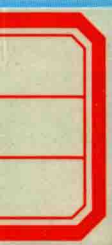


复杂磁性材料电子性质及 旋轨耦合效应

琚伟伟 李同伟 著



中国原子能出版社

复杂磁性材料电子性质及 旋轨耦合效应

琚伟伟 李同伟 著

中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

复杂磁性材料电子性质及旋轨耦合效应 / 琚伟伟,
李同伟著. —北京:中国原子能出版社,2015.2

ISBN 978-7-5022-6523-6

I. ①复… II. ①琚…②李… III. ①磁性材料-研
究 IV. ①TM27

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 036084 号

内 容 简 介

本书是作者数年来在对复杂磁性材料的电子结构、轨道序、磁特性及自旋轨道耦合效应的研究基础上撰写而成的,系统地介绍了几种典型磁性材料的电子性质及旋轨效应。全书共分十一章,前四章介绍了相关材料的研究背景及理论方法。第五章到第七章有针对性地介绍了几种团簇体系的电子结构及旋轨效应。第八章到第十一章介绍了几种典型氧化物体系的电子结构及磁特性。

本书可供相关磁性材料领域的科技工作者参考,也可作为高等院校相关专业的本科生和研究生的参考书。

复杂磁性材料电子性质及旋轨耦合效应

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 肖 萍

装帧设计 马世玉

责任校对 冯莲凤

责任印制 潘玉玲

印 刷 北京九州迅驰传媒文化有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 11 字 数 274 千字

版 次 2015 年 2 月第 1 版 2015 年 2 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-6523-6 定 价 35.00 元

网址:<http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话:010-68452845

版权所有 侵权必究

前 言

复杂磁性材料的电子结构、轨道序、磁特性及自旋轨道耦合效应的研究已经成为凝聚态物理学中的一个热点领域。在这类复杂物质体系中,电荷、自旋、轨道以及晶格自由度之间的相互作用使体系呈现出许多奇异的物理性质和丰富的物理现象,例如电荷有序、自旋有序、轨道有序、磁有序、Jahn-Teller 畸变及金属-绝缘体转变等一系列凝聚态物理的基本问题。正是这些奇特的性质使这些材料在磁记录、高密度磁存储器及磁传感器等方面有广阔的应用前景。而理解产生这些性质的微观机制,不仅对当前自旋电子学的应用有重要价值,对整个凝聚态物理的许多相关领域的发展都能起到极大的推动作用。

本书首先介绍了物质磁性的基本概念、能带理论以及自旋轨道耦合效应,随后对不同种类磁性材料的研究背景做了总结,并对计算中用到的相关理论基础做了介绍。后面的章节主要介绍了作者近年来的研究结果,主要包括磁性团簇以及过渡金属氧化物的电子性质、自旋轨道耦合效应以及金属绝缘转变等。

本书是由河南科技大学物理工程学院琚伟伟老师和李同伟老师多年来对复杂磁性材料的电子结构、轨道序、磁特性及自旋轨道耦合效应的研究基础上撰写而成,具体编写为:琚伟伟(第三、第四、第五、第八、第九、第十一章),李同伟(第一、第二、第六、第七、第十章)。

本书的相关研究和分析工作得到了河南科技大学、复旦大学、上海大学、河南师范大学等单位的大力支持。本书的出版得到了国家自然科学基金(11404096, U1404609)、河南科技大学博士科研启动基金的资助,在此深表感谢。

本书在撰写过程中参考的相关文献,已在每章后列出,如有疏漏,敬请海涵。在此,对相关学者表示衷心的感谢。由于作者水平有限,书中难免存在错误和不当之处,敬请专家学者和读者批评指正。

琚伟伟 李同伟

2015 年 1 月于河南科技大学图书馆

目 录

第一章 绪论	1
1.1 物质的磁性	1
1.1.1 磁现象及磁学理论的发展	1
1.1.2 原子磁矩	2
1.1.3 物质磁性的分类	4
1.2 固体电子结构	12
1.2.1 原子的电子结构	12
1.2.2 固体能带理论	14
1.2.3 电子关联效应	18
1.2.4 杂化轨道理论	20
1.3 自旋轨道耦合	22
1.3.1 自旋轨道耦合作用	22
1.3.2 磁光效应	24
1.3.3 磁晶各向异性	25
1.3.4 自旋霍尔效应	27
参考文献	28
第二章 过渡金属团簇的研究背景	30
2.1 金属团簇的理论模型及性质	30
2.1.1 简单金属团簇	30
2.1.2 过渡金属团簇	30
2.2 过渡金属团簇的研究进展	31
2.3 过渡金属团簇的自旋轨道耦合效应	33
参考文献	33
第三章 过渡金属氧化物的研究背景	36
3.1 过渡金属氧化物的晶体结构	36
3.2 过渡金属氧化物的理论基础	38
3.2.1 晶场作用	38
3.2.2 交换作用	40
3.3 氧化物体系中的轨道物理学	44
3.3.1 d 轨道在不同晶场中的劈裂	44
3.3.2 影响轨道自由度的其他因素	46
3.3.3 轨道自由度中介的氧化物相变研究	50

