# 第二章 抗磁性和顺磁性

- 2.1 正常抗磁性的经典解释: Langevin 理论
- 2.2 正常顺磁性的半经典解释:

Langevin 经典顺磁理论

Langevin 模型的修正——半经典理论

离子磁距测定值与实验结果的比较

### 晶场效应和轨道角动量冻结

- 2.3 抗磁性和顺磁性的量子理论: Van Vleck 顺磁性
- 2.4 传导电子的磁效应: Pauli 顺磁性和 Landau抗磁性

本章开始解释物质磁性的起因,先分析两种弱磁性的起因,虽说它们的磁性很弱,不能作为磁性材料得到广泛应用,但绝大多数物质都具有弱磁性,理解它们的起因,对于我们了解物质结构,很有帮助,更是我们理解有机物和生物磁性的基础。

磁学理论在固体理论中有典范意义,对于每种理论, 我们都要从五个方面来理解:

- 1.理论的物理图像和考虑问题的出发点;
- 2.推导思路和数学依据,特别是做了哪些简化;
- 3.得到的主要结论;
- 4.和实验结果的比较;
- 5.评述其成就和不足,思考继续改进的方向。

# 2.1 正常抗磁性的经典解释; Langevin 理论

### 一. 物理图像:

在与外磁场相反的方向诱导出磁化强度的现象称为抗 磁性。它产生的机理是外磁场穿过绕原子核运动的电子轨 道时,引起的电磁感应使轨道电子加速。因为轨道电子的 这种加速运动所引起的磁通总是与外磁场变化相反,所以 磁化率为负。显然,这种抗磁现象是普遍的、是所有物体 无例外的都具有的。但在非抗磁性物质中,被更强的顺磁 效应所掩盖了。在原子、离子或分子(满壳层)没有总磁矩 时,才可以观察到这种抗磁现象。(Kittel 把这种外磁场 感生的轨道矩改变和电子自旋磁矩、轨道磁矩都作为原子 磁矩的来源,见中文版p206)

1905年Langevin在 Lorentz 经典电子论的基础上第一次对抗磁性作出了定量解释,1920年Pauli进一步精确化。

## 二. 理论推导

每个原子内有 z 个电子,每个电子都有自己的运动轨道, 在外磁场作用下,电子轨道绕磁场 H 进动,进动频率为 $\omega_{\Gamma}$ 。 称为拉莫尔进动频率。由于轨道面绕磁场 H 做进动,使右旋 的电子运动速度有一个增量变化 dv。因此带来电子轨道磁矩 的增加 $\triangle\mu$ ,方向与磁场 H 相反。如果是左旋方向的电子轨道, 则进动使电子运动速度减小,从而在磁场 H 方向的磁矩减小, 所得磁化率仍是负的。总之,由于磁场作用引起电子轨道磁 矩减小,表现出抗磁性。简单说就是"感应电流的磁场与外 磁场方向相反,与这个电流相联系的磁矩是抗磁性磁矩。"

在外磁场中,轨道 电子将受到力矩

 $\mu_0\mu_l \times H$  的作用:

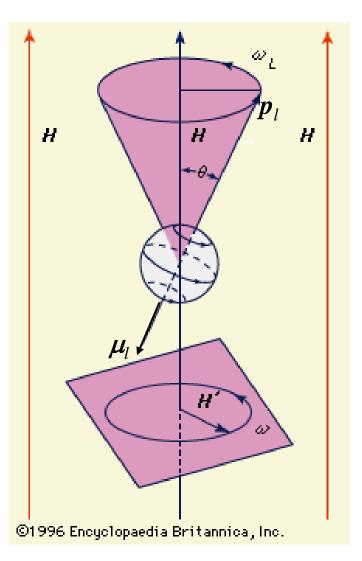
$$\frac{d\overrightarrow{p}_{l}}{dt} = \mu_{0}\overrightarrow{\mu}_{l} \times \overrightarrow{H}$$

$$= -\frac{\mu_{0}|e|}{2m}\overrightarrow{p}_{l} \times \overrightarrow{H}$$

做右旋进动

$$\omega_L = \gamma \mu_0 H = \frac{\mu_0 e}{2m} H$$

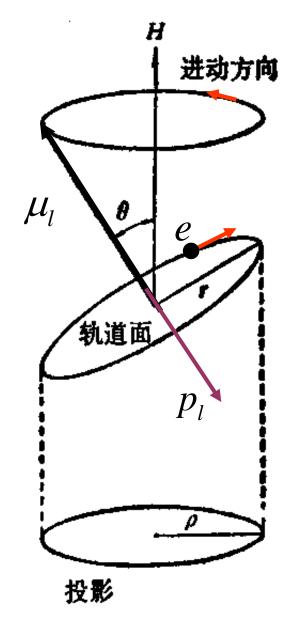
电子轨道角动量 绕磁场做右旋进 动,进动产生的 附加磁矩和磁场 反向。



沿磁场方向右旋(反时针)运动的轨道电子相应的 $p_1$ , $\mu$ 

$$\mu_l = -\frac{|e|}{2m} \, p_l$$

思考! 磁矩绕磁场 进动, 如何理解磁 矩会沿磁场取向?



电子运动轨道面进动及投影示意图.

和磁场方向成左旋(顺时针方向)的电子轨道在磁场中依然是产生右旋进动,进动产生的附加磁矩依然和磁场反向。

所以不管 $p_l$ 的方向如何,它们的进动方向是一致的,因此所有轨道电子所产生的进动附加角动量 $\Delta p_l$ 具有相同的方向,可以相加,即便是原子的总轨道矩为零,电子在外磁场中产生的

 $\sum_{l} \Delta p_{l} \neq 0$  也不为零,呈现抗磁性。

对核点的角动量  $\vec{p}_l = \vec{r} \times [m(\vec{\omega}_l + \vec{\omega}_L) \times \vec{r}]$ , 对**H**方向的附加  $\Delta p_{L}^{H} = m\omega_{L}\rho^{2}$  ,  $\rho^{2}$  是到z轴距离平方的 平均值

### 一个轨道电子相对应的附加磁矩:

$$\Delta \mu_l^z = -\frac{e}{2m} \Delta p_l^z = -\frac{\mu_0 e^2}{4m} H \overline{\rho^2} \qquad \omega_L = \gamma \mu_0 H = \frac{\mu_0 e}{2m} H$$

设每个原子有工个电子、设电子轨道球对称,

$$\overline{\rho^2} = \frac{2}{3}\overline{r_i^2} \qquad \overline{r_i^2} \quad \text{是第} i \land \text{电子轨道半径平方平均值}$$

故,一个原子在外磁场中产生的感生磁矩为:

Langevin 经典理论结论 
$$\mu_d = \sum_{i}^{z} \Delta \mu_{l_i} = -\frac{\mu_0 e^2}{6m} H \sum_{i}^{z} \overline{r_i^2}$$

求出克分子磁化率:

按CGS单位制计算:

近似: z 个电子轨道相同

$$\chi_{\text{mol}} = -N_A \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i}^{z} \overline{r_i^2} \approx -N_A \frac{ze^2}{6mc^2} \overline{r^2}$$

 $\approx -2.832 \times 10^{-6} z$  取:  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ ,  $\overline{r^2} \approx 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> 可以根据换算关系( $\times 4\pi$  )给出SI单位制下的数值

$$\chi_{\text{mol}} \approx -3.55 \times 10^{-5} z$$
 (cm<sup>3</sup>/mole)

姜书p28给出SI单位之下的体积磁化率近似值:

$$\chi = -N \frac{\mu_0 e^2}{6m} \sum_{i}^{z} \overline{r_i^2} \approx -5.9 \times 10^{-6} z$$

计算中取单位体积的原子数  $N \approx 10^{29} \,\mathrm{m}^{-3}$   $\overline{r^2} \approx 10^{-20} \,\mathrm{m}^2$ 

附录:另一种推导方法: (共2页,取自物理所课件)

