

- 1、每个**磁畴**内部，原子磁矩**平行取向**；
- 2、不同磁畴之间，原子磁矩**取向不同**；

族 周期	I A	非金属										金属										0			
1	<sup>1</sup> H 氢																					<sup>2</sup> He 氦			
2	<sup>3</sup> Li 锂	<sup>4</sup> Be 铍																					<sup>10</sup> Ne 氖		
3	<sup>11</sup> Na 钠	<sup>12</sup> Mg 镁	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA													IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	<sup>18</sup> Ar 氩
4	<sup>19</sup> K 钾	<sup>20</sup> Ca 钙	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	<sup>36</sup> Kr 氪						
5	<sup>37</sup> Rb 铷	<sup>38</sup> Sr 锶	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	<sup>54</sup> Xe 氙						
6	<sup>55</sup> Cs 铯	<sup>56</sup> Ba 钡	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	<sup>86</sup> Rn 氡						
7	<sup>87</sup> Fr 钫	<sup>88</sup> Ra 镭	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA							

铁族元素 (3d元素)

过渡族金属

## 铁族元素 (3d元素)

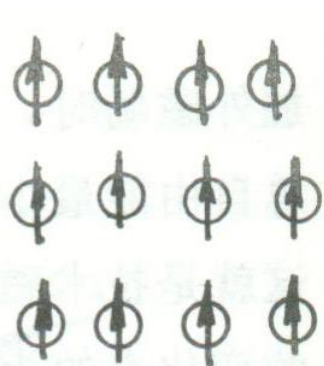
## 过渡族金属

镧系	<sup>57</sup> La 镧	<sup>58</sup> Ce 铈	<sup>59</sup> Pr 镨	<sup>60</sup> Nd 钕	<sup>61</sup> Pm 钷	<sup>62</sup> Sm 钐	<sup>63</sup> Eu 铕	<sup>64</sup> Gd 钆	<sup>65</sup> Tb 铽	<sup>66</sup> Dy 镝	<sup>67</sup> Ho 钬	<sup>68</sup> Er 铒	<sup>69</sup> Tm 铥	<sup>70</sup> Yb 镱	<sup>71</sup> Lu 镥
锕系	<sup>89</sup> Ac 锕	<sup>90</sup> Th 钍	<sup>91</sup> Pa 镤	<sup>92</sup> U 铀	<sup>93</sup> Np 镎	<sup>94</sup> Pu 钚	<sup>95</sup> Am 镅	<sup>96</sup> Cm 锔	<sup>97</sup> Bk 锫	<sup>98</sup> Cf 锿	<sup>99</sup> Es 镱	<sup>100</sup> Fm 镆	<sup>101</sup> Md 镎	<sup>102</sup> No 镎	<sup>103</sup> Lr 镥

