能力所限,书中难免有不少缺点乃至错误,我们恳切地希望广大读者及各位同仁予以批评、指正。

作 者

2002年11月

目 录

序

符号凡例

第一章 物质的磁性(I)——抗磁性、顺磁性和铁磁性	1
第一节 引言	1
第二节 原子的磁性	3
第三节 原子核的磁性	9
第四节 宏观物质的磁性	12
第五节 磁学的基本量及单位制	16
第六节 磁性体的热力学基础	19
第七节 抗磁性物质及抗磁性理论	24
* 第八节 抗磁性量子理论	28
第九节 顺磁性物质及朗之万顺磁性理论	30
* 第十节 顺磁性量子理论	36
第十一节 传导电子的磁效应	41
第十二节 铁磁性物质及其基本特征	48
第十三节 铁磁性物质的“分子场”理论	53
第十四节 铁磁物质的回转磁效应及 g 值的测定	59
习题	63
参考文献	65
附表 1-1(a) 顺磁性过渡族元素原子的电子组态	65
附表 1-1(b) 顺磁性钪族元素原子的电子组态	66
附表 1-1(c) 顺磁性稀土元素原子的电子组态	66
附表 1-1(d) 顺磁性铂族元素原子的电子组态	67
附表 1-1(e) 顺磁性铜族元素原子的电子组态	67
附表 1-2 元素周期表和元素的磁性	68
第二章 物质的磁性(II)——反铁磁性、亚铁磁性及非共线磁结构	70
第一节 反铁磁性物质及其基本磁性	70
第二节 反铁磁性物质的分子场理论	76
第三节 亚铁磁性及亚铁磁性物质	84
第四节 铁氧体的晶格结构	85
第五节 单一铁氧体的分子饱和磁矩	91

第六节 复合铁氧体的分子饱和磁矩·····	94
第七节 亚铁磁性物质的分子场理论·····	100
第八节 非共线磁结构·····	110
习题·····	117
参考文献·····	118
附表 2-1(a) 第一长周期金属离子的量子数与离子磁矩·····	120
附表 2-1(b) 稀土金属和钇的离子的量子数与离子磁矩·····	120
第三章 磁有序的量子理论·····	122
第一节 引言·····	122
第二节 海森伯交换作用模型·····	123
* 第三节 多原子系统的电子交换作用理论·····	132
第四节 间接交换作用及其理论分析·····	136
* 第五节 间接交换作用理论·····	142
第六节 RKKY 交换作用及其唯象解释·····	146
* 第七节 RKKY 交换作用理论·····	151
第八节 自旋波理论·····	159
第九节 分子场理论的改进·····	167
* 第十节 铁磁相变及有关理论·····	173
* 第十一节 过渡金属铁磁性的能带模型·····	182
* 第十二节 巡游电子磁性理论·····	191
习题·····	202
参考文献·····	204
第四章 铁磁晶体内的相互作用能及磁畴结构·····	207
第一节 引言·····	207
第二节 交换作用能、外磁场能和退磁场能·····	208
第三节 磁晶各向异性能·····	215
第四节 磁晶各向异性的理论解释·····	221
第五节 磁致伸缩——磁弹性能和应力能·····	228
第六节 磁畴结构的形成·····	237
第七节 畴壁结构(Ⅰ):布洛赫壁·····	241
第八节 畴壁结构(Ⅱ):奈尔壁·····	250
第九节 磁泡·····	253
第十节 磁畴结构的观测(Ⅰ):粉纹图示法·····	259
第十一节 磁畴结构的观测(Ⅱ):磁光效应法和其他方法·····	269
第十二节 单畴粒子·····	273
第十三节 超顺磁性·····	278

习题	281
参考文献	283
第五章 磁化和反磁化过程.....	285
第一节 磁化过程概述	285
第二节 可逆畴壁位移过程	289
第三节 可逆磁化矢量转动过程	297
第四节 提高材料起始磁化率的若干途径	303
第五节 不可逆畴壁位移过程——巴克豪生跳跃	309
第六节 单晶体磁化过程的理论计算	317
第七节 多晶体在强磁场中的磁化曲线——趋近饱和定律	323
第八节 反磁化过程——由畴壁不可逆位移引起的磁滞	330
第九节 由反磁化核的成长引起的磁滞	335
第十节 由磁畴不可逆转动引起的磁滞	343
第十一节 由畴壁钉扎引起的磁滞	353
第十二节 铁磁多晶体剩余磁化强度的计算	361
*第十三节 微磁化理论简介	366
习题	375
参考文献	376
第六章 铁磁性物质在交变磁场中的磁化过程.....	378
第一节 动态磁化过程的特点及复磁导率	378
第二节 磁导率的频散及磁谱	381
第三节 低频弱场中的磁损耗分析及磁滞损耗	386
第四节 涡流损耗	389
第五节 剩余损耗	395
第六节 由尺寸共振及磁力共振所引起的频散和损耗	400
第七节 由畴壁位移引起的频散和损耗	402
第八节 由微观涡流引起的损耗	407
第九节 由磁畴的自然共振引起的频散和损耗	410
习题	417
参考文献	418
第七章 旋磁性和铁磁共振.....	420
第一节 引言	420
第二节 运动方程的线性解——张量磁导率的导出	422
第三节 铁磁共振和共振线宽	425
第四节 退磁场及磁晶各向异性场对铁磁共振的影响	429
第五节 铁磁共振的一般处理方法	433