假定电子轨道半径为r(m)的园,磁场 $H(Am^{-1})$ 垂直于轨道平面,根据电磁感应定律,将产生电场 $E(Vm^{-1})$ 

$$\oint E_s ds = 2\pi r E_s = -\pi r^2 \mu_0 \frac{dH}{dt}$$

$$E_s = -\frac{\mu_0}{2} r \frac{dH}{dt}$$

电子被磁场加速,在时间间隔 $\Delta t$ 内速度的变化 $\Delta v$ 由下式给出

$$\Delta v = -\frac{e}{m} E_s \Delta t = \frac{e\mu_0}{2m} r \Delta H$$

轨道绕磁场进动但不改变轨道形状, 进动的角速度为

$$\omega_L = \frac{v}{r} = \frac{\mu_0 e}{2m} H$$

运动产生的磁矩为

因而

$$M = -\frac{\mu_0}{2\pi r} \left( \frac{e\Delta v}{2\pi r} \right) (\pi r^2)$$
$$= -\frac{\mu_0^2 e^2}{4m} r^2 H$$

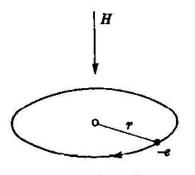


图 5.1 原子抗磁性的机理

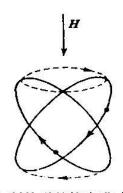


图 5.2 倾斜轨道的拉摩进动

对闭合壳层的情况下,电子分布在半径为a(m)的球表面, $r^2=x^2+y^2$ ,而z轴平行于磁场。考虑到球对称, $\overline{x^2}=\overline{y^2}=\overline{z^2}=a^2/3$ ,因而

$$\overline{\mathbf{r}^2} = \overline{\mathbf{x}^2} + \overline{\mathbf{y}^2} = (2/3)a^2$$

$$\mathbf{M} = -\frac{\mu_0^2 e^2}{6m} a^2 H$$

单位体积里含有*N*个原子,每个原子有*Z*个轨道电子时,磁化率为:

$$\chi = -\frac{N\mu_0^2 e^2 Z}{6m} \overline{a^2}$$

 $a^2$ 是对所有轨道电子运动半径 $a^2$ 的平均。

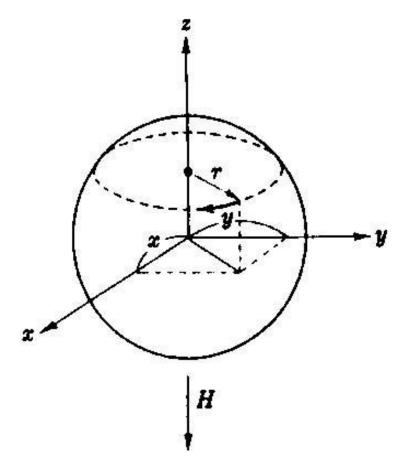


图 5.3 球形分布的电子的抗磁性

## 三. 理论结果分析

- 1.  $\chi_d < 0$  所有物质都具有抗磁效应,数量级是符合的。
- **2.**  $\chi_d$  表达式中不含磁场 H 和温度 T ,如果  $r_l^2$  与它们也无关,则抗磁磁化率与温度和磁场也无关, $\chi_d$ 是一个常数。
- 3.  $\chi_{d}$ 和核外电子数成正比,和原子半径  $r_{i}^{2}$  成正比,定性地和实验结果是一致的,(见下页图)
- 4. 计算一个自由原子的抗磁磁化率,归结为计算原子中电子轨道半径数值,但这是经典理论不能完成的,量子力学也只能精确计算氢原子等少数物质。已有一些计算结果,见姜书p26表1-4中数据。经典公式利用量子力学结果也可以称之为半经典理论。

更严格的量子力学推导见 2.3节

- **5.** 经典公式并使用  $\overline{r}^2 \approx 10^{-20}$  m 数值,可以给出抗磁 磁化率与温度无关的结论以及数量级上的符合。对于稀有气体原子及具有满壳层电子壳层的离子,计算是适用的。但经典公式不适合于计算抗磁性气体分子,因为要考虑到离子间相互作用的影响,只能利用量子力学才能给出严格的数值。
- 6. Langevin给出的公式只是粗略地表述了离子实对抗磁性的贡献,金属中传导电子也存在着抗磁性,且与温度和磁场有关,因此金属抗磁性不能单用上述理论解释。

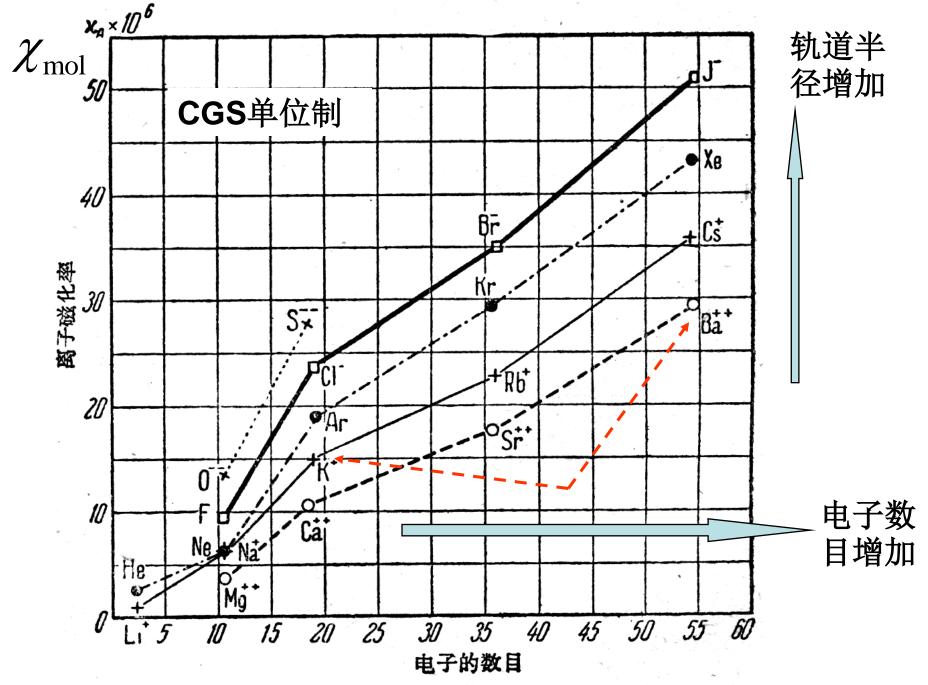


图 24 结构相似的离子的抗磁磁化率与原子壳中电子数 (n) 的关系

文献中磁化率数据使用混乱,可从下面几个来自不同 文献的表中看出,我们要学会识别。

表 5.1 各种材料在室温下的相对抗磁磁化率

材料	$\overline{\chi}(=4\pi\chi \text{ cgs})$	参考文献
Cu	$-9.7 \times 10^{-6}$	4
Ag	-25	4
Au	-35	4
Pb	-16	50
C(石墨)	-14	
$Al_2O_3$	-18	5
H <sub>2</sub> O	-9.05	5
SiO <sub>2</sub> (石英)	-16.4	5
苯	-7.68	5
乙醇	-7.23	5

(该表应是SI 单位下的体积磁化率。)

一些抗磁性金属在20℃时的**克分子磁化率**(CGS单位), 该表见冯索夫斯基《现代磁学》(1953) p74。这是一部早 期的权威性著作,可以作为标准数据。

表 Ⅲ 抗磁性金属在 20℃ 时的原子磁化率

and the second of the second of the second of			
金 属	$x_A (10^{-6})$	金 属	$x_{A}(10^{-6})$
銅	- 5.4	銦	-12.36
銀	-21.56	鉈[2]	-49.05
金	-29.59	鍺	- 8.9
鈹	- 9.02	鉛	-24.86
鋅	-10.26	神	- 5.5
鍢	-19.6	銻	- 107
汞	-33.8	鉍	-265
砌	- 6.7	硒	-26.5
鎵	-16.8	碲	-40.8

黄昆书p393数据: 指明是摩尔磁化率, CGS单位制

	离子 $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$	金属 $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$
Cu	$-18.0 \times 10^{-6}$	$-5.4 \times 10^{-6}$
Ag	$-31.0 \times 10^{-6}$	$-21.25 \times 10^{-6}$
Au	$-45.8 \times 10^{-6}$	$-29.51 \times 10^{-6}$

一些电磁学书中所引数据,未注明单位,从数值上 推断应该是SI单位制下单位质量磁化率。——0.108×10<sup>-5</sup>

顺磁质	×m(18℃)	抗磁质	x <sub>m</sub> (18℃) (cm³/g!
锰	12.4×10 <sup>-5</sup>	铋	$-1.70 \times 10^{-3}$ (cm /g: $m^{3}/kg$ ?)
铬	4.5×10 <sup>-5</sup>	铜	$-0.108 \times 10^{-8}$
铝	$0.82 \times 10^{-5}$	银	$-0.25 \times 10^{-5}$
空气(1atm,20℃)	$30.36 \times 10^{-5}$	氢(1atm.20℃)	$-2.47\times10^{-3}$