3.4 过渡金属元素 Ir 和 Ru 氧化物的研究背景	51
3.4.1 Ir 氧化物的研究背景	51
3.4.2 Ru 氧化物的研究背景	53
参考文献	54
第四章 理论基础	57
4.1 绝热近似	57
4.2 密度泛函理论	58
4.2.1 哈特利-福克近似	58
4.2.2 Kohn-Sham 方程	60
4.2.3 交换关联泛函的简化	61
4.3 布洛赫定理	62
4.4 平面波方法和赝势	63
4.4.1 平面波方法	63
4.4.2 赝势方法	64
4.5 投影缀加波法	66
4.6 计算方法	67
4.6.1 超原胞模型	67
4.6.2 总能计算流程	68
4.6.3 Hellmann-Feynman 理论	68
参考文献	70
第五章 自旋轨道耦合效应对 $M@Au_{12}$ 和 $M@Ag_{12}$ 电子结构的影响	72
5.1 概述	72
5.2 计算方法和模型	79
5.3 自旋轨道耦合效应对 $M@Au_{12}$ 电子结构的影响	80
5.3.1 前线轨道的色散及 I_h 双群	80
5.3.2 HOMO-LUMO 能隙	84
5.3.3 自旋和轨道磁矩	85
5.3.4 束缚能	87
5.4 自旋轨道耦合效应对 $M@Ag_{12}$ 电子结构的影响	88
5.4.1 自旋轨道劈裂和 HOMO-LUMO 能隙	89
5.4.2 自旋和轨道磁矩	93
参考文献	96
第六章 $M@Pb_{12}$ 体系中的自旋轨道耦合效应	99
6.1 概述	99
6.2 计算方法和模型	100
6.3 $M@Pb_{12}$ 中的自旋轨道耦合效应	101
6.3.1 几何结构和对称性	101

6.3.2 自旋和轨道磁矩	103
参考文献	106
第七章 二元 $\text{Ti}_n\text{Mn}_{13-n}$ 合金团簇的结构、电学及磁学性质	108
7.1 概述	108
7.2 计算方法和模型	109
7.3 二元 $\text{Ti}_n\text{Mn}_{13-n}$ 合金团簇电子结构及磁性	109
7.3.1 几何结构	109
7.3.2 磁有序及宏观磁性	111
7.3.3 稳定性及电子性质	116
参考文献	117
第八章 BaIrO_3 体系中的奇异自旋轨道莫特态	120
8.1 概述	120
8.2 计算方法和模型	126
8.3 BaIrO_3 中的奇异自旋轨道莫特行为	126
8.3.1 LDA 近似下 BaIrO_3 的电子结构	126
8.3.2 BaIrO_3 中的自旋轨道莫特态	127
8.3.3 BaIrO_3 中的磁行为	132
参考文献	133
第九章 双钙钛矿 Ba_2MnWO_6 中的多重相变	136
9.1 概述	136
9.2 计算模型和方法	138
9.3 应力下 Ba_2MnWO_6 的多重相变	139
参考文献	144
第十章 钙钛矿氧化物 $\text{BaRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 体系的电子结构及半金属行为	146
10.1 概述	146
10.2 计算方法和模型	148
10.3 $\text{BaRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的电子结构及半金属性	149
10.3.1 BaFeO_3 和 BaRuO_3 电子结构的比较	149
10.3.2 $\text{BaRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的半金属性及轨道有序	150
10.4 $\text{BaRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 与 $\text{BaRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 电子结构的对比研究	153
参考文献	155
第十一章 9R-BaRuO_3 的电子结构	158
11.1 概述	158
11.2 计算方法和模型	162
11.3 BaRuO_3 体系的电子结构研究	163
11.3.1 BaRuO_3 的磁性和交换常数	163
11.3.2 BaRuO_3 的态密度分析	165
参考文献	166

