

磁性起源

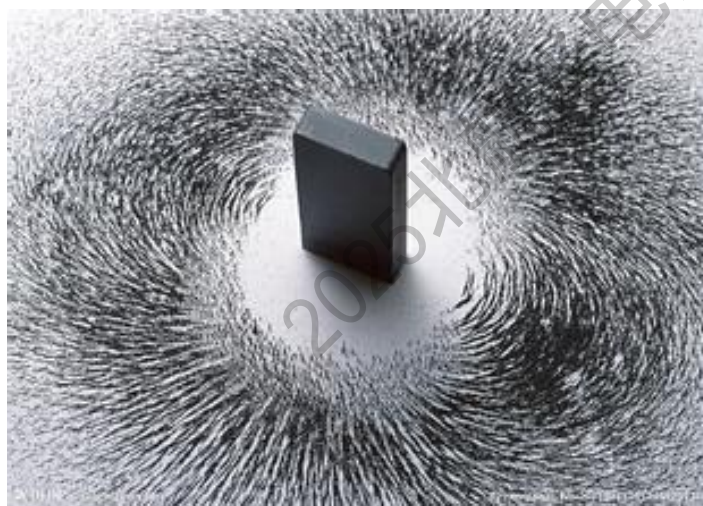
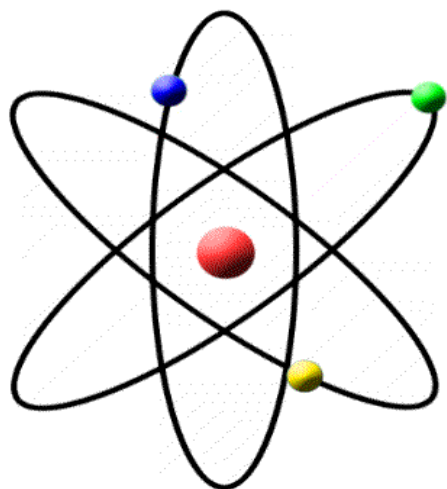
2025北航光电材料课程用。

关于物质磁性起源：

- (1) 分子电流学说；
- (2) 磁偶极矩学说；
- (3) 现代科学认为物质磁性来源于组成物质中原子的磁性。

原子的磁性：

- (1) 电子轨道磁矩
- (2) 电子自旋磁矩
- (3) 原子核核磁矩



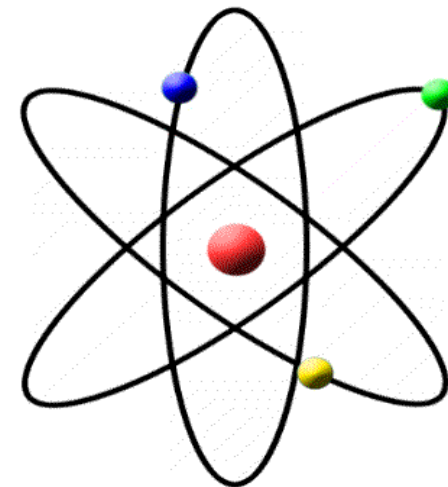
电子

原子

单质

物质

核外电子结构用四个量子数表征



主量子数 n , main quantum number

决定**电子轨道大小**, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

角量子数 l , angular quantum number

决定**电子轨道形状**, $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$;

磁量子数 m_l , magnetic quantum number

决定**电子轨道方向**, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

自旋磁量子数 m_s , spin magnetic quantum number

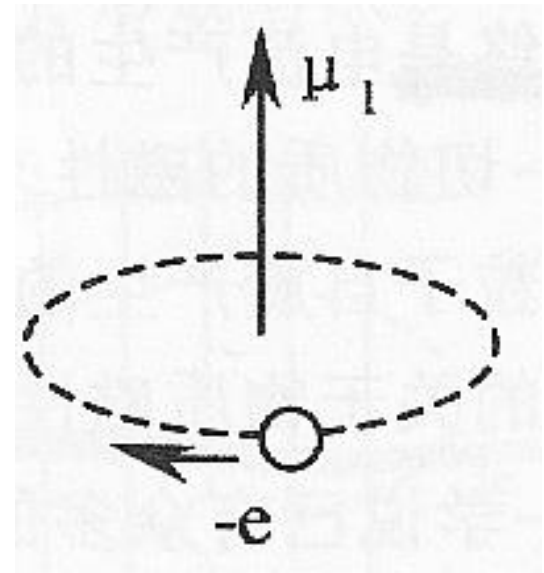
决定**电子自旋方向**, $m_s = \pm 1/2$

电子轨道运动产生的轨道磁矩(Orbital magnetic moment)