Omar 《固体物理导论》所引数据: 应是SI单位制下的体积磁化率数值。

顺磁物质	$\chi(10^{-5})$	抗磁物质	$\chi(10^{-5})$
Al	+2.2	Cu	-1.0
Mn	+98	Au	-3.6
W	+36	Hg	-3.2

Ashcroft: Solid State Physics p649所引数据,姜书p26表数据同此表

Table 31.1 **1976** 

MOLAR SUSCEPTIBILITIES OF NOBLE GAS ATOMS AND ALKALI

HALIDE IONS<sup>a</sup> (CGS)

ELEMENT SUSCEPTIBILITY	ELEMENT SUSCEPTIBILITY	ELEMENT SUSCEPTIBILITY	
	He -1.9	Li <sup>+</sup> -0.7	
$F^ -9.4$	Ne $-7.2$	$Na^{+}$ -6.1	
$C1^{-}$ -24.2	A - 19.4	$K^{+}$ -14.6	
$Br^{-} - 34.5$	Kr -28	$Rb^{+}$ -22.0	
$I^{-}$ -50.6	Xe -43	$Cs^+ - 35.1$	

In units of  $10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/mole Ions in each row have the same electronic configuration. Source: R. Kubo and T. Nagamiya, eds., Solid State Physics, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 439.

### 习题 2.1 上述文献中,金属Cu的抗磁磁化率有 4 种不同数据:

$$\chi = -1.08 \times 10^{-6} (SI)$$
   
 $\chi = -5.4 \times 10^{-6} (cm^3 \cdot mol^{-1})$  这是一个可靠的原始数据   
 $\chi = -9.7 \times 10^{-6} (= 4\pi\chi \ cgs)$    
 $\chi = 1.0 \times 10^{-5}$ 

试分析出它们所指磁化率的具体意义及单位。  $\chi,\chi_m,\chi_{mol}$ 

## **附录:磁化率的单位:** 体积磁化率无量纲,无单位

SI: 
$$\chi = \frac{M(\mathbf{A} \cdot \mathbf{m}^{-1})}{H(\mathbf{A} \cdot \mathbf{m}^{-1})}$$

CGS: 
$$\chi = \frac{M(Gs)}{H(Oe)}$$

$$\chi_{\rm m}$$
 (m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>) ?

 $\chi_{\text{mol}}$  (m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>) ?

CGS 单位值直接乘以 4π给出SI 单位值。

(不换质量,体积单位)

$$\chi_m(g^{-1} \cdot cm^3) = \frac{\chi}{\rho(g \cdot cm^{-3})}$$
$$\chi_{mol}(cm^3 \cdot mol^{-1})$$
$$= A(g \cdot mol^{-1})\chi_m(g^{-1} \cdot cm^3)$$

小结:正常抗磁性是指最早发现的磁化率不随温度和物质状态改变而变化的微小抗磁性(这一规律也称居里抗磁性定律),正如上述分析,它是离子实中电子的轨道角动量/磁矩在外磁场中感应产生的。因而是所有物质都具有的,2.4 节还将介绍传导电子的抗磁性。

**重要提示**:掌握离子实抗磁性磁化率计算的重要性还在于,因为它是所有物质都具有的,当物质存在其它磁性时,离子实的抗磁性或被掩盖,或被增强,因此必须扣除掉离子实的抗磁性成分后才能分析出其它磁性的性质和数值。

### (见姜书1.9节)

- 2.2 正常顺磁性的半经典解释
- 一. 朗之万经典顺磁性理论: Langevin 1905
- 1. 物理图像:

假定顺磁性物质的原子或离子具有一定的 <mark>固有磁矩</mark>,因为当时尚不知道原子磁矩的计算 以及空间量子化现象。

 $\mu_a\neq 0$ 

在顺磁性物质中,这些固有磁矩之间没有 明显的相互作用,因而在没有外磁场时,由于 **热运动**的作用,原子磁矩**无规混乱取向**。

H=0 M=0

当有**外磁场**作用时,原子磁矩有沿磁场方向**取向的趋势**,从而呈现出正的磁化率。

 $H\neq 0$   $M\neq 0$ 

$$E_H = -\mu_0 \mu_J H \cos \theta$$

外磁场能和热运动能的共同作用下,确定稳定态。

# 2. 理论推导

设顺磁体单位体积内有 N个原子,每个原子磁矩为 μ<sub>a</sub>,没有磁场时磁矩方向均 匀的分布在球面上,总磁矩 为零。

在磁场作用下,按照经 典理论,在磁场能量

$$E_H = -\mu_0 \mu_a H \cos \theta$$

的取向作用和热运动的无规取向共同作用下,磁矩在磁取向共同作用下,磁矩在磁场中的分布应服从 Boltzman统计规律,轻微地朝 H 集中,使  $M\neq 0$ 。

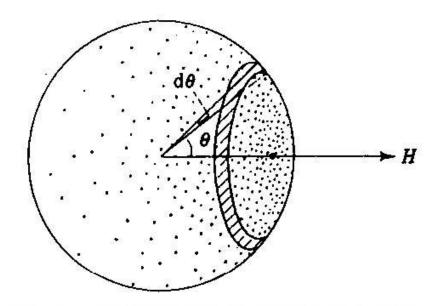


图 5.8 顺磁性物质自旋在磁场中的角分布

$$\exp\left(-\frac{E_H}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu_0 \mu_a H \cos \theta}{k_B T}\right)$$

**θ**表示磁场和原子磁矩之间的夹角

设原子磁矩取向和外磁场的极角 $\theta$ ,方位角 $\varphi$ 

则N个磁矩系统的状态和为:

$$Z = \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu_0 \mu_a H \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta \right]^N$$

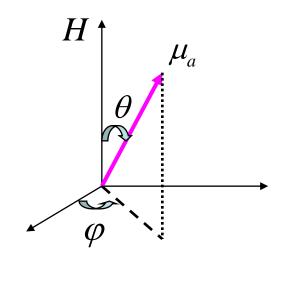
$$\Rightarrow : \quad \alpha = \frac{\mu_0 \mu_a H}{k_B T}, \quad x = \cos \theta, \quad dx = -\sin \theta d\theta$$

$$Z = \left[ \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_{+1}^{-1} -e^{\alpha x} \mathrm{d}x \right]^N$$

$$= \left[2\pi \cdot \left(-\frac{e^{\alpha x}}{\alpha}\right)_{+1}^{-1}\right]^{N} = \left[\frac{4\pi}{\alpha} \cdot \frac{e^{\alpha} - e^{-\alpha}}{2}\right]^{N}$$

$$= \left[ \frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha \right]^{N}$$

双曲函数:  $\sinh x = \frac{e^x - e^x}{2}$ 



$$:: G = -k_B T \ln Z$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{TV} = -\mu_0 M$$

$$Z = \left[\frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha\right]^N$$

$$\therefore M = \frac{k_B T}{\mu_0} \frac{\partial \ln Z}{\partial H}$$

$$M = \frac{B}{\mu_0} \frac{\partial H}{\partial H}$$

$$= N \frac{k_B T}{\mu_0} \frac{1}{\mu_0} \frac{\left[ \frac{\mu_0 \mu_a}{k_B T} \sinh \alpha + \frac{1}{\alpha} \cosh \alpha \cdot \frac{\mu_0 \mu_a}{k_B T} \right]}{\frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha}$$

$$M = N\mu_a \left[ \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right]$$

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

### 给出了磁化曲线的表达式:

$$M = N\mu_a \left[ \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right] = N\mu_a L(\alpha)$$