第六节 未饱和磁化铁磁体的共振和自然共振·····	439
*第七节 亚铁磁共振·····	444
*第八节 静磁型共振·····	447
*第九节 自旋波频谱·····	453
第十节 电磁波在旋磁介质中的传播·····	458
第十一节 高功率现象·····	463
习题·····	467
参考文献·····	467
主要参考书目·····	469
附录 磁学的单位制·····	470
索引·····	474

符号凡例

- A* 原子量;交换积分
- B* 磁感应强度(B_0 :真空磁感应强度; B_r :剩余磁感应强度; B_s :饱和磁感应强度)
- C* 居里常数(C_M :摩尔居里常数)
- c* 比热(c_p :定压比热; c_H :定磁场比热; c_M :定磁化强度比热; c_V :定容比热)
- D* 电(位)移
- E* 杨氏模量
- E*** 电场强度
- F* 自由能(单位体积)
- H*** 磁场强度(H_c :矫顽力; H_m :最大磁场; H_0 :临界场)
- I*** 磁化强度(I_s :饱和磁化强度或自发磁化强度; I_0 :绝对饱和磁化强度; I_r 剩余磁化强度);核自旋量子数
- J* 总角动量;量子数
- K_1, K_2 磁晶各向异性常数
- L* 自感;总轨道角动量;量子数
- M* 磁矩;磁化强度(M_s :饱和磁化强度或自发磁化强度; M_0 :绝对饱和磁化强度; M_r :剩余磁化强度)
- N* 退磁因数
- N_0 阿伏伽德罗常数
- P* 压强;功率;角动量
- Q* 吸收的热量(单位体积);品质因数
- R* 气体常数(克分子);电阻
- S* 总自旋;量子数
- s* 熵(单位体积);电子自旋量子数
- T* 绝对温度(T_c :居里温度; T_N :奈尔温度)
- U* 内能(单位体积)
- V* 体积
- W* 损耗功率(单位体积);外斯分子场系数
- Z* 状态总和或配分函数;原子序数
- a* 磁滞损耗系数;晶格常数
- c* 剩余损耗系数;光速

- d 密度
 e 电子电荷; 涡流损耗系数
 f 频率(每秒周数)
 g 光谱分裂因数或朗德因数; 磁力比率
 g' 回转磁比率
 h 普朗克常数; 交变磁场
 \hbar $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
 i 电流
 k 准动量
 l 长度
 m 电子质量; 相对磁化强度 $\left(\frac{M}{M_0}\right)$; 交流磁化强度
 n_f, n_p 克原子的有效磁子数
 p 角动量
 t 时间
 y 相对磁化强度 $\left(\frac{M}{M_0}\right)$
 z 最近邻原子数
 α 吉耳伯特(Gilbert)阻尼力矩系数
 α_i 方向余弦
 β 玻尔磁子 $\left(\frac{e\hbar}{2m}\right)$
 γ 畴壁能密度
 δ 畴壁厚度; 相位差; 损耗角
 ϵ 介电常数
 η 斯坦因麦茨(Steinmetz)系数
 θ_C 居里温度
 θ 涡流参数; 渐近居里点
 K 张量磁导率的非对角元素
 κ_B 玻尔兹曼常数
 λ 朗道-栗弗席兹阻尼力矩系数; 波长; 磁致伸缩系数(λ_s : 饱和磁致伸缩系数)
 μ 磁导率(μ_0 : 真空磁导率; μ_i, μ_a : 起始磁导率; μ_r : 可逆磁导率, 相对磁导率; μ_m : 最大磁导率); 张量磁导率的非对角元素
 $\tilde{\mu}$ 复磁导率
 μ_{ij} 张量磁导率

-
- μ_B 玻尔磁子
- ρ 密度;电阻率;角度
- σ 应力(张力);自旋矩
- τ 弛豫时间
- ϕ 磁通量;角度
- Φ 热力学势能函数(单位体积)
- χ 磁化率(χ_i, χ_a :起始磁化率; χ_r :可逆磁化率; χ_B :不可逆磁化率; χ_m :摩尔磁化率)
- ω 角频率;体积磁致伸缩

第一章 物质的磁性(I)