从经典电子论的观点看：一个绕原子核运动的电子，相当于一个环形电流，根据定义，它的轨道磁矩为：

$$\vec{\mu}_l = i \cdot A = -\frac{e}{T} A$$

A 是环形轨道面积。



电子轨道运动产生的轨道磁矩(Orbital magnetic moment)

电子具有质量 m ，其轨道运动同时具有轨道动量矩 p_l ，在圆形轨道近似为：

$$p_l = m\omega r^2$$

动量：momentum

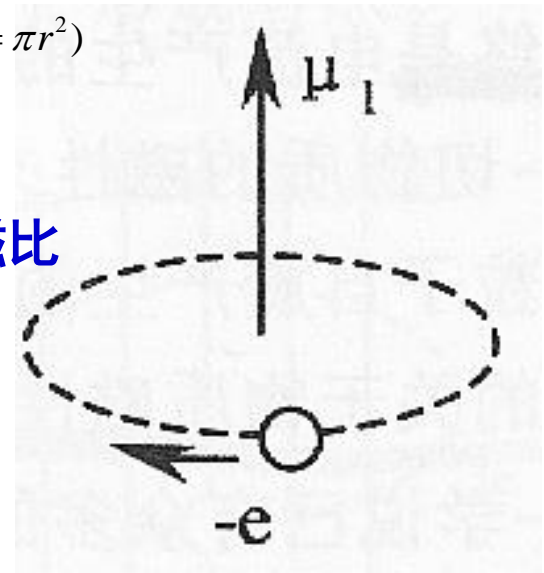
动量矩：moment of momentum

$$\vec{\mu}_l = i \cdot A = -\frac{e}{T} A = -\frac{1}{2} e\omega r^2 \quad (T = \frac{2\pi}{\omega}, A = \pi r^2)$$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \vec{p}_l = -\gamma_l \vec{p}_l \quad \gamma_l = \frac{e}{2m} \quad \text{轨道旋磁比}$$

轨道磁矩与轨道动量矩：

大小成正比，方向相反。



从量子力学观点看，原子中的电子服从量子力学规律，其运动状态应该由波函数 $\Psi_{nlm_l m_s}(r)$ 确定，这时**动量矩由角动量（angular momentum）来代替，角动量是量子化的。**

量子力学中描写微观系统状态的函数。在经典力学中，用质点的位置和动量（或速度）来描写宏观质点的状态，这是质点状态的经典描述方式，它突出了质点的粒子性。由于微观粒子具有波粒二象性，粒子的位置和动量不能同时有确定值因而质点状态的经典描述方式不适用于对微观粒子状态的描述，物质波于宏观尺度下表现为对几率波函数的期望值。

从量子力学观点看，原子中的电子服从量子力学规律，其运动状态应该由波函数 $\Psi_{nlm_l m_s}(r)$ 确定，这时**动量矩由角动量（angular momentum）来代替，角动量是量子化的。**

当电子运动的主量子数为 n 时，角动量的绝对值为：

$$p_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

其中 l 是角量子数，式中， l 的可能值为： $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

所以**电子的轨道磁矩**为：

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{e\hbar}{2m}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