L(α)为Langevin 函数

#### 结果分析: 弱场中, $k_{\rm B}T >> \mu_a\mu_0H$ , $\alpha << 1$

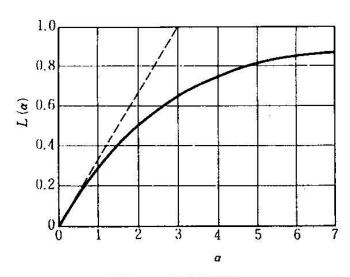
$$\therefore e^{\pm \alpha} = 1 \pm \alpha + \frac{\alpha^2}{2!} \pm \frac{\alpha^3}{3!} + \bullet \bullet \bullet$$

$$\coth \alpha = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} \approx \frac{2\left[1 + \frac{\alpha^2}{2!} + \cdots\right]}{2\left[\alpha + \frac{\alpha^3}{3!} + \cdots\right]}$$

$$= \frac{1 + \frac{\alpha^{2}}{2}}{\alpha \left[1 + \frac{\alpha^{2}}{6}\right]} \approx \frac{1}{\alpha} \left(1 + \frac{\alpha^{2}}{2}\right) \left[1 - \frac{\alpha^{2}}{6}\right]$$
$$\approx \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3}$$
$$\therefore L(\alpha) \doteq \frac{\alpha}{3}$$

$$\approx \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} \qquad \therefore L(\alpha) \doteq \frac{\alpha}{3}$$

## (展开式只取平方项)



朗之万函数 图 5.9

### 利用公式:

$$\frac{1}{1+\alpha} = 1 - \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 + \bullet \bullet \bullet$$

$$M = N\mu_a \frac{1}{3} \frac{\mu_0 \mu_a H}{k_B T} = \frac{C}{T} H$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}$$
,  $C = \frac{\mu_0 N \mu_a^2}{3k_B}$  给出了实验规律-居里定律的理论解释。

强磁场,极低温时, $k_{\rm B}T << \mu_a \mu_0 H$ ,  $\alpha >> 1$ 

$$L(\alpha) = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} \approx 1$$

$$M = N\mu_a$$
 饱和磁化,全部原子磁矩平行于磁场方向。

1905年对原子磁矩的认识还是很初步的,量子力学出现 后,才正确地给出原子磁矩表达式,且认识到其空间取向是 量子化的:

$$\mu_a = \mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad \mu_J^z$$
? 究竟哪个啊?

## 3. 结果讨论

- ✓ 解释了正常顺磁性<sub>χp</sub>>0的实验结果,并从理论上 推出了居里定律,给出了居里常数的表达式。
- $\checkmark$  从  $\frac{1}{\chi}^{-T}$  实验曲线可以确定出居里常数数值,从而 发展了通过磁化率测量确定原子磁矩的方法。
- ✓ Langevin 开创了从微观出发,用经典统计方法研究物质 磁性的道路,物理思想清晰,结果明确。
- ✓ 原子有磁矩是量子力学的结论,量子力学确定原子 磁矩在空间是量子化的,在磁场方向只能取不连续 值:  $\mu_J|_{_z} = g_J m_J \mu_B$   $(m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm J)$

所以不能用连续积分求和,上述推导必须修正。

# 二. 朗之万模型的修正

$$E_H = -\mu_0 m_J g_J \mu_B H$$

$$M = \frac{k_B T}{\mu_0} \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z)$$

$$Z = \left[\sum_{m_J = -J}^{+J} \exp\left(\frac{\mu_0 g_J m_J \mu_B H}{k_B T}\right)\right]^N$$

$$= \frac{k_B T}{\mu_0} N \frac{\sum_{m_J=-J}^{+J} \frac{\mu_0 m_J g_J \mu_B}{k_B T} \exp\left(\frac{\mu_0 m_J g_J \mu_B H}{k_B T}\right)}{\sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(\frac{\mu_0 m_J g_J \mu_B H}{k_B T}\right)}$$

$$\mathbf{M} = Ng_J J \mu_B B_J(\alpha)$$

## 这是更加准确的磁化曲线表达式

$$B_{J}(\alpha) = \frac{\sum_{m_{J}=-J}^{+J} \frac{m_{J}}{J} \exp\left(\frac{m_{J}}{J}\alpha\right)}{\sum_{m_{J}=-J}^{+J} \exp\left(\frac{m_{J}}{J}\alpha\right)}$$

$$\alpha = \frac{\mu_0 g_J J \mu_B}{k_B T} H$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha} \left[ \ln \sum_{m_J = -J}^{+J} \exp\left(\frac{m_J}{J}\alpha\right) \right]$$

该函数称作广义朗之万函数,又称布里渊函数

利用等比级数求和公式,求出 2J+1 项之和,可以证明:

$$B_{J}(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J}$$

该证明作为习题 2.2

结果分析: 弱场中, $k_BT>>\mu_0g_JJ\mu_BH$ ,  $\alpha<<1$ 

$$\coth \alpha \doteq \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^2}{45} + \bullet \bullet \bullet$$

只取头 2 项,对  $B_J(\alpha)$  做简化,可以给出:

$$B_J(\alpha) \approx \frac{J+1}{3J}\alpha$$

$$M = Ng_{J}J\mu_{B} \cdot \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{\mu_{0}g_{J}J\mu_{B}H}{k_{B}T}$$

$$= N\mu_{0}g_{J}^{2}J(J+1)\mu_{B}^{2}\frac{H}{3k_{B}T} = \frac{N\mu_{0}\mu_{J}^{2}}{3k_{B}T}H$$
其中:  $\mu_{J} = g_{J}\sqrt{J(J+1)}\mu_{B}$ 

于是: 
$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}$$
,  $C = \frac{\mu_0 N \mu_J^2}{3k_B}$  和Langevin经典结果 形式上是相同的

实际上, α<<1 的条件很容易满足,常温和一般磁场值 下均可满足,所以给出的结论可以用于解释顺磁磁化率的 测量结果。例如:  $\mu_0 H=1 \text{ T}$ , $\mu_B B \sim 10^{-23} \text{ J} \sim 10^{-4} \text{ eV}$ 

室温下,热能:  $k_{\rm B}T\sim10^{-21}\,{\rm J}\sim10^{-2}\,{\rm eV}$  远大于前者。

强磁场,极低温时, $k_{\rm B}T << \mu_0 g_{\rm J} J \mu_{\rm B} H$ ,  $\alpha >> 1$ 

$$coth \alpha \approx 1$$

$$B_J(\alpha) \approx 1$$

$$M_{S} = Ng_{J}J\mu_{B} = N\mu_{J}|_{z \max}$$
$$= M_{z}|_{\max} \neq N\mu_{J}$$

磁化饱和意味着所有原子磁矩都处于取向能量最低的状态,公式中 $g_J J \mu_B$ 是原子磁矩 $\mu_J$ 在磁场方向的最大投影,所以饱和磁矩并不等于原子的固有磁矩,这是量子效应的结果,当  $J \rightarrow \infty$ 时,才过渡到经典情形。

$$\frac{M_s}{N\mu_J} = \sqrt{\frac{J}{J+1}}$$

# 结果讨论和评述

✔ 修正虽然对弱场下的磁化率给出了相同的结论,但实质上有了很大变动,不仅求和代替了积分,统计平均更合理,而且原子磁矩明确使用了量子力学结果:  $\mu_{J} = g_{J} \sqrt{J(J+1)} \mu_{R}$ 

### 使得测量值可以直接和量子力学的计算结果相比较。

- ✓ 根据磁化曲线公式对三种顺磁离子晶体画出的每离子平均磁矩与 *H/T* 的依赖关系,与实验值符合很好。
- ✓ 对饱和磁矩值给出了正确的解释。
- ✓ 正常顺磁性是指其磁化率符合居里定律,它是离子实产生的原子磁矩在外磁场中的取向效应。2.3,2.4节中还将介绍其它顺磁效应。

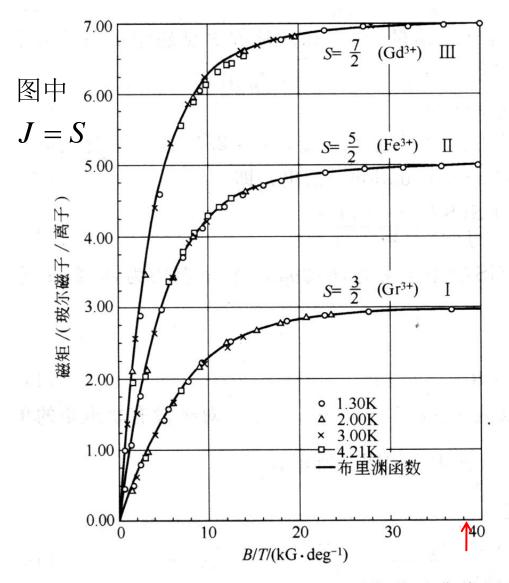


图 4 球形样品的磁矩对 B/T 的关系曲线图。 (I) 钾铬矾,(II) 铁铵矾,(III) 八水合硫酸钆。在 1.3K 和约 50000G (5T) 之下,磁化饱和的程度已经 超过 99.5%。引自 W. E. Henry。