## 稀土元素 (4f元素)

## 问题一：

某些3d过渡元素如Cr、Mn等具有很大的原子磁矩，但单质Cr、Mn等反铁磁，而非铁磁？



(c) 铁磁性

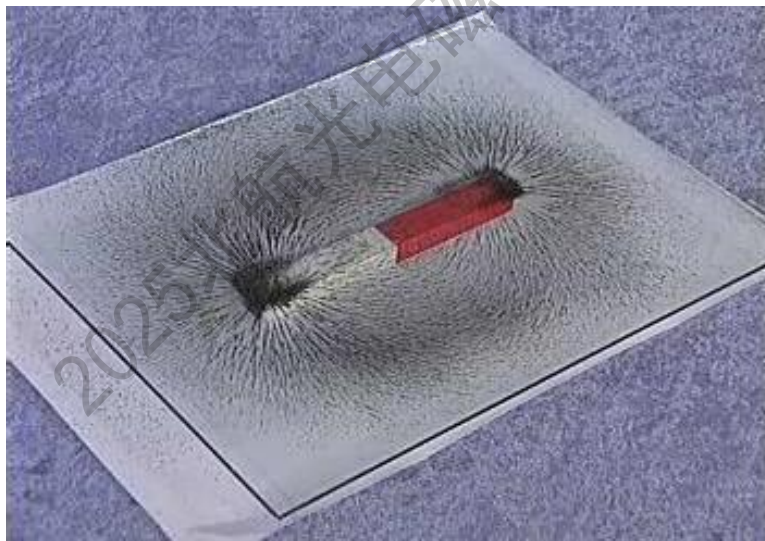


(e) 反铁磁性



## 问题二：

3d过渡元素如Fe、Co、Ni具有很大的原子磁矩，单质Fe、Co、Ni是铁磁性。为什么单质Fe、Co、Ni不像磁铁那样展现出吸引或排斥特性呢？



# 自发磁化理论

2025北航光电微纳课用。



外斯（**Weiss, Pierre**）法国物理学家。1865年3月25日生于莱茵省的米卢兹；1940年10月24日卒于里昂。外斯出生在阿尔萨斯。当时，阿尔萨因普法战争割让给了德国，不过，外斯一家仍留在当地。他在德国和瑞士读书，但二十一岁上决定还是当法国人。1887年，他以班上第一名的成绩从苏黎世工业学院毕业，随后便去巴黎深造。他对磁学特别有兴趣。1907年，他对铁磁性做出了解释。一切原子都由带电粒子组成，而磁性又总是与电荷联系在一起的。不过，只有铁等少数几种金属会表现出很强的磁性——铁磁性来，而其它物质至多只表现出微弱的磁性。外斯提出了一种观点。他认为，一个个原子磁体可以形成非同寻常的强耦合，从而使它们都按一个方向排列，这便形成了强度累加起来的“磁畴”。铁中便存在这种磁畴，但各个磁畴的取向可能是任意的；一旦外磁场的作用使它们沿一个方向排列起来，整块铁就成了一个大磁体。1919年，阿尔萨斯又回归法国，外斯便在斯特拉斯堡创建了一个物理研究所。后来，该所成了磁学研究的中心。外斯于1936年退休。后来又看到德国军队在第二次世界大战中再度占领阿尔萨斯。他逃难到里昂，于法国屈辱地宣布投降不久以后去世。

# 铁磁性分子场理论

- “分子场”理论的两点假设：
  - a、分子场假设：
  - b、磁畴假设：
- 作用与地位
  - a、是现代磁性理论的基础（自发磁化理论、技术磁化理论）。
  - b、可定性解释自发磁化

# 铁磁性分子场理论

(1) 分子场假设      铁磁性物质在一定温度范围内(从 0K 到居里点  $T_c$ ) 存在与外加磁场无关的自发磁化, 导致自发磁化的某种作用力假设为铁磁性物质内存在着分子场。这个分子场的大小达到  $10^9[\text{A} \cdot \text{m}^{-1}]$  的数量级, 原子磁矩在分子场作用下, 自发地平行一致取向。所以, 克服热运动的无序效应不是由于外磁场而是分子场所引起的。

(2) 磁畴假设      自发磁化是按区域分布的, 各个自发磁化区域称为磁畴。在无外磁场时, 磁畴都是自发磁化到饱和, 但各磁畴自发磁化的方向有一定分布, 使宏观磁体的总磁矩等于零。



# 分子场理论对自发磁化的唯象解释

$T > T_c$ 时，铁磁性转变为顺磁性，**热扰动能**破坏了**分子场**对原子磁矩有序取向的作用。

$$k_B T \approx \mu_J H_{mf}$$

$$\therefore H_{mf} \approx \frac{k_B T}{\mu_J} \approx \frac{k_B T}{\mu_B} \approx \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 10^3}{10^{-29}} \approx 10^9 \text{ A/m}$$

$\therefore$  原子磁矩受分子场  $H_{mf}$  的作用而自发磁化。

**1000 特斯拉 (T) !** 什么概念?

- 我们耳机中通电线圈产生的磁场小于0.01T，甚至小于**0.001T**；
- 实验室及工业用通电线圈产生的磁场一般小于**3T**；
- 超导线圈产生的磁场目前最大**50T**；（我国有合肥科学岛强磁场中心）
- 脉冲电流产生的磁场目前最大约**100T**（我国有华中科大脉冲强磁场国家科学中心）。