玻尔磁子
Bohr magneton



Niels H. D. Bohr

1885~1962

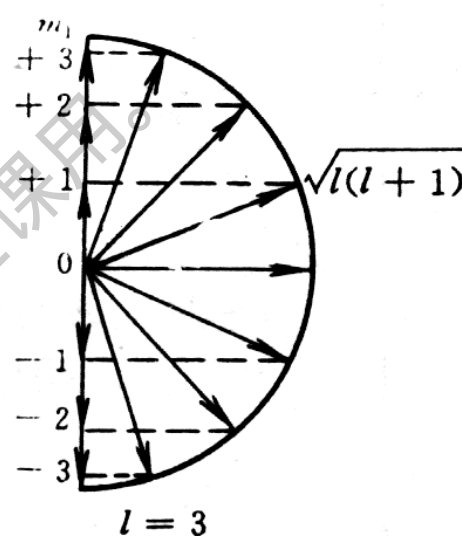
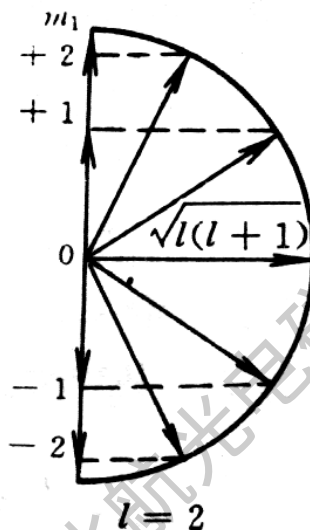
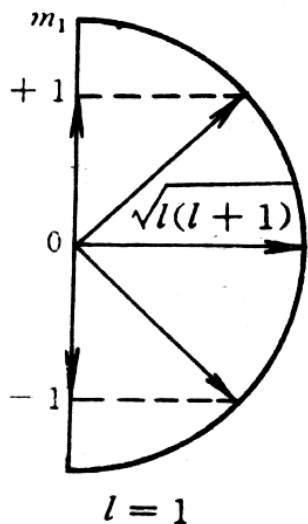
丹麦 哥本哈根

(1) 在原子系统中。粒子的运动在很大程度上遵守经典力学规律，但存在所谓的“稳定态”，不能用经典力学来解释，**原子系统的每个变化只能从一个稳定态完全跃迁到另一个稳定态。**

(2) 与经典电磁理论相反，稳定原子不会发生电磁辐射，**只有在两个定态之间跃迁才会产生电磁辐射**。辐射的特性相当于以恒定频率作谐振动的带电粒子按经典规律产生的辐射，但频率 ν 与原子的运动并不是单一关系，而是由下面的关系来决定 **$h\nu = E' - E''$** 。这就是波尔的原子能。

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\mu_B$$

$$p_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$



电子的 p_l 空间量子化

$$(p_l)_H = m_l \hbar$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

$$(\mu_l)_H = m_l \mu_B$$

磁量子数 (magnetic quantum number)

电子自旋运动产生的轨道磁矩(Spin magnetic moment)

自旋磁矩是电子的本征性质;自旋角动量取决于自旋量子数,

自旋角动量的绝对值: $p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ $s = \frac{1}{2}$ 自旋量子数
而自旋角动量在外场中的分量只取决于**自旋磁量子数** $m_s = \pm \frac{1}{2}$

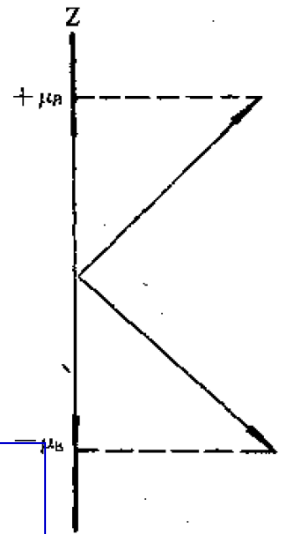
$$\therefore p_s|_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

与自旋角动量相联系的自旋磁矩在外磁场方向上的投影刚好等于一个玻尔磁子。 $(\mu_s)_H = \pm \mu_B$

$$\therefore \mu_s = -\gamma_s p_s, \quad \gamma_s = \frac{e}{m} \text{ 称作自旋旋磁比}$$

$$\therefore \mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B$$

自旋磁矩与自旋动量矩: 大小成正比, 方向相反。



轨道磁矩

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\mu_B$$

$$(\mu_l)_H = m_l \mu_B$$

在外磁场中的
数值都是玻尔
磁子 μ_B 的整数
倍。

轨道角动量

$$p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

耦合?

原子磁矩 μ_J

耦合?

自旋磁矩

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B$$

$$(\mu_s)_H = \pm\mu_B$$

如何计算出原
子的磁矩?