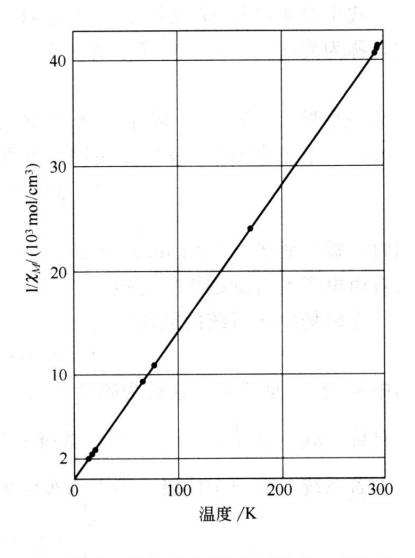


图 5 钆盐 Gd(C<sub>2</sub> H<sub>3</sub> SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 的 1/χ~ T 函数关系图。直线是居里定 律,引自 L. C. Jackson and H. Kamerlingh Onnes。

# 三. 离子磁矩测定值与实验结果的比较

表 1 三价镧系离子的有效磁子数 p (接近室温)

		·		
离 子	组态	基态	$p(计算) = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$	p(实验)近似结果
Ce <sup>3+</sup>	$4f^15s^2p^6$	$^{2}F_{5/2}$	2. 54	2. 4
Pr <sup>3+</sup>	$4f^25s^2p^6$	<sup>3</sup> H₄	3. 58	3.5
Nd <sup>3+</sup>	$4 f^3 5 s^2 p^6$	$^4\mathrm{I}_{9/2}$	3. 62	3. 5
Pm <sup>3+</sup>	$4 f^4 5 s^2 p^6$	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	2. 68	
Sm <sup>3+</sup>	$4 f^5 5 s^2 p^6$	$^{6} mH_{5/2}$	0. 84	1.5
_Eu <sup>3+</sup>	$4f^6_{}5s^2p^6$	$_{-}$ $_{-}$ $_{7}$ $_{F_{0}}$	0	3.4
Gd³+	$4\mathbf{f}^75\mathbf{s}^2\mathbf{p}^6$	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7.94	8. 0
Tb <sup>3+</sup>	$4f^85s^2p^6$	$^{7}F_{6}$	9. 72	y (* <b>9</b> ), <b>5</b> (* ), jin (*)
Dy <sup>3+</sup>	$4f^95s^2p^6$	$^{6}\mathrm{H}_{15/2}$	10.63	10. 6
Ho <sup>3+</sup>	$4f^{10}5s^2p^6$	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	10.60	10. 4
Er <sup>3+</sup>	$4f^{11}5s^2p^6$	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9. 59	9. 5
Tm <sup>3+</sup>	$4f^{12}5s^2p^6$	$^3H_6$	7.57	7.3
Yb³+	$4f^{13}5s^2p^6$	$^{2}\mathrm{F}_{7/2}$	4.54	4.5

取自Kittel: 固体物理导论 8版p212 (2005)

# 稀土元素的电子组态: $4f^{1-14}5s^25p^6(5d^1)6s^2$

提供离子磁矩的 4 f 电子,被外面封闭的 5s 5p层电子所屏蔽,少受近邻离子的晶场作用,其磁矩基本符合洪德法则规定。

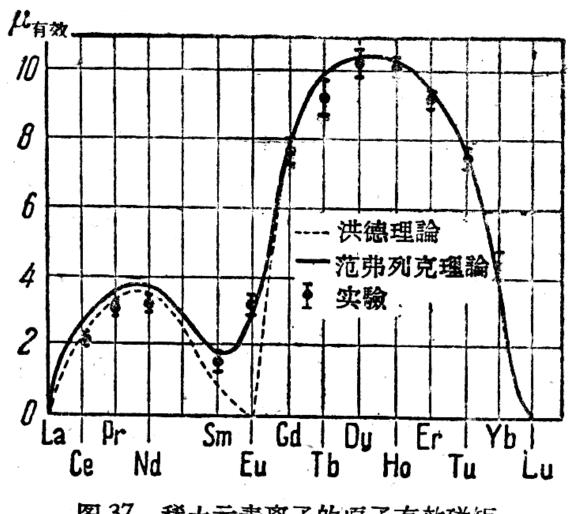


图 37 稀土元素离子的原子有效磁矩

铁族元素的电子分布为:  $3d^{1-10}4s^2$ , 铁族元素离子丢掉4s电子后,提供磁矩的3d电子是外层电子,极易受到近邻离子的晶场作用,会发生**轨道冻结**现象。

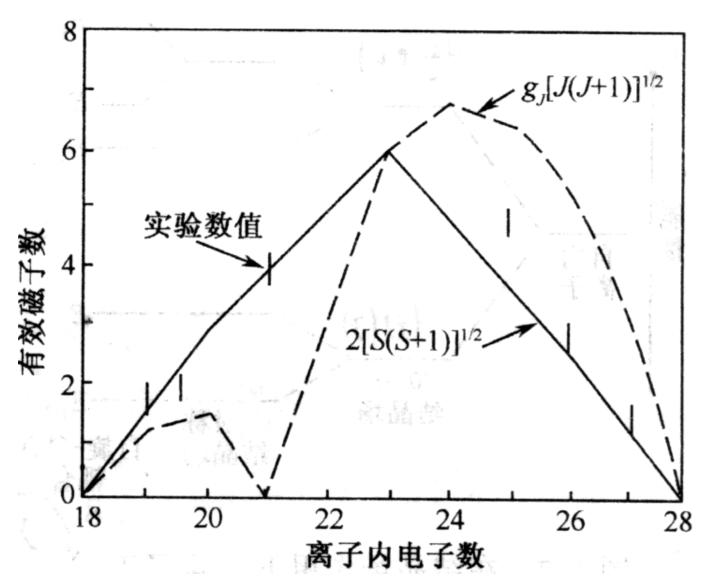


表 2 铁族离子的有效磁子数

离 子	组态	基态	$p($ 计算 $) = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$	$p($ 计算 $)=2[S(S+1)]^{\frac{1}{2}}$	p(实验) <sup>①</sup>
$Ti^{3+}$ , $V^{4+}$	$3d^1$	$^{2}\mathrm{D}_{3/2}$	1.55	1. 73	1.8
$V_{3+}$	$3d^2$	$^3$ $F_2$	1.63	2. 83	2.8
$Cr^{3+}, V^{2+}$	$3d^3$	${}^{4}\mathrm{F}_{3/2}$	0.77	3. 87	3.8
$Mn^{3+}$ , $Cr^{2+}$	$3d^4$	$^5\mathrm{D_0}$	0	4.90	5.4
$Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$	3d <sup>5</sup>	$^{6}S_{5/2}$	5.92	5.92	5.9
Fe <sup>2+</sup>	$3d^6$	$^5\mathrm{D_4}$	6.70	4.90	5.4
$Co^{2+}$	$3d^7$	$^{4}\mathrm{F}_{9/2}$	6.63	3. 87	4.8
$Ni^{2+}$	3d <sup>8</sup>	$^3$ $F_4$	5. 59	2.83	3. 2
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	$^{2}\mathrm{D}_{5/2}$	<b>3.</b> 55	1.73	1. 9

① 表示代表性数值。

取自Kittel: 固体物理导论 8版p213 (2005)

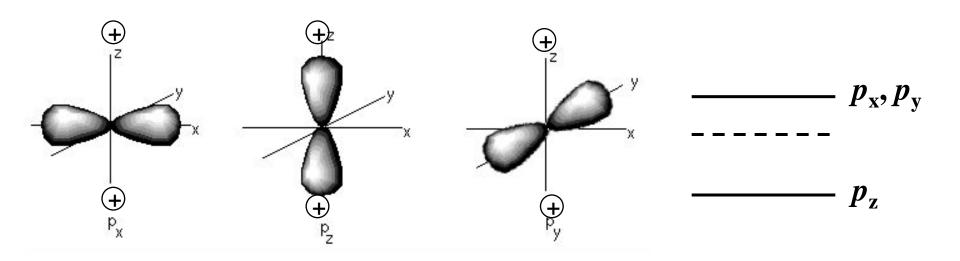
铁族元素轨道-自旋耦合被破坏,除去因为3d 层电子裸露受晶场影响较大外,还因为L-S耦合强度与电子运动的轨道半径有直接关系,4f 电子的轨道半径大,耦合强度大,3d 电子的轨道半径小,耦合强度小,所以晶体中的铁族元素离子的总磁矩被分成总自旋部分和总轨道部分受到不同影响。