# 分子场理论对自发磁化的唯象解释

(1)  $10^9 \text{A/m}$ 是一个实验室内目前根本达不到的强度，姑且叫做分子场。显然在这样强的磁场作用下，使原子磁矩平行排列是完全可以做到的。外斯根本没有考虑这样强的磁场会来源于何处，就做了铁磁体内存在分子场的大胆假设，这是他的过人之处。

(2)  $T_c$ 的物理意义：是铁磁性物质的原子本性的参数，表明热扰动能量完全破坏了自发磁化，原子磁矩由有序向混乱转变。

**“简洁是智慧的灵魂”**

—— 莎士比亚

外斯的分子场理论可以说是宏观理论的典范。他只用了  
一个参数： $H_m$ ，就解释了复杂的铁磁现象。

**分子场是磁场吗？**

# Heisenberg 直接交换作用模型

## 一. 氢分子中的交换作用

### 1. 交换作用

### 2. 基态能量与电子态的关系：交换能

## 二. Heisenberg 铁磁理论

### 1. Heisenberg 模型与分子场近似

### 2. 交换积分及铁磁性条件

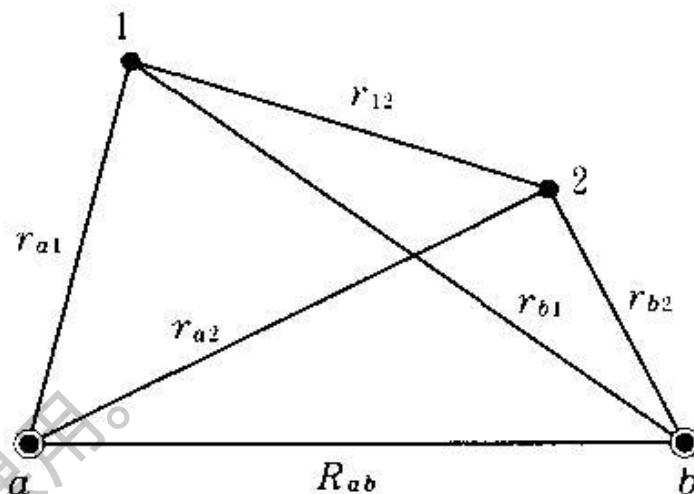
## 三. 对Heisenberg 模型的评述

Heisenberg理论的主要贡献在于对自发磁化的产生给出了清晰的物理图像，对分子场的起源给出了令人满意的解释，对后来的磁学量子理论产生了重大影响。

## 一. 氢分子中的交换作用

在一个氢分子体系中，由  $a$ ,  $b$  两个氢原子组成， $a$  和  $b$  是两个氢原子的核，如果它们距离  $R$  很大，可以近似地认为是两个孤立的无相互作用的原子，体系的能量为  $2E_0$ 。如果两个氢原子距离有限，使原子间存在一定的相互作用，这时体系的能量就要发生变化。产生的相互作用如使体系能量降低，则体系稳定。

它们组成氢分子后，体系要增加核之间的相互作用项  $e^2/R$ ，电子相互作用项  $e^2/r$ ，以及电子和另一个核之间的交叉作用项  $(-e^2/r_{a2})$  和  $(-e^2/r_{b1})$ 。氢分子体系的哈密顿量可写成：