自旋角动量

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

多电子体系的角动量耦合

电子角动量耦合的方式有两种：**L-S耦合**和**j-j耦合**

$Z \leq 32$, **L-S耦合**

$$\vec{P}_L = \sum_i \vec{p}_i \quad \vec{P}_S = \sum_i \vec{p}_{si} \quad \vec{P}_J = \vec{P}_L + \vec{P}_S$$

$32 < Z < 82$



$Z \geq 82$, **j-j耦合**

$$\vec{P}_j = \vec{p}_l + \vec{p}_s \quad \vec{P}_J = \sum_i \vec{p}_j$$

原子序数不太大的原子的基态和低激发态，均可使用第一种耦合（简称 $L-S$ 耦合），我们以后经常讨论到的3d族和4f族元素都可以使用 $L-S$ 耦合方式。

我们以原子某一壳层包含两个电子为例，说明 $L-S$ 的耦合方法：

设两个电子的轨道角动量量子数分别为： l_1, l_2

则其总轨道角动量量子数的可取值为：

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 (l_1 > l_2)$$

$$\therefore P_L = \sqrt{L(L+1)}\hbar, \quad \mu_L = \sqrt{L(L+1)}\mu_B$$

自旋情况相同：

$$P_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar, \quad \mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$

两个电子的总角动量量子数：

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

如果 $L > S$, J 的取值为：

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

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

如果 $L > S$, J 的取值为:

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

如果 $L < S$, J 的取值为:

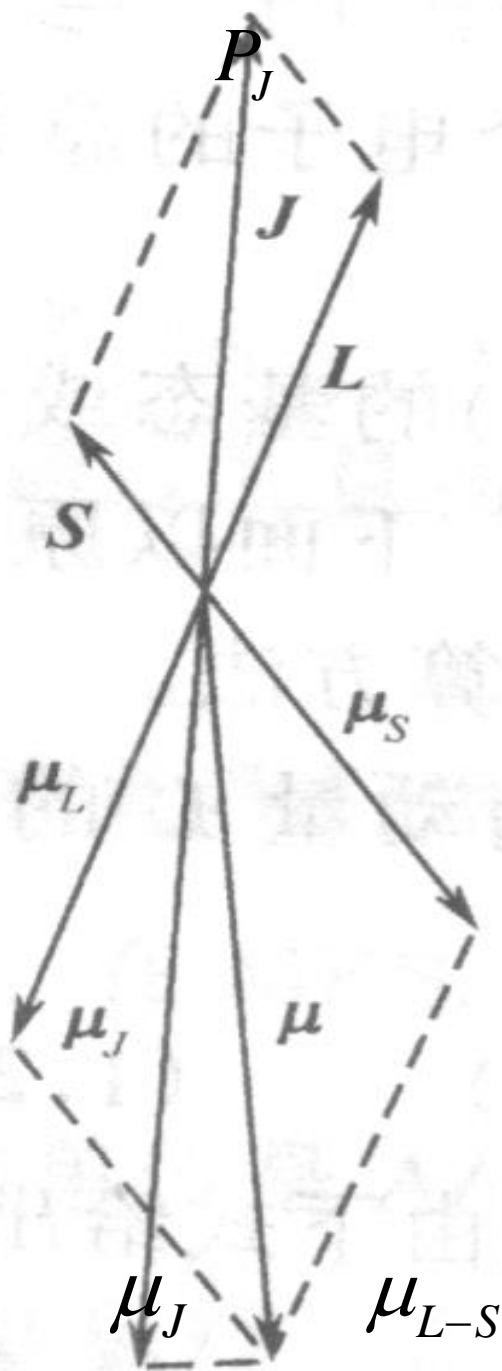
$$J = L + S, L + S - 1, \dots, S - L \quad (\text{共 } 2L + 1 \text{ 个值})$$

其**总角动量**:

$$P_J = \sqrt{J(J + 1)}\hbar$$

在磁场方向上的投影是量子化的, 多值的。

此时不能立即给出两个电子的总磁矩。因为**总动量矩**
和总磁矩的方向是不重合的。



$$\because P_L = \sqrt{L(L+1)}\hbar, \quad \mu_L = \sqrt{L(L+1)}\mu_B$$

$$P_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar, \quad \mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$