——抗磁性、顺磁性和铁磁性

第一节 引 言

磁性是物质的一种基本属性,从微观粒子到宏观物体,乃至宇宙天体,都具有某种程度的磁性。宏观物体的磁性有多种形式,从弱磁性质的抗磁性、顺磁性、反铁磁性到强磁性质的铁磁性、亚铁磁性,它们具有不同的形成机理。研究物质的磁性及其形成机理是现代物理学的一项重要内容。此外,物质的磁性在工农业生产、日常生活和现代科学技术各个领域中都起着重要的应用,磁性材料已经成为功能材料的一个重要分支。因此,从研究物质磁性及其形成原理出发,探讨提高磁性材料性能的途径、开拓磁性材料新的应用领域已经成为当代磁学的主要研究方法和内容。

对磁性现象的认识可以追溯到遥远的古代^[1]。我国是最早发现和应用这一现象的国家。早在春秋时代的《管子》、战国时代的《吕氏春秋》中就有关于“慈石”和“慈石召铁”的记载,在大约公元前 4 世纪又有关于天然磁铁矿(即 Fe_3O_4)的记载。在公元前 3 世纪,我国发明了指南器(司南)。国外关于磁性的记载,始见于公元前 6 世纪希腊人台利斯(Thales)的著作。

对磁性现象的深入理解是从丹麦物理学家奥斯特(H. C. Oersted)发现电流的磁效应开始的。法国物理学家安培(A. M. Ampere)在对电流之间的相互作用进行大量研究的基础上提出了“分子电流”是物质磁性起源的假说,这一假说对于后来理解原子的磁性有重要意义。1831 年,英国物理学家法拉第(M. Faraday)发现了电磁感应定律,使人们对磁与电的内在联系有了更加深入的认识。

对磁性体本身内在规律的研究始于 19 世纪末。法国物理学家居里(P. Curie)在这方面做了开创性的工作。他不但发现了铁磁性存在的临界温度(后来称为居里温度),确立了在临界温度以上顺磁磁化率与温度的关系,还在总结大量实验结果的基础上指出了抗磁性和顺磁性的存在并提出了居里抗磁性定律和居里顺磁性定律。尔后,朗之万(P. Langevin)将经典统计理论应用于具有固定原子磁矩的系统,导出了居里定律,对顺磁性做了唯象解释。不久,外斯(P. Weiss)又在朗之万理论的基础上提出了两个假说:分子场假说和磁畴假说。后来,这两个假说被发展成为研究物质铁磁性的两大分支。

然而,关于原子具有一定大小磁矩的假设在经典物理学的范围内是无法接受

的。因为范列温(Van Leeuwen)已经证明了:从经典力学出发的统计物理学不可能得出存在着平均磁矩的结论。

原子具有磁矩的结论是在量子力学的基础上建立起来的。原子物理学的量子理论证明:过渡元素的原子具有一定大小的固定磁矩,这种磁矩既来自电子的轨道运动,也来自电子的自旋。1928年,海森伯(W. Heisenberg)根据氢分子的结合能与电子自旋取向有关的量子力学计算结果提出了铁磁体的自发磁化来源于量子力学中交换作用的理论模型。这一理论模型为建立铁磁性理论奠定了基础。在这一基础上,低温自旋波理论、铁磁相变理论、铁磁共振理论相继被建立起来。20世纪30年代发现在金属氧化物中存在反铁磁性。1934年,克拉默斯(H. A. Kramers)为了解释这类物质中的反铁磁性提出了超交换作用的理论模型。后来,安德森(P. W. Anderson)通过进一步的理论计算发展了这一理论模型,并用这一模型较为成功地说明了金属氧化物中所存在的反铁磁性。1954年,鲁德曼和基特尔(M. A. Ruderman and C. Kittel)在解释 Ag^{110} 核磁共振吸收线增宽时引入了通过传导电子的极化导致原子核与原子核之间存在交换作用的理论模型。后来,糟谷(T. Kasuya)和芳田(K. Yosida)在研究Mn-Cu合金核磁共振超精细结构时推广了上述模型,认为近邻Mn原子的 d 电子以传导电子的极化作媒介而发生交换作用。后来,人们称这种类型的交换作用为RKKY交换作用。利用这一理论模型可以较好地解释稀土金属及其合金中的复杂磁结构现象。

海森伯理论模型属于局域电子模型,即认为对磁性有贡献的电子定域于原子之中。在这一模型建立的同时,一个描写集体电子模式的能带模型(后来称巡游电子模型)被布洛赫(F. Bloch)提出。该模型经莫特(N. F. Mott)、斯东纳(E. C. Stoner)、斯莱特(J. C. Slater)等人的发展形成了与局域电子模型相对立的另一个学派。值得注意的是,无论是局域电子模型还是巡游电子模型,在解释过渡金属(Fe, Ni, Co)铁磁性方面都只能解释一部分实验事实,由此引发了两个模型的长期争论。后来证明,巡游电子模型更加接近于过渡金属磁电子的真实状态。近20多年来,守谷(T. Moriya)等人建立了自旋涨落的自洽重整化理论并用这一理论对弱铁磁性金属(如 ZrZn_2 , Sc_3In)进行了计算,导出了居里-外斯定律。根据这一理论结果,守谷进一步提出弱铁磁性金属中的居里-外斯定律源于自旋涨落的新物理思想。在这一思想的指导下,守谷提出了用自旋涨落来统一局域电子模型和巡游电子模型的设想。