氢分子模型

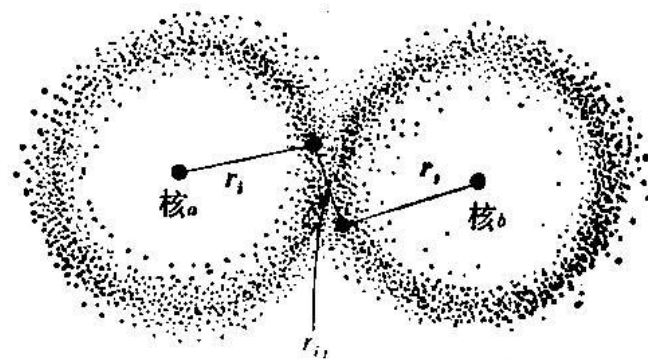


图 3.2 电子云分布的示意图，在中间部分有重叠。

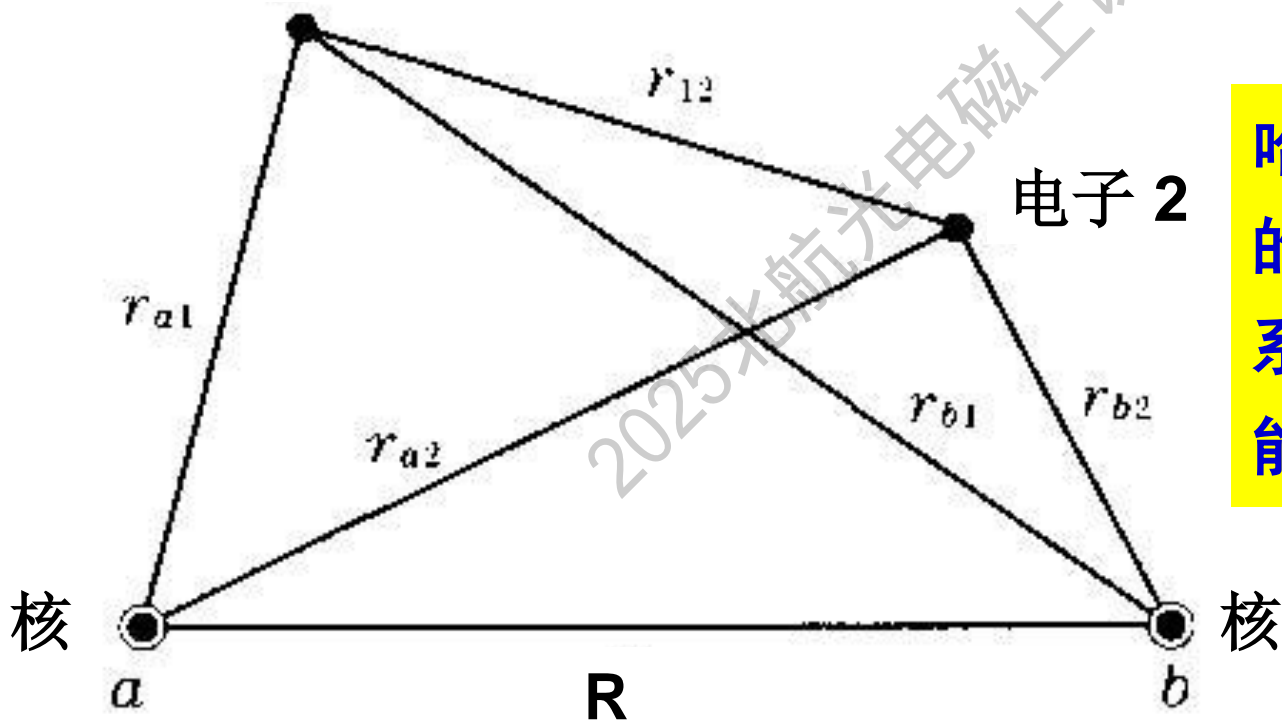
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_a^2 + \nabla_b^2) - e^2\left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}}\right) + e^2\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}}\right)$$

$H_0$  是两个孤立氢原子的哈密顿量

$W(1, 2)$  两原子的相互作用项

电子1

电子2



哈密顿量是所有粒子的动能的总和加上与系统相关的粒子的势能。

以  $\psi_1, \psi_2$  为近似波函数，求解薛定鄂方程，得到对应于两种状态的能量分别为：

$$E_1 = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K + A}{1 + \Delta^2}$$

$$E_2 = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K - A}{1 - \Delta^2}$$

其中：

$$K = \iint |\varphi_a(1)|^2 \cdot V_{ab} \cdot |\varphi_b(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$$

库仑能

$$A = \iint \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \cdot V_{ab} \cdot \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$$

交换能

$$V_{ab} = e^2 \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} \right)$$

$$\Delta = \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) d\tau_1 = \int \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\tau_2$$