■ 第一章 ■

绪 论

1.1 物质的磁性

1.1.1 磁现象及磁学理论的发展

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。历史上,磁现象的发现要比电现象早得多。我国是发现天然磁铁最早的国家之一。公元 11 世纪,北宋科学家沈括在《梦溪笔谈》中首先明确记载了用磁石制作指南针和指南针的使用。沈括还是世界上最早发现地磁偏角的人,12 世纪初我国已有关于指南针用于航海的明确记载。人们最早发现的磁现象是某些磁矿石能吸引铁屑,它的主要成分是 Fe_3O_4 , 是一种天然磁铁。现在所用的磁铁大多是用铁、钴、镍等合金制成的永久磁铁。另一种磁性材料是铁氧体,它是三氧化二铁与二价金属氧化物的化合物,它们都具有一定的磁性。

对磁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。1931 年,英国物理学家法拉第(M. Faraday)发现了电磁感应,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工作。他不但发现了铁磁性存在临界温度(即居里温度),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。20 世纪初,朗之万(P. Langevin)将经典统计理论应用到具有一定大小的原子磁矩系统上,推导出了居里定律,对顺磁性做了唯象解释。接着,外斯(P. Weiss)假设铁磁性物质中存在分子场,这种分子场驱使原子磁矩有序排列,形成自发磁化,从而推导出铁磁物质满足的居里-外斯定律。此外,外斯(P. Weiss)又在朗之万理论的基础上提出磁畴假说。后来,分子场假说和磁畴假说被发展成为研究物质铁磁性的两大分支。然而,上述理论也存在两个根本性的困难。一是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;二是经典理论也不能说明分子场的起因。这些困难在量子力学建立以后都得到了很好的解决。

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,这种磁矩既来自于电子的轨道运动,也来自于电子的自旋运动。量子力学告诉我们电子具有量子化的轨

道运动和自旋运动,那些未成对的核外电子形成了原子的固有磁矩。在原子相互结合时,由于外层的 s、p 电子总是趋向于成对排列,因此主宰物质磁性的主要是处于原子内层的未满 d 壳层或 f 壳层电子。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(M. A. Ruderman)和基特尔(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^[1]。

1.1.2 原子磁矩

原子由原子核和电子所构成。电子因其轨道运动和自旋效应而具有轨道磁矩和自旋磁矩;原子核具有核磁矩,但其值很小,几乎对原子磁矩没有贡献。因此,原子磁矩主要来自于原子中的电子,并可看做由电子轨道磁矩和自旋磁矩构成。

原子磁性问题的关键是原子的磁矩。原子中的电子,由于轨道运动,具有轨道磁矩,它的数值是

$$\mu_l = \frac{e}{2m} p_l \quad (1-1)$$

方向同 p_l 相反。用量子力学的 p_l 值,即

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{he}{4\pi m} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (1-2)$$

$$\mu_B = \frac{he}{4\pi m} = 0.927 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2, \text{称为玻尔磁子。}$$

电子同时还具有自旋,电子的自旋磁矩是

$$\mu_s = \frac{e}{m} p_s \quad (1-3)$$

方向同 p_s 相反,代入 p_s 值,得

$$\mu_s = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \frac{he}{4\pi m} = \sqrt{3} \mu_B \quad (1-4)$$

原子中电子的轨道磁矩和自旋磁矩合成原子的总磁矩。原子核也有磁矩,表达它的公式也具有 $\frac{he}{4\pi M}$ 的倍数的形式,但分母中的质量 M 是质子的质量,是电子质量的 1836 倍,所以原子核的磁矩比电子的磁矩要小 3 个数量级,计算原子总磁矩时可暂不考虑。

下面首先计算单电子原子的总磁矩。磁矩的计算可以利用矢量图来进行。图 1.1 表示

电子的轨道角动量、自旋角动量、总角动量同有关磁矩的关系。由于 μ_l 同 p_l 的比值不同于 μ_s 同 p_s 的比值, μ_l 和 μ_s 合成的总磁矩 μ 不在总角动量 p_j 的延长线上。但 p_l 和 p_s 是绕 p_j 旋进的, 因此 μ_l 、 μ_s 和 μ 都绕 p_j 的延长线旋进。 μ 不是一个有定向的量, 把它分解成两个分量: 一个沿 p_j 的延长线, 称作 μ_j , 这是有定向的恒量; 另一个是垂直于 p_j 的, 它绕着 p_j 转动, 对外平均效果全抵消了。因此对外发生效果的是 μ_j , 我们把它称作原子的总磁矩。

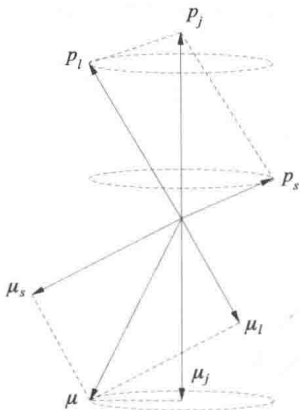


图 1.1 电子磁矩同角动量的关系^[2]