磁性材料的研究和制备始于20世纪初。100多年来,这方面的工作取得了显著进步,其中具有代表性的成果是:1900年研制出硅钢(Si-Fe合金);1920年研制出坡莫合金(Fe-Ni合金);1932年研制出铝镍钴永磁合金;1935年研制出尖晶石型软磁铁氧体;1952年研制出磁铅石型永磁铁氧体;1953年研制出应用于计算机的矩磁铁氧体;1956年研制出用于微波技术的石榴石型稀土铁氧体;1966年研制出 SmCo_5 永磁合金;1977年研制出 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永磁合金;1983年研制出 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 永

磁化合物。除此以外,近年来在非晶态磁性、薄膜磁性和纳米材料磁性的研究中也取得了重要进展。可以预见,随着这些新型磁性材料的不断完善和应用,磁性材料在发展科学技术方面将发挥越来越大的作用。

科学研究的深入与对新材料的探讨总是相辅相成的。我们相信,通过对凝聚态磁性物理的学习和研究,不但可以提高对这类材料内在物理规律的认识,也将有助于发现新的磁性材料。下面从原子的磁性讲起。

第二节 原子的磁性

宏观物质由原子组成。原子由原子核及核外电子组成。由于电子及组成原子核的质子、中子都具有一定的磁矩,所以宏观物质都毫无例外的是磁性物质。电子的质量比质子、中子的质量约小三个数量级,这使电子的磁矩比质子、中子的磁矩约大三个数量级。所以,宏观物质的磁性主要由电子的磁矩所决定。

宏观物质中的电子按其运动状态分为轨道电子和传导电子。这两类电子对磁性的贡献具有不同的规律,因此需要分别处理。本节将集中讨论核外轨道电子的磁矩,关于原子核的磁矩及金属中传导电子的磁矩将分别在第三节和第十一节中介绍。

一、电子的轨道磁矩^[2]

电子的轨道磁矩是由于电子环绕原子核做轨道运动而产生的。在用量子力学理论给出电子的轨道磁矩之前,先利用经典轨道模型(即把定域运动的电子看做在一定轨道上运动的经典粒子)做一个简单的计算。

按照经典模型,以周期 T 沿椭圆轨道运动的电子相当于一个圆电流(如图 1-1 所示),电流强度 $i = \frac{e}{T}$ 。这样一个圆电流产生的磁矩(即电子的轨道磁矩)应为

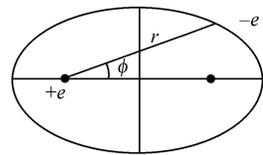


图 1-1 电子沿椭圆轨道的运动

$$\mu_{\text{轨道}} = iA = \frac{eA}{T} \quad (1.2.1)$$

其中

$$A = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} r^2 d\phi \quad (1.2.2)$$

为轨道面积。

另一方面,电子运动的轨道角动量为

$$P_{\phi} = mr^2 \frac{d\phi}{dt} \quad (1.2.3)$$

于是有

$$\mu_{\text{轨道}} = \frac{e}{2m} P_{\phi} \quad (1.2.4)$$

按照量子力学理论,轨道电子的运动状态应以波函数 $\psi_{nlm,m_s}(\mathbf{r})$ 表示,其中 n, l, m_l, m_s 是表征状态的四个量子数,前三个为空间量子数,第四个为自旋量子数, $|\psi_{nlm,m_s}(\mathbf{r})|^2$ 表示该状态在 \mathbf{r} 处的分布概率。根据量子力学的解释,空间量子数的物理意义如下:

1) $n = 1, 2, 3, \dots$, 称为主量子数,由它决定电子的能量。对于氢原子,电子的能量为 $E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$ 。其中, m 为电子的质量; e 为电子的电荷; $\hbar = h/2\pi$, $h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ 为普朗克常数。

2) $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, 称为轨道角动量子数(又称为轨道量子数)。它决定轨道角动量的绝对值:

$$P_l = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (1.2.5)$$

3) $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 称为磁量子数。它决定电子的轨道角动量 \mathbf{P}_l 在空间任意指定方向(如外磁场 \mathbf{H} 的方向)的投影值