Langevin 顺磁理论的成果之一是提供了实验测定固体中离子有效磁矩的方法。和洪德法则确定的自由离子磁矩理论值相比较,可以使我们对固体结构有比较深入的认识。稀土元素的离子,二者符合较好,铁族元素的离子符合程度较差,实验值更接近自旋磁矩。见姜书p34-35表

离子磁矩都是在顺磁盐中测得的,顺磁盐中的离子处于稀释的状态,相互作用较弱,比较接近统计理论把磁性原子看成是自由的假定,除去磁场外,应不受磁矩之间相互作用影响。所以铁族离子实验值与洪德法则给出的理论值之间的差异引起了重视,在发现它们更接近自旋磁矩数值后,提出了晶场效应引起轨道冻结现象。

### 四. 晶场效应和轨道角动量冻结

p轨道在**单轴**晶体场中为例

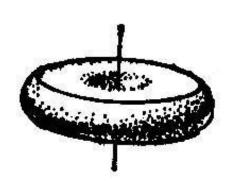


自由离子中三重简并的*p*轨道,在晶场中退简并,能级发生 劈裂。加磁场后的塞曼劈裂就可能失去作用了,轨道角动量 冻结。

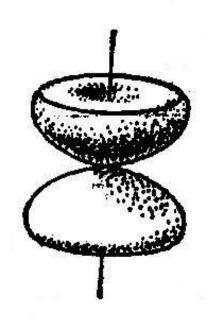
#### d轨道电子的角动量本征态

$$Y_{2\pm 2} \approx \frac{1}{2} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi} = \frac{(x+iy)^2}{r^2}$$

$$Y_{20} \approx 2\cos^2\theta \implies \sin^2\theta = \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$







Y21和Y2-4



 $Y_{20}$ 

$$Y_{2\pm 1} \approx \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi} = \frac{z(x\pm iy)}{r^2}$$

在自由原子中这五个分量能量是简并的,也可以用它们的线性组合来描述,例如常写成实波函数的如下形式:

$$d_{zx} = \frac{1}{2}(Y_{21} + iY_{2-1})$$

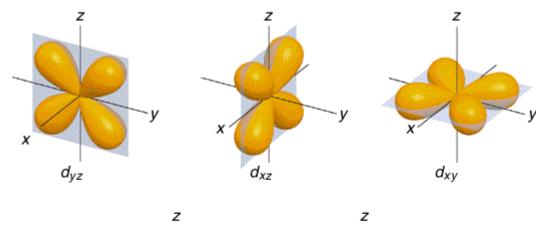
$$\approx \cos\theta \sin\theta \cos\varphi = \frac{zx}{r^2}$$

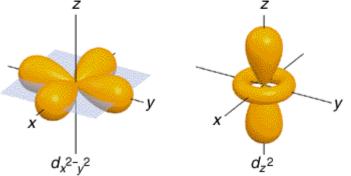
$$d_{yz} = \frac{1}{2}(Y_{21} - iY_{2-1})$$

$$\approx \cos\theta \sin\theta \sin\varphi = \frac{yz}{r^2}$$

$$d_{xy} = \frac{1}{2}(Y_{22} - iY_{2-2})$$

$$\approx \frac{1}{2}\sin^2\theta \sin 2\varphi = \frac{xy}{r^2}$$

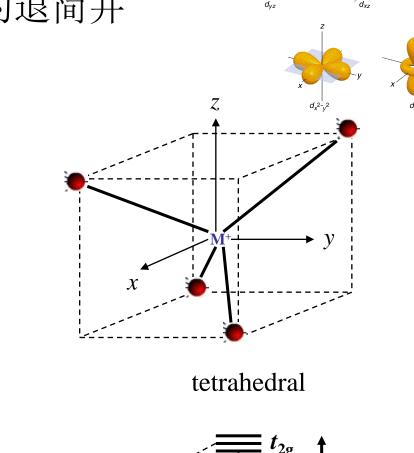


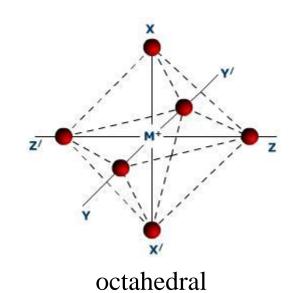


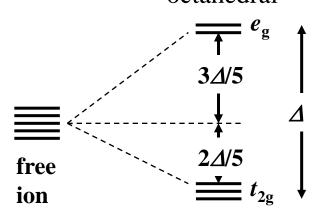
Pictures from <a href="http://itl.chem.ufl.edu/2045\_s00/matter/FG06\_023.GIF">http://itl.chem.ufl.edu/2045\_s00/matter/FG06\_023.GIF</a>

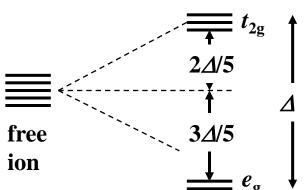
$$\begin{cases} d_{z^2} = Y_{20} \approx \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \\ d_{x^2 - y^2} = \frac{1}{2} (Y_{22} + iY_{2-2}) \approx \frac{1}{2} \sin^2 \theta \cos^2 \phi = \frac{x^2 - y^2}{r^2} \end{cases}$$

## d轨道在立方晶体场中的退简并









能级劈裂;  $< m_1 > = 0$ 

### 对磁场的响应

二重态:  $d_z^2$ 态, $L_z$ 为零,磁场对它没有影响。

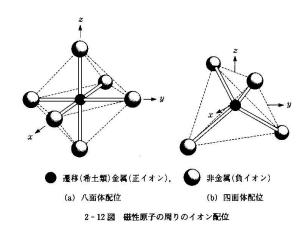
 $d_{x^2-y^2}$ 态,其 $L_{x}$ 分别是 $Y_{22}$ 和 $Y_{2-2}$ ( $m_l$ =±2)的两个态等量线性叠加,按照量子力学原理,电子将等几率地处于这两个 $m_l$ 的本征态,因而平均 $m_l$ 为零。由于这一能级在磁场中不再继续分裂,于是对磁性也没有贡献,所以如果电子仅占据这两个态,轨道角动量对磁距就没有贡献,称之为轨道角动量被完全"冻结"。

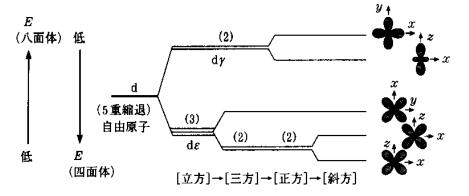
### 三重态

 $d_{xy}$ 态与 $d_{x-y}^{2}$ 2态一样,平均 $m_l$ 为零,在磁场中能量不改变。

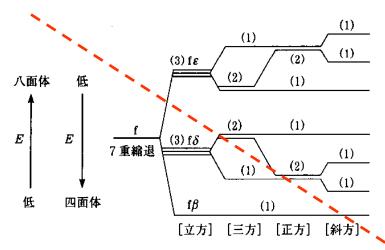
 $d_{yz}$ 和 $d_{zx}$ 两个态仍然可以从线性组合态还原为本征态  $Y_{21}$ 和 $Y_{2-1}$ 态,因此在磁场中仍将发生分裂,**如果三重态被部分电子占据而未填满**,则体系的能量仍会随磁场改变,这种角动量仍有**部分**贡献的情况称为轨道角动量部分**"冻结"**。