显然，合成后的 P_J 和 μ_{L-S} 不在同一方向上，为了得到 μ_J 的值，必须将 μ_{L-S} 投影到 P_J 的轴线上。

$$\mu_J = \mu_L \cos(P_L \wedge P_S) + \mu_S \cos(P_S \wedge P_J)$$

可以证明：

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)}\mu_B$$

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

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

兰德因子

注：1、兰德因子 g_J 的物理意义：

当 $L=0$ 时, $J=S$, $g_J=2$, $\mu_J=2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ 均来源于自旋运动。

当 $S=0$ 时, $J=L$, $g_J=1$, $\mu_J=\sqrt{L(L+1)}\mu_B$ 均来源于轨道运动。

当 $1 < g_J < 2$, 原子磁矩由轨道磁矩与自旋磁矩共同贡献。

$\therefore g_J$ 反映了在原子中轨道磁矩与自旋磁矩对总磁矩贡献的大小。

2、组成分子或宏观物体的原子的平均磁矩一般不等于孤立原子的磁矩。这说明原子组成物质后，原子之间的相互作用引起了磁矩的变化。因此，计算宏观物质的原子磁矩时，必须考虑相互作用引起的变化。

电子角动量耦合的方式有两种：L-S耦合和j-j耦合

$Z \leq 32$, L-S耦合

$$\vec{P}_L = \sum_i p_i \quad \vec{P}_S = \sum_i p_{si} \quad \vec{P}_J = \vec{P}_L + \vec{P}_S$$

$32 < Z < 82$



$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

$Z \geq 82$, j-j耦合

$$\vec{P}_j = \vec{P}_l + \vec{P}_s \quad \vec{P}_J = \sum_i p_j$$

对于一个多电子体系，是否所有电子对原子磁矩都有贡献？

满壳层上的电子对原子磁矩无贡献。 当电子填满某一电子壳层时，各电子的轨道运动和自旋取向就占据了所有可能方向，形成一个球形对称集合，这样电子自身具有的动量矩和磁矩必然相互抵消，因而，凡是占满电子的壳层，其总动量矩和总磁矩都为零。

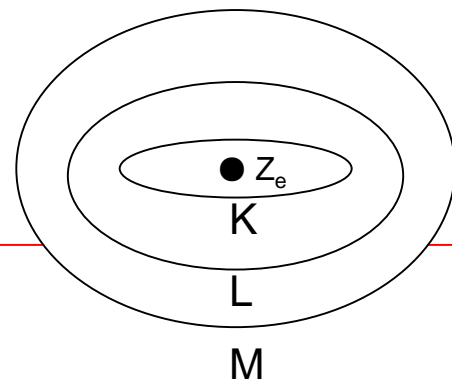
只有未满壳层上的电子才会对原子磁矩作出贡献。

这种未满壳层称为磁性电子壳层。

所以，确定原子的电子结构（排布方式）非常重要！

原子的核外电子结构

核外电子结构用四个量子数表征



主量子数 n , main quantum number

决定**电子轨道大小**, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; 又称为 K, L, M, N...

角量子数 l , angular quantum number

决定**电子轨道形状**, $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$; 又称为 $s, p, d, f, g \dots$

磁量子数 m_l , magnetic quantum number

决定**电子轨道方向**, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

自旋磁量子数 m_s , spin magnetic quantum number

决定**电子自旋方向**, $m_s = \pm 1/2$

量子数

n

M 电子壳层 ($n = 3$)