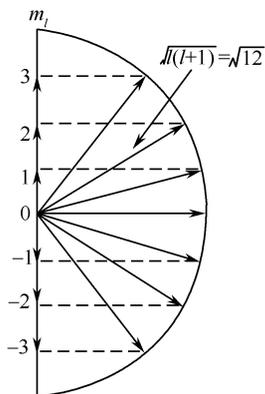


图 1-2 电子轨道角动量的空间量子化示意图

$$(\mathbf{P}_l)_H = m_l \hbar \quad (1.2.6)$$

上式说明,电子的轨道角动量在空间的取向是量子化的。图 1-2 给出了 $l = 3$ 的轨道角动量空间量子化取向示意图。

结合式(1.2.4)容易得出:
电子轨道磁矩的绝对值为

$$\begin{aligned} \mu_l &= \sqrt{l(l+1)} \frac{e\hbar}{2m} \\ &= \sqrt{l(l+1)} \mu_B \end{aligned} \quad (1.2.7)$$

电子轨道磁矩在空间任意方向的投影为

$$\mu_l^z = m_l \frac{e\hbar}{2m} = m_l \mu_B \quad (1.2.8)$$

由于电子所带的电荷为负电荷,故电子的轨道磁矩 μ_l 与轨道角动量 \mathbf{P}_l 的方向相反。式(1.2.8)中

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2 (\text{或 J/T})$$

为玻尔磁子,是物质磁矩的最小单元。

作为磁偶极矩的最小单元, μ_B 又可写为

$$\mu_B = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m} = 1.165 \times 10^{-29} \text{ Wb} \cdot \text{m}$$

在 CGSM 单位制中, μ_B 的表达式略有不同, 应为

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2mc} = 9.274 \times 10^{-21} \text{ erg/Oe}$$

式中, c 为光速。

二、电子的自旋磁矩(本征磁矩)

电子的自旋是在研究原子的线状光谱时被提出来的。在这一研究中, 发现了光谱线的精细结构, 例如类氢原子的光谱线具有双重线结构。为了解释这种谱线结构, 除了依据量子力学理论假设类氢原子中的价电子具有轨道角动量和轨道磁矩外, 还必须假设电子具有自旋角动量(本征角动量)和自旋磁矩(本征磁矩)。这种自旋角动量 σ 在任意方向的外加磁场中只可能有大小相等、符号相反的两个投影值

$$\sigma_z = \pm \frac{\hbar}{4\pi} = m_S \hbar \quad (1.2.9)$$

式中, $m_S = \pm \frac{1}{2}$, 它代表自旋量子数的两个可能投影值。

与自旋角动量相对应, 电子的自旋磁矩在外磁场方向的投影是

$$\mu_S^z = 2m_S \mu_B \quad (1.2.10)$$

需要指出的是, 电子的自旋磁矩 μ_S 也同自旋角动量 σ 方向相反。

按照量子力学中角动量的一般规律及上面的假设, 可以证明, 假如电子自旋的分量 σ_z 等于 $\frac{\hbar}{2}$, 自旋矢量的绝对值应为

$$\sigma = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (1.2.11)$$

式中, $s = \frac{1}{2}$ 为自旋量子数。自旋磁矩的绝对值为

$$\mu_S = \sqrt{s(s+1)} \frac{e \hbar}{m} = \sqrt{3} \mu_B \quad (1.2.12)$$

电子具有自旋磁矩的清楚而直接的证明是斯特恩和革拉赫所做的使原子束在不均匀磁场中偏转的实验, 而理论证明则是狄拉克所建立的相对论性量子理论。由这一理论可自然地得到电子具有自旋及自旋磁矩的结果。

磁矩与对应角动量的比率称为回转磁比率, 以 γ 表示。对电子轨道运动,

$$\gamma_l = \frac{\mu_l}{P_\phi} = \frac{e}{2m} \quad (1.2.13)$$

对电子自旋

$$\gamma_S = \frac{\mu_S}{\sigma} = \frac{e}{m} \quad (1.2.14)$$

如设 $\gamma = g \frac{e}{2m}$, 对应于 $\gamma_l, g_l = 1$; 对应于 $\gamma_S, g_S = 2$ 。由于 g_l 和 g_S 的数值不同, 因此可通过测量物质的回转磁比率确定电子的轨道磁矩与自旋磁矩在物质磁矩中的比例。

在此我们强调指出, 当按以上规定取 $\gamma_l = \frac{e}{2m}, \gamma_S = \frac{e}{m}$ 时, 对应的 μ_l 和 μ_S 为磁矩。在 MKSA 单位制中磁矩的单位是 $A \cdot m^2$ (或 J/T), 单位体积磁矩 (即磁化强度) 的单位是 A/m 。除此以外, 也可以取 $\gamma_l = \frac{\mu_0 e}{2m}, \gamma_S = \frac{\mu_0 e}{m}$, 这时对应的 μ_l 和 μ_S 为磁偶极矩。在 MKSA 单位制中磁偶极矩的单位是 $Wb \cdot m$, 单位体积磁偶极矩 (即磁极化强度) 的单位是 Wb/m^2 (即特斯拉, T)。因此我们应当特别注意 γ_l 和 γ_S 的取值。