要计算 μ_j , 只需把 μ_l 和 μ_s 在 p_j 延长线上的分量相加就可以。所以

$$\mu_j = \mu_l \cos(lj) + \mu_s \cos(sj) \quad (1-5)$$

(lj) 和 (sj) 分别代表 μ_l 和 μ_j 之间和 μ_s 和 μ_j 之间的夹角, 代入式(1-1)和式(1-3)

$$\mu_j = [p_l \cos(lj) + 2p_s \cos(sj)] \frac{e}{2m} \quad (1-6)$$

式中, (lj) 和 (sj) 也是 p_l 和 p_j 之间和 p_s 和 p_j 之间的夹角。由 p_l 、 p_s 和 p_j 构成的三角形中, 可得

$$p_s^2 = p_l^2 + p_j^2 - 2p_l p_j \cos(lj)$$

由此

$$p_l \cos(lj) = \frac{p_j^2 + p_l^2 - p_s^2}{2p_j} \quad (1-7)$$

又

$$p_l^2 = p_s^2 + p_j^2 - 2p_s p_j \cos(sj)$$

因此

$$p_s \cos(sj) = \frac{p_j^2 - p_l^2 + p_s^2}{2p_j} \quad (1-8)$$

把式(1-7)和式(1-8)代入式(1-6)并简化, 就有

$$\mu_j = \left[1 + \frac{p_j^2 - p_l^2 + p_s^2}{2p_j^2} \right] \frac{e}{2m} p_j = g \frac{e}{2m} p_j \quad (1-9)$$

其中

$$g = \left[1 + \frac{p_j^2 - p_l^2 + p_s^2}{2p_j^2} \right] \quad (1-10)$$

$$= 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

称为朗德 g 因子。式(1-9)和式(1-10)表达了单电子原子总磁矩的数值和 p_J 值的关系。

对两个或两个以上电子的原子,可以证明磁矩的表达式是

$$\mu_J = g \frac{e}{2m} p_J \quad (1-11)$$

同式(1-9)相仿,这里 p_J 是原子的总角动量。但 g 因子随着耦合类型之不同有两种算法:

(1) 对 LS 耦合

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (1-12)$$

这同关于单电子原子的式(1-10)有相同的形式,只是 L 、 S 和 J 是各电子耦合后的数值。

(2) 对 Jj 耦合

$$g = g_i \frac{J(J+1) + j_i(j_i+1) - J_p(J_p+1)}{2J(J+1)} + g_p \frac{J(J+1) + j_p(j_p+1) - J_i(J_i+1)}{2J(J+1)} \quad (1-13)$$

有了这些公式后,如果知道原子态的性质,它的磁矩就可以算出来。反过来,从原子的磁性的研究也可提供它所处状态的线索^[2]。

1.1.3 物质磁性的分类

所有的物质都具有磁性,但并不是所有的物质都可以作为磁性材料来用。有些物质具有很强的磁性,而大部分物质的磁性很弱,因此实际上只有很少一部分物质能够作为磁性材料应用。磁性材料的品种繁多,功能各异,因此有必要把物质磁性和各种磁性材料进行分类。

按照磁体磁化时磁化率的大小和符号,可以将物质的磁性分为 5 个种类:顺磁性、抗磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性。

1. 顺磁性

有些磁介质磁化后,附加磁场与外磁场同向,因此介质中的磁场 B 大于外磁场 B_0 ,但两者大小相差很小,磁化率是正的,大小为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 数量级,这种磁介质称为顺磁质,顺磁效应是一种弱磁性。顺磁物质的共同特点是,当外磁场为零时,由于热运动的作用,原子磁矩的取向是无规的。在外磁场作用下,原子磁矩有沿磁场方向取向的趋势,因此体系呈现出弱磁性。

总磁矩不为零的自由原子、离子或分子都具有正常顺磁性。典型的代表为氧分子 O_2 、氧化氮分子 NO 、稀土元素和铁族元素的顺磁性盐类以及高温情况下铁磁物质的顺磁性。通常用顺磁磁化率 χ 来表征顺磁物质的基本特性。它对温度的依赖关系有一定的规律性,从这一规律中可以直接测出各种顺磁离子或原子的磁矩。一般顺磁物质的 $\chi(T)$ 关系曲线有两种类型,第一类遵从居里(Curie)定律,即