主量子数 n 代表主壳层，
轨道量子数 l 代表次壳层，
能量相同的电子可以视为分布在同一壳层上。

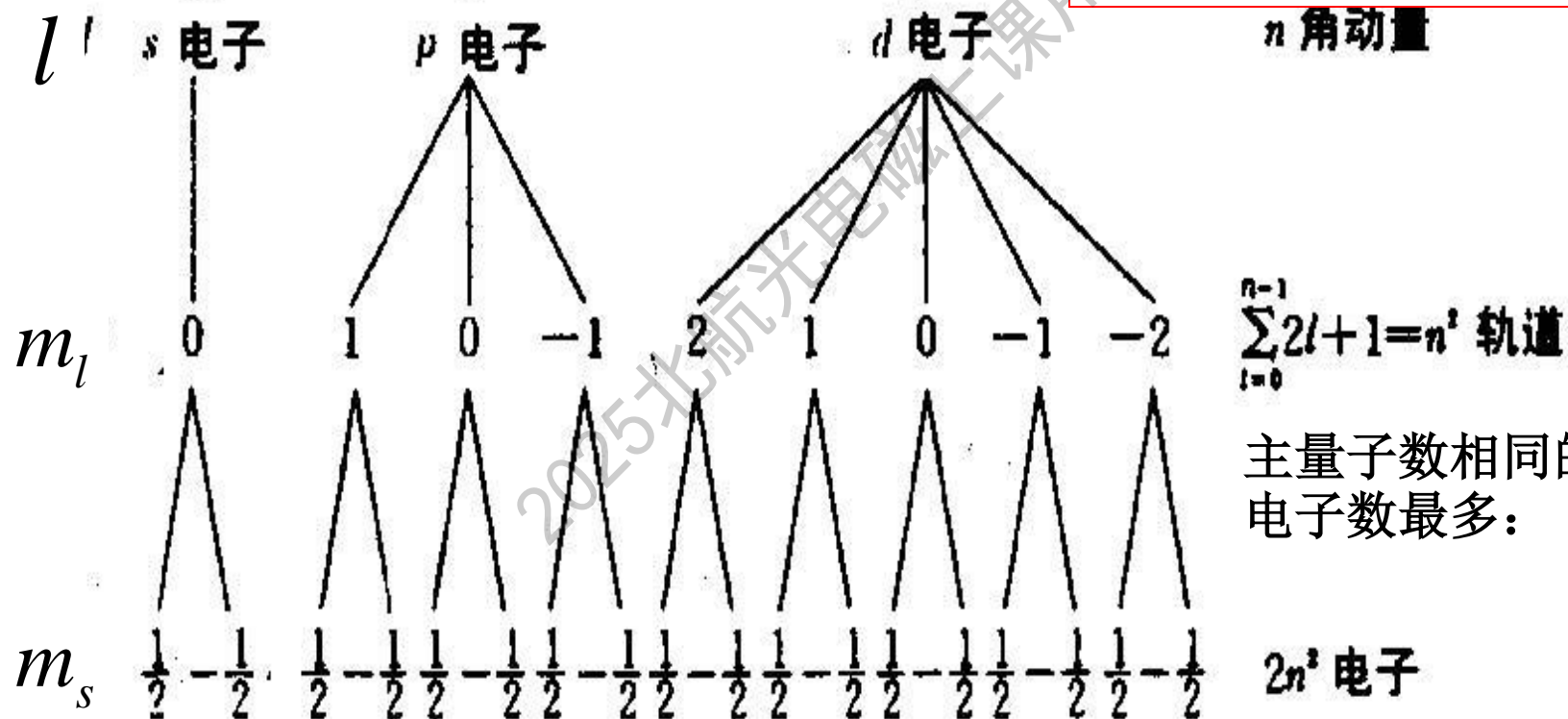


图 3.5 属于 M 电子壳层的各种电子态

基态原子的电子在原子轨道中填充的顺序**理论上**是：

$1s2s2p3s3p3d4s4p4d4f5s5p5d5f6s6p6d7s$

基态原子的电子在原子轨道中填充的顺序**实际**上是：

$1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p7s5f6d$

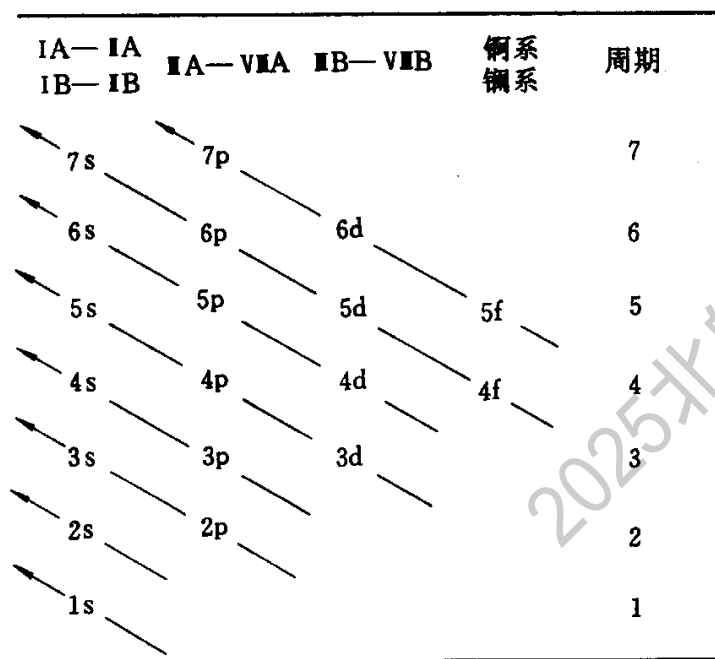


图 核外电子填充顺序图

能级交错：是指电子层数较大的某些轨道的能量反低于电子层数较小的某些轨道能量的现象。

能级交错

屏蔽效应： 由于其他电子对某一电子的排斥作用而抵消了一部分核电荷，从而引起有效核电荷的降低，削弱了核电荷对该电子的吸引。

隧穿效应： 在原子核附近出现的概率较大的电子，可更多地避免其余电子的屏蔽，受到核的较强的吸引而更靠近核、进入原子内部空间的作用。

基态原子的电子在原子轨道中填充的顺序**理论**上是：

$1s2s2p3s3p3d4s4p4d4f5s5p5d5f6s6p6d7s$

基态原子的电子在原子轨道中填充的顺序**实际**上是：

$1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p7s5f6d$

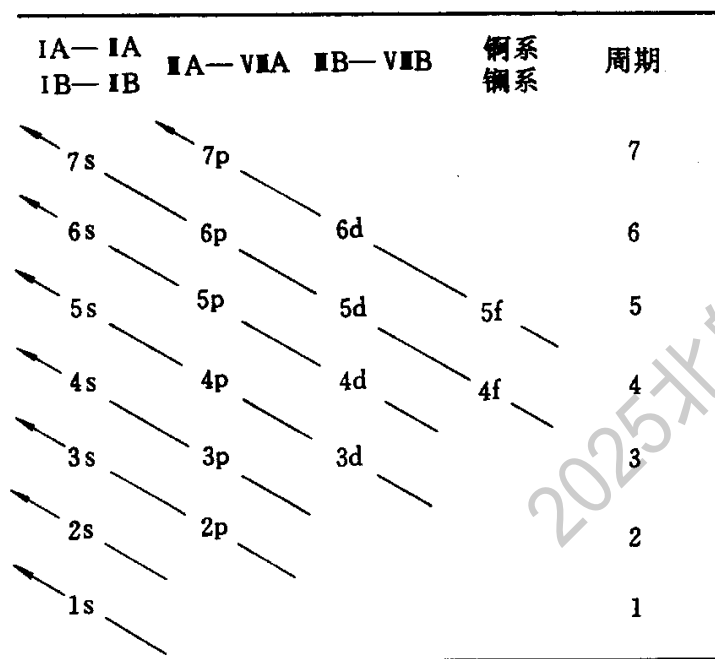