重叠积分

K 是两个氢原子的电子间及电子与原子核之间的库仑能。

A 是两个氢原子中电子交换所产生的交换能，又称交换积分，  
交换能是静电性质的，它的出现是量子力学的结果。

对于氢分子， $A < 0$ ， $E_1 < E_2$ ，两电子的自旋相反，能量更低。所以氢分子基态电子磁矩为零，氢气呈现抗磁性。

由此，Heisenberg 受到启发，如果出现  $A > 0$  的情况，使电子自旋平行排列能量更低，就会出现铁磁性。也就是说铁磁性可能来源于电子间的交换作用，他对产生自发磁化的“分子场”的实质作出了科学的判断。



## 2. 基态能量与电子自旋态的关系:

为了更好地反映能量依赖电子自旋取向这一特点，并方便以后的讨论，我们引入交换能的概念。在两个电子波函数正交的情况下，两种自旋取向下的能量可以简化为：

两自旋反平行时  $E_1 = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K + A$

两自旋平行时  $E_2 = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K - A$

按照后来Dirac的表示，引入自旋算符（矢量） $\vec{s}_1, \vec{s}_2$

（以  $\hbar$  做单位）可以将两式合并为一个表达式：

$$E = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K - \frac{A}{2} - 2A(\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2)$$

其中，后面一项我们称作**交换能**

$$E_{ex} = -2A\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$$

泡利原理所引起的能量对磁化强度的依赖性通过交换能表现出来。

当  $A < 0$  时，自旋反平行为基础态，这是氢分子情形

$A > 0$  时，自旋平行为基础态，这是可能出现铁磁性的条件**海森伯的讨论就从交换能开始。**

虽然是交换能导致了磁矩之间的相互作用，但从氢分子的例子中可以看出：它起源于原子之间的库仑相互作用  $V_{ab}$ ，**交换能与磁矩间的联系完全是泡利原理的结果。**由于泡利原理，自旋取向的不同决定了电子空间分布的不同（对称或反对称），从而影响了库仑相互作用。所以分子场当作一个磁场作用来看虽具有难以理解的巨大强度（ $10^3\text{T}$ ），但从量子力学效应来看，这是很自然的。

——黄昆书p417

实际的铁磁体中，每个原子可能有多个电子对磁性有贡献。因此交换能实际应包括两部分：同一原子内电子间的交换能和不同原子间电子的交换能。第一部分的交换积分应该为正，因为正是这部分交换能使原子（或离子）中不满壳层的电子按洪德法则的第一条规定排布（服从泡利原理的前提下，使自旋量子数最大），上面讨论的是不同原子间电子的交换能。这时：

$$S_1 = \sum_i \vec{s}_i, \quad S_2 = \sum_j \vec{s}_j$$

$$E_{ex} = -2A \sum_{i < j} S_i \cdot S_j$$

在Heisenberg 模型中并未对此扩展做详细证明。Dirac的证明见戴书p210或姜书p132-136 的说明。虽然一般表达式如上，但为了说明交换积分  $A > 0$  时可能导致铁磁性的实质问题，**下面我们还按一个原子只有一个未被抵消的自旋来讨论。**

## 2. 交换积分及铁磁性条件:

总结起来, **Heisenberg** 交换作用模型给出的铁磁性条件是:

1. 物质具有铁磁性的必要条件是原子中具有未充满的电子壳层, 即有原子磁距。 ( $\mathbf{S}_i \neq 0$ )
2. 物质具有铁磁性的充分条件是  $\mathbf{A} > 0$ , 这里  $\mathbf{A}$  可以理解为广义的或等效的交换积分, 且交换能可以表示为:

$$E_{ex} = -2A \sum_{\text{近邻}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

据此, 我们可以定性地讨论实际物质中发生铁磁性的条件。

(有文献说: 正的交换积分是铁磁性的必要条件, 而不是充分条件。这与上面的说法并不矛盾。)