在 CGSM 单位制中, γ 的形式略有不同, 需要改写为

$$\gamma_l = \frac{\mu_l}{P_\phi} = \frac{e}{2mc}$$

$$\gamma_S = \frac{\mu_S}{\sigma} = \frac{e}{mc}$$

三、原子的磁性

核外电子在构造原子壳层时遵守两个原理:

1) 泡利原理: 每个电子状态只允许有一个电子, 即任何两个电子的四个量子数 (n, l, m_l, m_s) 都不会完全相同。

2) 最低能量原理: 电子优先占据能量低的状态。

按照以上原则建造的原子结构, 主量子数 n 代表主壳层; 轨道量子数 l 代表支壳层, $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 的各支壳层分别以字母 $s, p, d, f, g, h, i, \dots$ 表示。在同一支壳层内最多可以容纳 $2(2l + 1)$ 个电子; 在同一主壳层内最多可以容纳

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2 \text{ 个电子。}$$

当原子中包含多个电子时, 各支壳层的电子首先按角动量耦合定则合成一个总角动量。这样的合成有两种方式: L - S 耦合和 j - j 耦合。

L - S 耦合发生在原子序数较小的原子中。在这类原子中, 不同电子之间的轨道-轨道耦合和自旋-自旋耦合较强, 而同一电子内的轨道-自旋耦合较弱。因而, 各电子的轨道角动量首先合成一个总轨道角动量 \mathbf{L} , 各电子的自旋角动量首先合成一个总自旋角动量 \mathbf{S} 。然后, \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 再耦合合成该支壳层电子的总角动量 \mathbf{J} 。

j - j 耦合发生在原子序数较大($Z > 82$)的原子中。在这类原子中,同一电子的轨道-自旋耦合较强,两者先合成单电子的总角动量 \mathbf{J}_i 。然后,各个电子的总角动量 \mathbf{J}_i 再合成该支壳层电子的总角动量 \mathbf{J} 。

原子序数不太大的原子(如我们经常遇到的 $3d$ 族、 $4f$ 族元素)的基态或低激发态,均属于 L - S 耦合;纯 j - j 耦合只发生在较重元素的激发态中。下面以原子的某一壳层(以下简称壳层)包含两个电子为例说明 L - S 耦合的计算方法。

设两电子的轨道角动量量子数分别为 l_1 和 l_2 , 则其总轨道角动量 \mathbf{L} 的量子数可取值为

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 \quad (\text{设 } l_1 > l_2) \quad (1.2.15)$$

对于确定的 L 值,总轨道角动量 \mathbf{L} 、总轨道磁矩 $\boldsymbol{\mu}_L$ 的绝对值分别由下式给出

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad (1.2.16)$$

$$|\boldsymbol{\mu}_L| = \sqrt{L(L+1)}\mu_B \quad (1.2.17)$$

同样,设两个电子的自旋量子数分别为 s_1 和 s_2 , 则总自旋量子数 S 的可取值为

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, s_1 - s_2 \quad (1.2.18)$$

对于确定的 S 值,总自旋角动量 \mathbf{S} 、总自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}_S$ 的绝对值分别由下式确定:

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (1.2.19)$$

$$|\boldsymbol{\mu}_S| = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (1.2.20)$$

假定原子某壳层只有上述两个电子,则其总角动量 \mathbf{J} 应取为 \mathbf{L} 与 \mathbf{S} 的矢量和

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (1.2.21)$$

如果 $L > S$, 总角动量量子数 J 可以取以下数值

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S \quad (\text{共 } 2S + 1 \text{ 个值}) \quad (1.2.22)$$

如果 $L < S$, J 则可以取以下数值

$$J = S + L, S + L - 1, \dots, S - L \quad (\text{共 } 2L + 1 \text{ 个值}) \quad (1.2.23)$$

总角动量 \mathbf{J} 的绝对值为

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (1.2.24)$$

\mathbf{J} 在空间任意方向(如外磁场 \mathbf{H})的投影仍适合空间量子化规则。

值得注意的是,由总角动量 \mathbf{J} 并不能立即给出总磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 。这是因为电子自旋的回转磁比率 γ_s 为轨道角动量的回转磁比率 γ_l 的 2 倍(见前),故原子的总磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 的方向与其总角动量 \mathbf{J} 的方向并不重合,如图 1-3 所示。 $\boldsymbol{\mu}_L$ 和 $\boldsymbol{\mu}_S$ 的方向分别反平行于 \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 的方向,但其数值之比却相差一倍,因此 $\boldsymbol{\mu}$ 和 \mathbf{J} 的方向并不反平行。用经典的说法,矢量 \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 同样绕着矢量 \mathbf{J} 而进动,所以 $\boldsymbol{\mu}_L$ 和 $\boldsymbol{\mu}_S$ 也应绕着矢量 \mathbf{J} 而进动, $\boldsymbol{\mu}_L$ 和 $\boldsymbol{\mu}_S$ 的垂直于 \mathbf{J} 的分量 $(\boldsymbol{\mu}_L)_\perp$ 和 $(\boldsymbol{\mu}_S)_\perp$ 在一个进动周期中的平均值等于零。因此原子的有效磁矩等于 $\boldsymbol{\mu}_L$ 和 $\boldsymbol{\mu}_S$ 的平行于 \mathbf{J} 的分量之和,即

$$\mu_J = \mu_L \cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) + \mu_S \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J})$$