若晶场的对称性进一步降低,能级进一步分裂,轨道 角动量将会完全冻结。





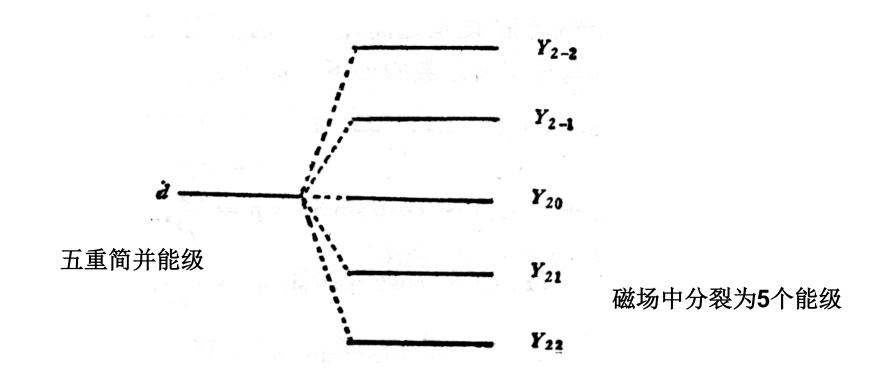
#### (a) d 軌道準位の結晶電場による分裂



(b) f 軌道準位の結晶電場による分裂

2-13 図 結晶電場による軌道準位分裂。( )内の数字は軌道の縮退度, E はエネルギー。

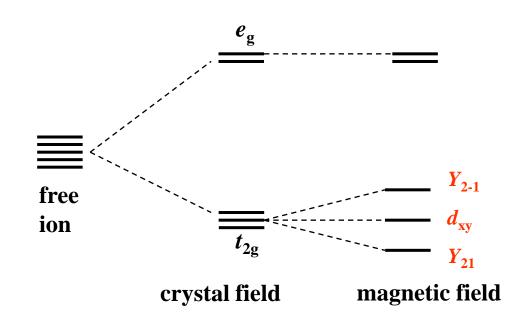
对于**自由原子**(离子),这两组波函数的描述是等价的,如果**外加一个磁场**,则由于不同的角动量分量、磁距在磁场中又有不同的能量,因此原来简并的能级将按照角动量的本征态分裂为五个不同的能级。这时如果*d*壳层中电子未填满的话,将优先选择能量低的状态,从而使体系的能量发生变化,这就是电子轨道角动量对磁距的贡献。



在晶体中的原子(离子)由于受到晶场的作用,上述情况会发生变化。

原来五重简并的d壳层,在立方晶场作用下分裂为一个二重态( $d\gamma/e_g$ )和一个三重态( $d\epsilon/t_{2g}$ )。

晶体放入磁场中,它们的表现和自由原子情形是完全 不同的:



### 轨道角动量冻结

在晶场中的3*d*过渡金属的磁性离子的原子磁矩仅等于电子自旋磁矩,而电子的轨道磁矩没有贡献。此现象称为**轨道角动量冻结**。

### 物理机制:

过渡金属的3d电子轨道暴露在外面,受晶场的控制。 晶场的值为 $10^2-10^4$ (cm<sup>-1</sup>)大于自旋-轨道耦合能 $10^2$ (cm<sup>-1</sup>).

晶场对电子轨道的作用是库仑相互作用,因而**对电子 自旋不起作用**。随着3*d*电子的轨道能级在晶场作用下劈裂, 轨道角动量消失。

#### 各种能量单位的换算\*

eV	cm <sup>-1</sup>	K	J	cal	MA/m <sup>+</sup>
1	$=0.80655 \times 10^4$	$=1.1604\times10^4$	$=1.60218\times10^{-19}$	$=3.8292\times10^{-20}$	$=1.37477 \times 10^4$
$1.23985 \times 10^{-4}$	= 1	=1.43872	$=1.98646\times10^{-23}$	$=4.7476\times10^{-24}$	=1.70450
$0.86177 \times 10^{-4}$	=0.69506	= 1	$=1.38071\times10^{-23}$	$=3.2999\times10^{-24}$	=1.18473
$0.62415 \times 10^{19}$	$=0.50341\times10^{23}$	$=0.72426\times10^{23}$	= 1	$=2.3900\times10^{-1}$	$=8.5806\times10^{22}$
$2.61151 \times 10^{19}$	$=2.10631\times10^{23}$	$=3.03040\times10^{23}$	= 4.1840	= 1	$=3.5901\times10^{23}$
7.27396×10 <sup>-5</sup>	=0.58668	= 0.84407	$=1.16542\times10^{-23}$	$=2.7854\times10^{-24}$	= 1

<sup>\*</sup>此表的数据是根据 CODATA 工作小组 1973 年的推荐。参见 CODATA Bulletin 11, 7, Table IV(1973)

 $<sup>^+</sup>$ 这列表示磁场 H 的值,当该场作用在一个玻尔磁子  $(M_{_{
m B}})$  上时,给出的相应的能量为  $M_{_{
m B}}H$  。

#### 强调几点:

- 1. 晶场效应是指**顺磁离子与近邻其它离子之间的静电相互** 作用,不是磁相互作用。
- 2. 顺磁离子和晶体场的相互作用有两个后果,其一,L和S 耦合在很大程度上被破坏,以至不能再用J来表示状态,其次,在自由离子中属于给定 L 的(2L+1)重简并的电子能级被晶场劈裂,使之对磁矩的贡献减小。
- 3. 由于顺磁共振技术的发展,对于晶体场中磁性离子的状态研究有了深入的发展,并且在此基础上开发了利用顺磁晶体的微波量子放大器。

### 小结

- 1)发生轨道冻结的条件是:晶场大于自旋-轨道耦合, № 1〉λ。
- 2) 晶场降低了体系的对称性,致使能级发生分裂,如果分裂的能级不再是 $m_l$ 的本征态,因而在磁场下不会进一步分裂(塞曼分裂),造成轨道角动量的冻结
- 3)  $m_l$ 不为零的本征态总是成对的出现,因此,在单态中轨道角动量对磁性不可能有贡献。
- 4) 晶场影响的是电子波函数的空间分布,对电子自旋没有影响。因此晶场作用下不存在自旋角动量的冻结问题。

见戴道生书p73, 宛书p76

#### 习题二

2.1 上述文献中,金属Cu的抗磁磁化率有 4 种不同数据:

$$\chi = -1.08 \times 10^{-6} (SI)$$
 
$$\chi = -5.4 \times 10^{-6} (cm^3 \cdot mol^{-1})$$
 这是一个可靠的原始数据 
$$\chi = -9.7 \times 10^{-6} (= 4\pi\chi \ cgs)$$
 
$$\chi = 1.0 \times 10^{-5}$$

试分析出它们所指磁化率的具体意义及单位。  $\chi,\chi_m,\chi_{mol}$ 

2.2 按照电子轨道角动量和自旋角动量在外磁场中的取向应该是量子化的观点,重新处理 Langevin 经典模型,给出顺磁磁化率的正确表达式。

等比级数求和公式:

$$a_n = aq^{n-1}, s_n = \frac{a(1-q^n)}{1-q}$$

#### 2.2 补充内容: 晶场及其相关问题 (摘自物理所讲义)

晶场中电子受诸多相互作用的影响, 总哈密顿量:

$$H = H_{\text{w}} + H_{\lambda} + H_{\text{v}} + H_{\text{s}} + H_{\text{h}}$$

其中:

 $H_{\mathbf{w}}$ :原子核对电子的库仑相互作用,形成电子能级。

 $H_{\lambda}$ : 自旋-轨道相互作用能。

 $H_{\mathbf{v}}$ : 晶场对原子中电子的作用。

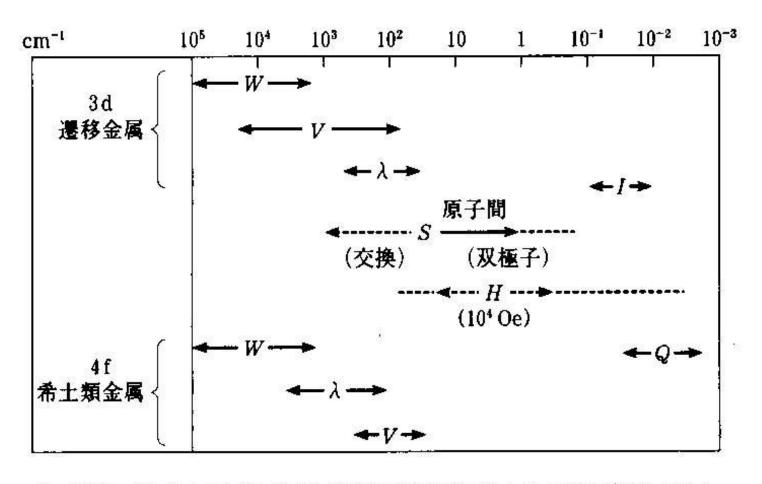
 $H_{s}$ :与周边原子间的磁相互作用

(交换相互作用和磁偶极相互作用)。

 $H_h$ : 外部磁场对电子的作用(塞曼能)。

在不同材料里它们的相对大小是不同的。

### 过渡族和稀土族金属中的情况



2-9図 3d および4f 電子ならびに原子核にはたらく相互作用エネルギー(1 cm<sup>-1</sup> = 1.44 K)