## 讨论 $A > 0$ 的条件:

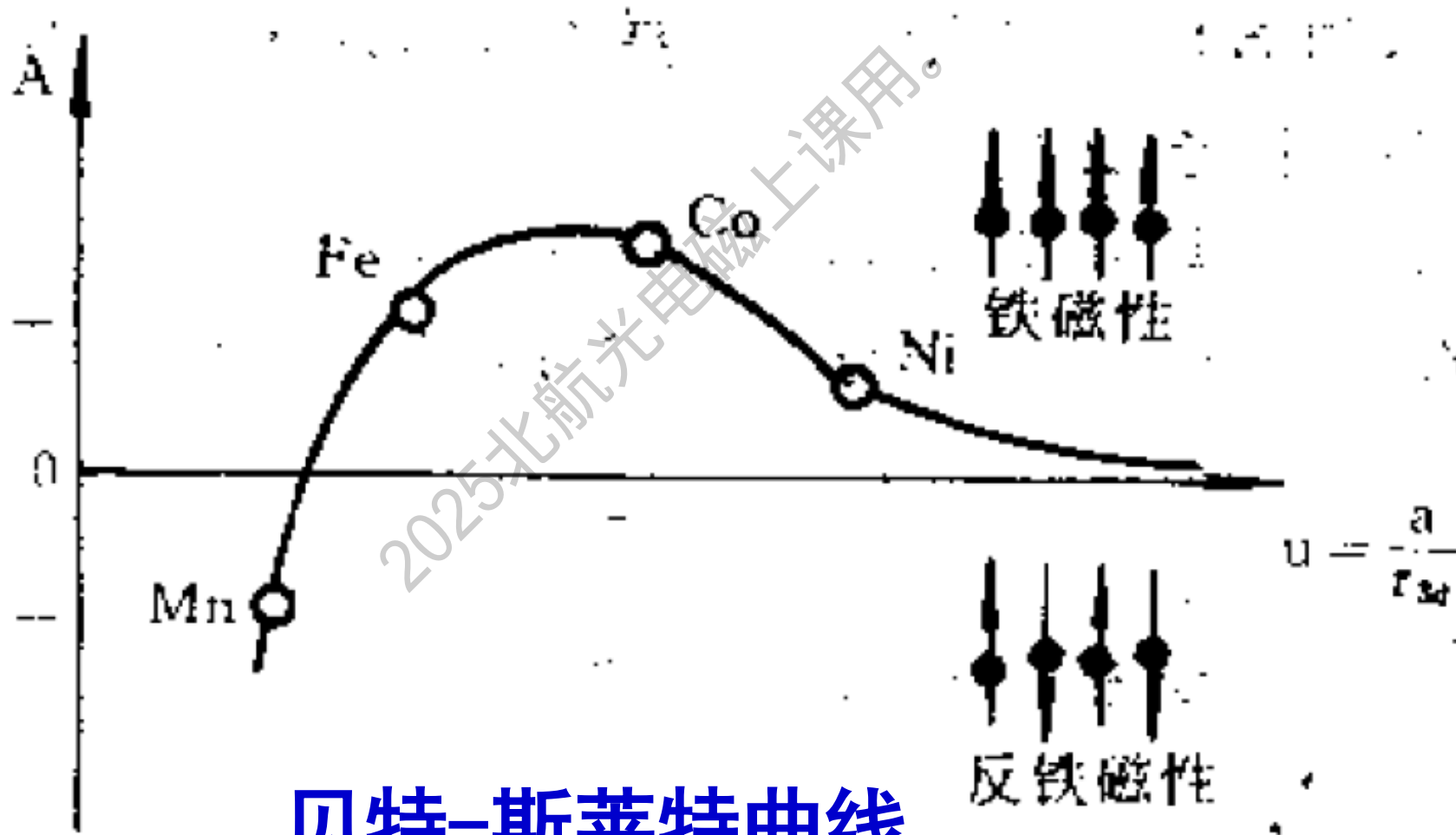
1、两个近邻原子的电子波函数在中间区域有较多的重叠；而且数值较大， $e^2/r_{ij}$ 的贡献大，可得  $A$  为正值；

2、只有近邻原子间距  $a$  大于轨道半径  $2r$  的情况下才有利于满足条件(1)，角量子数  $l$  比较大的轨道态(如 3d和4f )波函数满足这两个条件可能性较大。