图 核外电子填充顺序图

大多数原子基态的电子组态可以按此规律给出。

少数元素有些变化，如：

$\text{Cu:} \dots 3d^{10}4s^1$

$\text{Cr:} \dots 3d^54s^1$

Tb原子： 65

原子磁矩

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$



电子排布：电子结构+洪德法则

2025北航电磁上课用。

通过四个量子数，能确定什么？不能确定什么？

能确定：每个壳层上的电子数

不能确定：每个壳层上每个电子的自旋方向

--	--	--	--	--

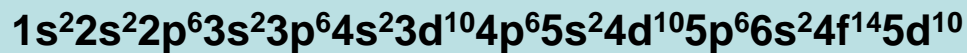
Mn? $3d^5$

Fe? $3d^6$

基态的确定——洪德法则：

1. 在泡利原理许可的条件下，总自旋量子数取最大值。 $S = \sum_l m_{sl}$
2. 在满足条件 1 的前提下，总轨道量子数取最大值。 $L = \sum_l m_{ll}$
3. 次壳层电子数不够半满，总角量子数： $J = |L - S|$
半满或超过半满，总角量子数取： $J = L + S$

原子磁矩计算举例



1. Fe 原子: $Z = 26$, 电子分布是?

主量子数 n , main quantum number

决定**电子轨道大小**, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; 又称为 K, L, M, N...