#### 1. 弱晶体场:

 $W>\lambda>V$ ,这和自由原子情况近似,Hund法则仍适用,含4f电子的稀土离子化合物属于这种情况。

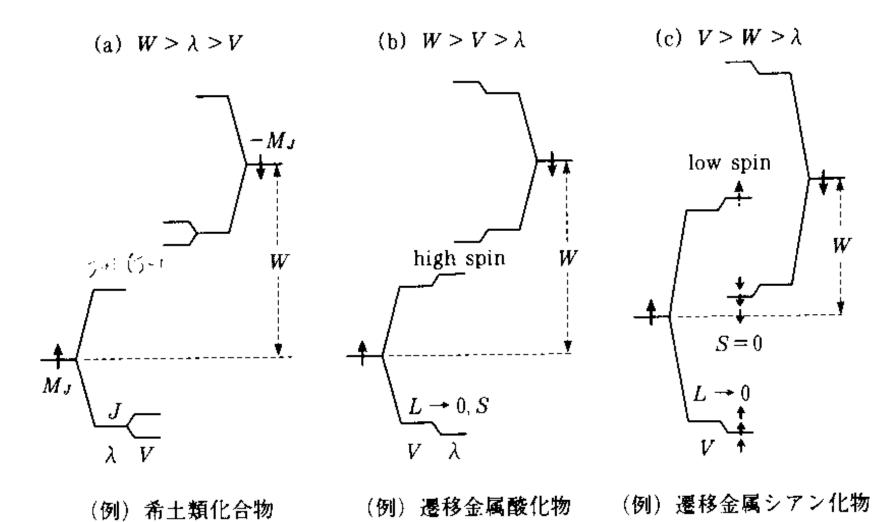
#### 2. 中等强度晶场:

W>V>λ,这种情形虽依然满足Hund法则,但晶场首先对轨道产生影响,使能级分裂,造成轨道角动量"冻结"或部分"冻结"。含3d 电子组态的离子属于此种情形。这种电子填充以相同方向自旋从低能级起,直到半满,再以相反的自旋从最低能级填起的情况称高自旋态。

#### 3. 强晶体场:

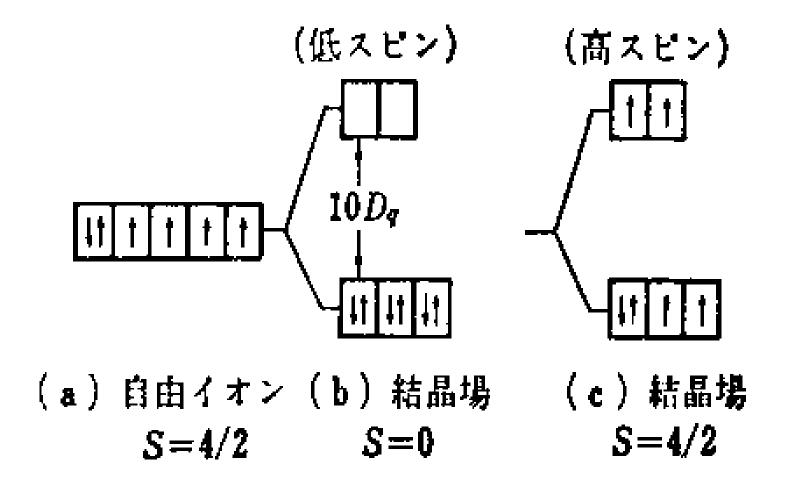
 $V > W > \lambda$ ,发生在共价键晶体和含4d,5d,6d等过渡族元素的化合物中,晶场使电子轨道分裂,分裂能隙超过了电子间的库仑作用,这时Hund法则已不成立,电子将首先以相反的自旋填充到最低能级后再填充到较高的能级。这种低能级被占满,高能级空出的状态称低自旋态。

ヘモグロビン



2-10図 W, V, Aの大きさと磁気準位

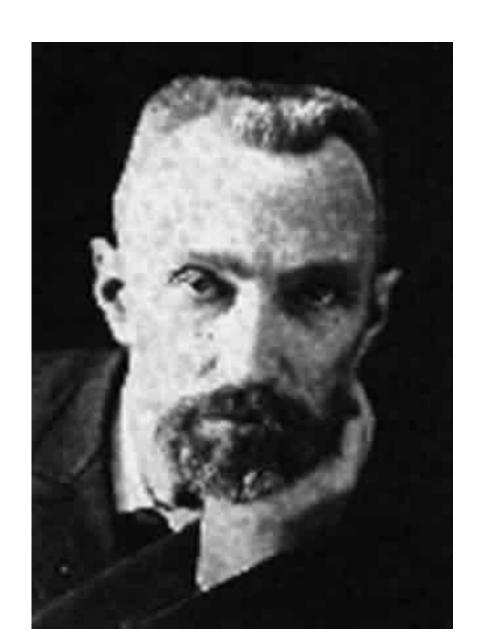
### 高自旋态与低自旋态



 $Co^{3+}$ 在立方晶场中, $3d^6$ 

図 2.10-11

## 皮埃尔•居里



皮埃尔·居里(Pierre Curie)(1859—1906)是法国著名的 物理学家、"居里定律"的发现者,1859年5月15日出生于 法国巴黎, 他是医生尤金, 居里博士的次子。他从小聪明伶 俐,喜欢独立思考,又富于想象力,天资出众,爱好自然, 1875年, 年仅16岁的皮埃尔到了索邦, 当时他的哥哥雅 克·保罗·居里(Jacques Paul Curie)是那里的一所医药学校的 化学助教,皮埃尔就在该校帮助他哥哥整理物理讲义。1877 年,年仅18岁的皮埃尔就得到了硕士学位,1878年被任命 为巴黎大学理学院物理实验室的助教,四年后又被任命为巴 黎市立理化学校的实验室主任。他在该校任教时间长达22年, 而任教12年之后,他便获得了博士学位。1900年,皮埃尔 被任命为巴黎大学理学院教授,1904年该院又为他设立了讲 座。1903年,居里夫妇与放射性的发现者贝克勒耳共同获得 了诺贝尔物理学奖。

1906年4月19日不幸在街上被马车撞倒受伤后致死

#### 科学成就(部分):

#### 2. 对晶体结构与物质磁性的研究成果

1883年起,皮埃尔-居里对晶体结构和物体的磁性进行 了独立的、卓有成效的研究,从而开始了他生涯中的第二个 阶段。1885年,他在巴黎市立理化学校担任物理教师时,对 物体在不同温度下的磁性物质作了研究并取得成果,这一课 题的长篇论文使他得到了博士学位。在其研究磁性的博士论 文工作中, P. 居里设计制造了一台十分精密的扭秤, 现称 为居里-谢诺佛秤。1895年他发现了顺磁体的磁化率正比于 其绝对温度,即居里定律。为了纪念他在磁性方面研究的成 就,后人将铁磁性转变为顺磁性的温度称为居里温度或居里 点

-----选自百度网

# 保罗•朗之万



### 附录: 朗之万 (1872~1946) Langevin, Paul

法国物理学家。1872年1月23日生于巴黎,1946年12月19 日卒于同地。1888年和1893年先后考入巴黎物理和化学高等学 院及高等师范学院,1897年毕业后,到英国剑桥大学卡文迪什 实验室进修一年。1909年任法兰西学院教授,1934年当选为法 兰西科学院院士,1930年和1933年曾两度当选为索尔维物理学 会议主席。朗之万以对次级X射线、气体中离子的性质、气体分 子动理论、磁性理论以及相对论方面的工作著称。1905年提出 关于磁性的理论, 用基元磁体的概念对物质的顺磁性及抗磁性 作了经典的说明。1908年发展了布朗运动的涨落理论。在第一 次世界大战期间,为了探测潜艇,利用石英的压电振动获得了 水中的超声波。他坚决反对法西斯,反对侵略,在第二次世界 大战期间,曾被德国占领军逮捕入狱,和法西斯进行了严正的 斗争。中国九一八事变后,他进行了各种声援中国的活动,并 批评了国际联盟对日本侵略者的纵容。

-----选自百度网