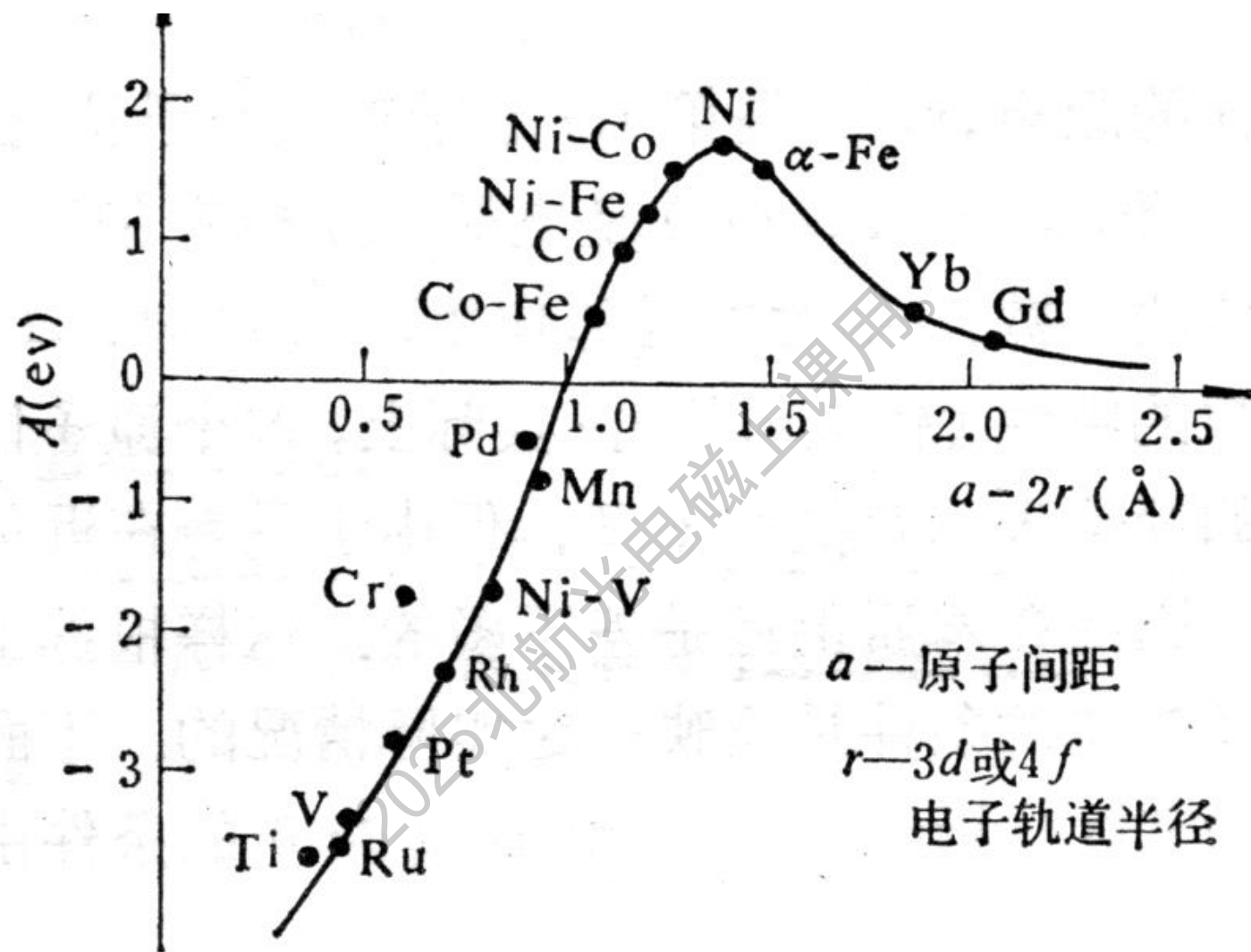
铁族和稀土族未满壳层是3d或4f， $l$  较大，满足条件1，其原子间距主要取决于s-p价电子，所以间距要大于对磁性做贡献的壳层间距，满足条件2，易出现铁磁性。