角量子数 l , angular quantum number

决定**电子轨道形状**, $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$; 又称为 s, p, d, f, g...

磁量子数 m_l , magnetic quantum number

决定**电子轨道方向**, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

自旋磁量子数 m_s , spin magnetic quantum number

决定**电子自旋方向**, $m_s = \pm 1/2$

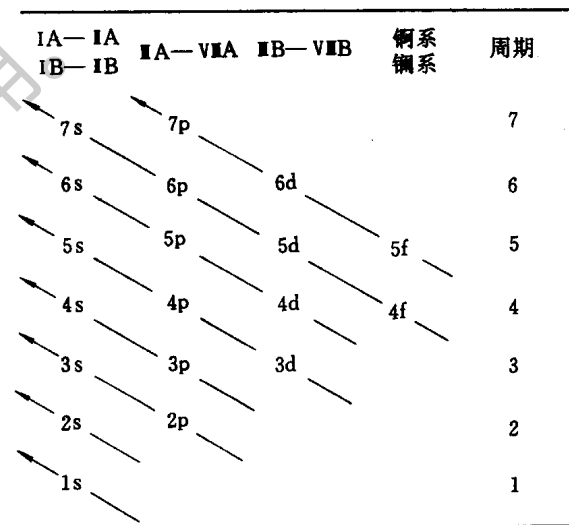


图 核外电子填充顺序图

原子磁矩计算举例

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$$

根据洪德法则1，5个电子自旋占据5个 $+\frac{1}{2}$ 的 m_s 状态，

另一个只能占据 $-\frac{1}{2}$ 的 m_s 状态，所以总自旋：

$$S = 5 \times \frac{1}{2} - 1 \times \frac{1}{2} = 2$$

$$L = \sum_i m_{l_i} = 2 + 1 + 0 + (-1) + (-2) + 2 = 2 \quad (\text{根据法则 2})$$

$$J = L + S = 4 \quad (\text{根据法则 3, 电子数超过一半})$$

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 1.5$$

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B = 6.7 \mu_B$$

$$\mu_S = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B = 4.9 \mu_B$$

2. **Cr⁺³ 离子**: Cr 原子 $Z = 24$, 所以 Cr^{+3} 电子组态为... $3d^3$

$$S = 3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$L = 2 + 1 + 0 = 3$$

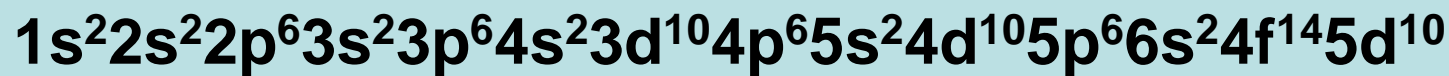
$$J = L - S = \frac{3}{2} \quad \text{电子数不到半满,}$$

$$g_J = 0.4$$

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B = 0.7746 \mu_B$$

$$\mu_S = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B = 3.87 \mu_B$$

与实验值相比, μ_S 更接近, 这是因为受到晶场作用, 轨道角动量被冻结的缘故, 只有自旋磁矩起作用。



Dy³⁺离子

Z=66

4f⁹

-3	-2	-1	0	1	2	3
↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓

总的自旋角量子数 **S = (1/2) × 7 + (-1/2) × 2 = 5/2**

总的轨道角量子数 **L = (-3) + (-2) + (-1) + 0 + 1 + 2 + 2 + 3 + 3 = 5**

因为 **9 > 7**，即电子数大于半满数，

所以总的角量子数 **J = L + S = 5 + 5/2 = 15/2**

$$\mu_J = \frac{2}{3} \sqrt{255} \mu_B$$