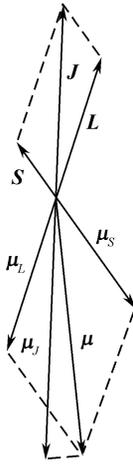


图 1-3 原子的
 J 与 μ_J

由图 1-3 中 L, S, J 的三角形关系求出 $\cos(L, J)$ 和 $\cos(S, J)$ 后代入上式, 可得

$$\begin{aligned} \mu_J &= \left\{ 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right\} \sqrt{J(J+1)} \mu_B \\ &= g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B, \end{aligned} \quad (1.2.25)$$

其中

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.2.26)$$

称为朗德因数或光谱分裂因数。

由式(1.2.26)可知, 在纯粹自旋矩的情形下, $L=0, J=S$, 则 $g_J=2$ 。反之, 在纯粹轨道矩的情形下, $S=0, J=L$, 则 $g_J=1$, 与式(1.2.13)和(1.2.14)相对应。

以上计算表明, L, S 和 J 有多种取值方式, 因而它们中的每一个都是多值的, 这就导致有多个 J 和 μ_J 。那么, 它们中的哪一组数值对应于系统的最低能量因而是稳定状态下的取值? 这需要借助于洪德定则。

四、洪德定则

该定则是洪德基于对原子光谱的分析而总结出来的经验法则。它给出了含有未满电子壳层的原子(或离子)的基态量子数, 其内容包括以下 3 条:

- 1) 在泡利原理许可的条件下, 总自旋量子数 $S = \sum_i m_{si}$ 取最大值;
- 2) 在满足条件 1) 并遵守泡利原理的前提下, 总轨道量子数 $L = \sum_i m_{li}$ 取最大值;
- 3) 当电子数未达到电子壳层总电子数的一半时, 总角动量子数 $J = L - S$; 当电子数达到或超过电子壳层总电子数的一半时, $J = L + S$ 。

有时将原子的量子态用光谱学的标记写为 $^{2S+1}L_J$, 其中 L 表示总轨道量子数。当 $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 时, 分别用符号 $S, P, D, F, G, H, I, \dots$ 表示。左上角标 $2S+1$ 和右下角标 J 分别用相应的数字表示。

下面举例说明洪德定则的应用和原子态量子数的光谱学表示法。

例一 计算 Co^{2+} 离子的基态磁矩并用光谱学标记表示基态。

Co^{2+} 离子未满壳层的电子组态为 $3d^7$ 。按洪德定则, $\sum_i m_{si} = 5 \times \frac{1}{2} + 2 \times (-\frac{1}{2}) = \frac{3}{2}$, $\sum_i m_{li} = 3$ 。因而有 $S = \frac{3}{2}$, $L = 3$, $J = 3 + \frac{3}{2} = \frac{9}{2}$ 。基态为 $^4F_{9/2}$ 。

而 $g_J = \frac{4}{3}$, $\mu_J = \frac{4}{3} \times \sqrt{\frac{9}{2} \times \frac{11}{2}} \mu_B = 6.63\mu_B$ 。Co²⁺ 离子磁矩的实测值为 $4.8\mu_B$, 理论值与实验值相差较大。

例二 计算 Nd³⁺ 离子的基态磁矩并用光谱学中的标记表示出基态。

Nd³⁺ 离子未充满壳层的电子组态为 $4f^3$ 。按照洪德定则, $\sum_i m_{s_i} = 3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, $\sum_i m_{l_i} = 3 + 2 + 1 = 6$, 因而有 $S = \frac{3}{2}$, $L = 6$, $J = 6 - \frac{3}{2} = \frac{9}{2}$ 。基态为 ${}^4I_{9/2}$ 。而 $g_J = \frac{8}{11}$, $\mu_J = \frac{8}{11} \times \sqrt{\frac{9}{2} \times \frac{11}{2}} \mu_B = 3.62\mu_B$ 。Nd³⁺ 离子磁矩的实测值为 $3.5\mu_B$, 理论值与实验值基本符合。

还可以举出更多的例子说明:按洪德定则计算的稀土离子的磁矩与实验值符合得较好;而按同样方法计算的铁族离子的磁矩则与实验值差别较大。这是因为在金属离子化合物中,金属磁性离子将受到周围离子产生的晶体场的作用。铁族离子中对磁性有贡献的 $3d$ 电子处于轨道电子的最外层,受晶体场作用强,轨道角动量大部分被“冻结”,因而使理论计算值与实测值产生了偏差。有关这一问题,后面将详细讨论。