# 交换作用能

$$E_{ex} = -2A\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$$



贝特-斯莱特曲线



奈耳给出的交换能与 $(a - 2r)$ 的关系曲线。

3d过渡元素如Fe、Co、Ni具有很大的原子磁矩，单质Fe、Co、Ni是铁磁性。为什么单质Fe、Co、Ni不像磁铁那样展现出磁性？

**“分子场+磁畴”**

某些3d过渡元素如Cr、Mn等具有很大的原子磁矩，但单质Cr、Mn等反铁磁，而非铁磁？

**“直接交换作用”**



# “直接交换作用”理论不能解决的问题！

## 例一：

$\alpha$ -Fe 中的Fe-Fe键为 $2.49\text{\AA}$ ，Fe-Fe之间存在直接交换作用，所以呈现出铁磁性；

FeO中的Fe-O-Fe键长为 $4.28\text{\AA}$ ，两个Fe原子之间不存在直接交换作用，那么FeO应该是顺磁性，然而实际上FeO是反铁磁性的。

为什么？

# “直接交换作用”理论不能解决的问题！

## 例二：

纯Mn中，Mn-Mn之间存在直接交换作用，交换积分 $A < 0$ ，所以呈现出反铁磁性；

MnO中，两个Mn原子之间不存在直接交换作用，为什么MnO也是反铁磁性的？

## 其他：

NiO, FeF<sub>2</sub>等，是反铁磁性；

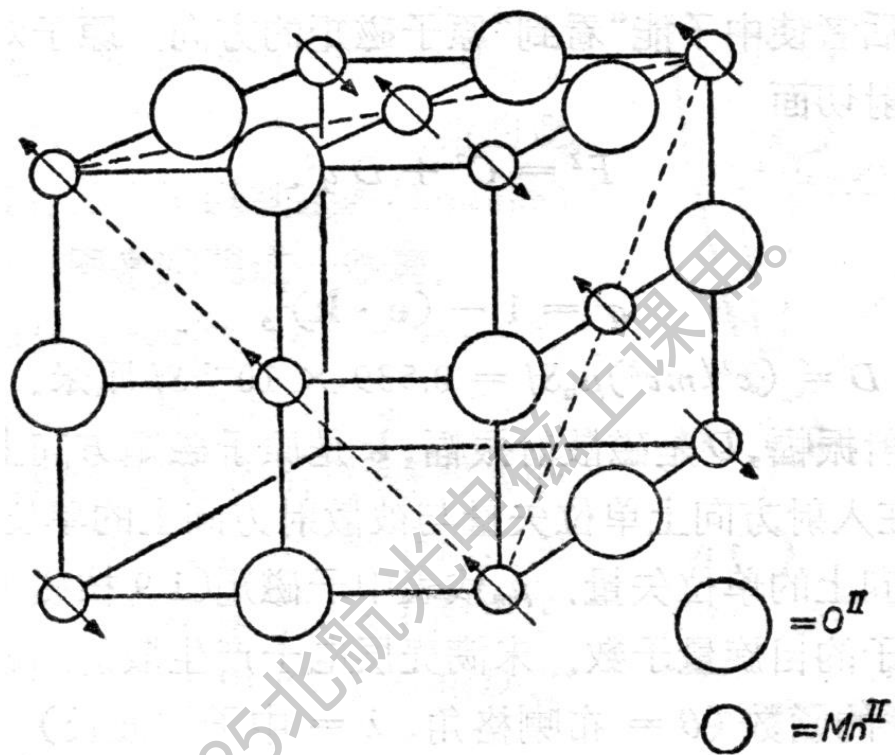
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等，是亚铁磁性；

CrO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等，是铁磁性；

磁矩有序排列

内在作用？

# 间接交换作用模型：MnO为例



中子衍射证实：

MnO 的反铁磁结构。

(1) Mn-O-Mn之间夹角为 $180^\circ$  的两个Mn离子间交换作用强，其磁矩都是反平行排列；

(2) Mn-O-Mn之间夹角为 $90^\circ$  的两个Mn原子间交换作用弱，其磁矩有平行的，也有反平行的。

# 间接交换作用模型：MnO为例