由洪德定则还可以得到一个重要推论:在基态下,满壳层电子的总角动量和总磁矩皆为零。因此,我们需要用洪德定则计算的只是那些未充满壳层的电子。

原子磁性的最直接的实验证明是塞曼效应。塞曼效应是原子光谱线在磁场中的分裂。在弱磁场 H 中,每一个能级 E_n 分裂为 $2J + 1$ 个能级,能级间隔为 $\Delta E_H = m_J g_J \mu_B H$ 。多重能级间的跃迁就产生了效应中的各塞曼分量。跃迁时须适合理论得出的“选择规则”, $\Delta m_J = 0, \pm 1$ 。这些塞曼分裂线是平面偏振光或圆偏振光。以上是“反常”塞曼效应,或称帕邢-巴克(Paschen-Back)效应。

在强磁场中,则为“正常”塞曼效应,这时矢量 L 和 S 间的耦合被拆散,而能级分裂的间隔 $\Delta E_H = (m_L + 2m_S) \mu_B H$ 。按照“选择规则”所得出的光谱线分裂只有三种可能。

有关塞曼效应的详细内容,可参考原子物理学方面的书籍。

第三节 原子核的磁性^[3]

前面已经说明,原子核由质子和中子(统称核子)组成。由于质子和中子都具有一定的磁矩,因此原子核也具有一定的磁矩。

质子带有一个电子电量的正电荷,自旋角动量的量子数为 $\frac{1}{2}$ 。按照量子力学理论,质子应具有自旋磁矩,其方向与角动量相同,其绝对值为 $\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{e\hbar}{M}$, 在外磁场方

向的投影为 $\frac{e\hbar}{2M}$, 其中 M 为质子的质量。由于质子的质量 M 是电子质量的 1 836.5 倍, 因此质子的磁矩应为电子自旋磁矩的 $\frac{1}{1\ 836.5}$, 即

$$\mu_{\text{核}} = \frac{e\hbar}{2M} = \frac{1}{1\ 836.5} \mu_{\text{B}} \quad (1.3.1)$$

在核磁学中通常取 $\mu_{\text{核}}$ 为核磁子, 作为核磁矩的基本单位。

对质子磁矩的测量结果表明, 质子磁矩在外磁场方向的投影值为

$$\mu_{\text{P}} = (2.792\ 55 \pm 0.000\ 09) \mu_{\text{核}} \quad (1.3.2)$$

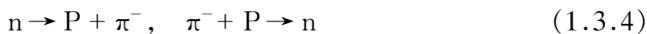
与上述结果明显不符。

中子不带电荷。中子自旋角动量的量子数为 $\frac{1}{2}$, 质量是电子质量的 1 839 倍。由于中子不带电荷, 不应该具有磁矩。但是测量结果表明, 中子也具有磁矩, 在外磁场方向的投影值为

$$\mu_{\text{n}} = - (1.912\ 80 \pm 0.000\ 09) \mu_{\text{核}} \quad (1.3.3)$$

式中负号表示中子的磁矩与其角动量的方向相反。也就是说, 它相当于一个带负电荷的粒子所具有的磁矩。

质子和中子的磁性为什么会出现如此的反常行为呢? 下面做一简单的理论解释。按照原子核理论, 核子之间存在着两种不同类型的相互作用。一种是质子之间的电磁相互作用, 这种相互作用可以通过场的形式来描写, 也可以通过交换光子的形式来描写, 两者是等效的。另一种是核子之间的非电磁本性的核力作用。按照解释电磁相互作用的类似方法, 核力作用也可以被认为是通过交换带电荷的 π 介子来完成的。为了说明核力的近程性质, π 介子的静止质量应大约是电子质量的 200 倍。1947 年在宇宙线中发现了 π^{\pm} 介子, 质量为 $(276 \pm 6) m_e$, m_e 为电子的质量。1950 年又发现了 π^0 介子, 质量为 $264 m_e$ 。这一发现为核力的介质论提供了有力的支持。按照这一理论, 核子由于不断地发射和吸收介子在其周围建立起一种特殊性质的介质场。通过介质场, 质子和中子可以进行如下的转化



以上过程告诉我们, 通常所指的“中子”是大部分时间处于零电荷的“理想”中子状态、又有一部分时间分裂为“理想”的质子和 π^{-} 介子的核子; 而通常所指的“质子”是大部分时间处于“理想”质子状态、又有一部分时间分裂为“理想”的中子和 π^{+} 介子的核子。这就是说, 可以把质子和中子看做是一个核粒子的两种不同的量子态, 而核子的一般状态应为两种态的叠加。

在中子分裂为质子和 π^{-} 介子的短暂时间内, 其磁矩由质子和 π^{-} 介子共同贡献。由于 π^{-} 介子的磁矩显著大于质子的磁矩 (这是因为 π^{-} 介子的质量显著小于质子的质量)。因而, 中子所表现的磁矩相当于带负电荷的粒子所具有的磁矩。