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{1-14}$$

式中, C 称为居里常数, 实际上只有小部分物质的 $\chi(T)$ 遵从这一规律。第二类遵从居里-外斯(Weiss)定律, 即

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \tag{1-15}$$

式中, θ_p 称为顺磁居里温度。铁磁物质在高于居里温度时, 其 $\chi(T)$ 多符合这个规律。表 1.1~表 1.3 分别列出了室温下部分元素的原子磁化率 χ , 其中绝大多数的元素的原子磁化率大于零, 呈现顺磁性, 少数是负值, 呈现抗磁性^[1,3]。

表 1.1 主族元素的磁化率 $\chi (\times 10^{-6})$ ^[3]

I A	χ	II A	χ	III A	χ
Li	+24	Be	-10	B	-6.7
Na	+14	Mg	+10	Al	+17
K	+18	Ca	+50	Sc	+260
Rb	+18	Sr	+85	Y	+190
Cs	+29	Ba	+23	La	+112

表 1.2 部分过渡族元素的磁化率 $\chi (\times 10^{-6})$ ^[3]

IV	χ	V	χ	VI	χ	VII	χ
Ti	+160	V	+290	Cr	+165	Mn	+530
Zr	+120	Nb	+210	Mo	+85	Tc	+270
Hf	+72	Ta	+154	W	+53	Re	+65
Th	+130	U	+410	Pu	+600		

表 1.3 部分过渡族元素的磁化率 $\chi (\times 10^{-6})$ ^[3]

Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
2 430	5 320	5 650	1 275	33 100	356 000
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
193 000	99 800	70 200	44 100	26 100	71

过渡族元素有铁族(3d 壳层未填满电子)、钪族(4d 壳层未填满电子)、铂族(5d 壳层未填满电子)以及镧族(6d 壳层未填满电子)。其中铁族元素在使用上非常广泛, 因而研究得比较充分, 下面我们介绍一下铁族元素的顺磁性。表 1.4 列出了 3d 过渡族元素离子的有效磁子数, 其中理论值的计算采用了两种公式 $2\sqrt{S(S+1)}$ 和 $g_J\sqrt{J(J+1)}$ 。从表中可以发现, 实验值与前面式子的计算结果基本相同, 这表明铁族元素离子的磁矩主要是由电子自旋

磁矩贡献,而轨道磁矩贡献很小。这种轨道磁矩基本无贡献是由于轨道角动量“冻结”的缘故,冻结的原因是晶场作用。对于晶场作用下轨道角动量的冻结问题可以归纳为以下几点:① 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角动量的本征态,因而在磁场下不会进一步分裂,造成轨道角动量的冻结。② 角动量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。③ 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,因此在晶场作用下不存在自旋角动量的“冻结”^[3]。

表 1.4 3d 过渡族离子的有效磁子数^[3]

离 子	组 态	J	L	S	$g_J \sqrt{J(J+1)}$	$2 \sqrt{S(S+1)}$	实 验 值
V^{5+}	$3d^0$	0	0	0	0	0	抗磁
$Sc^{2+} Ti^{3+}$	$3d^1$	3/2	2	1/2	1.55	1.73	—
V^{4+}	$3d^1$	3/2	2	1/2	1.55	1.73	1.75~1.79
Ti^{2+}	$3d^2$	2	3	1	1.63	2.83	—
V^{3+}	$3d^2$	2	3	1	1.63	2.83	2.70~2.85
V^{2+}	$3d^3$	3/2	3	3/2	0.77	3.87	3.81~3.86
Cr^{3+}	$3d^3$	3/2	3	3/2	0.77	3.87	3.68~3.86
Mn^{4+}	$3d^3$	3/2	3	3/2	0.77	3.87	4.00
Cr^{2+}	$3d^4$	0	2	2	0	4.90	4.80
Mn^{3+}	$3d^4$	0	2	2	0	4.90	5.05
Mn^{2+}	$3d^5$	5/2	0	5/2	5.92	5.92	5.2~5.96
Fe^{3+}	$3d^5$	5/2	0	5/2	5.92	5.92	5.4~6.0
$Co^{3+} Fe^{2+}$	$3d^6$	4	2	2	6.70	4.90	5.0~5.5
Co^{2+}	$3d^7$	9/2	3	3/2	6.64	3.87	4.4~5.2
Ni^{2+}	$3d^8$	4	3	1	5.59	2.83	2.9~3.4
Cu^{2+}	$3d^9$	5/2	2	1/2	3.55	1.73	1.8~2.2
$Zn^{2+} Cu^{+}$	$3d^{10}$	0	0	0	0	0	抗磁

2. 抗磁性

有些磁介质磁化后,附加磁场与外磁场反向,介质中的磁场略小于外磁场,但两者大小相差很小,这类介质称为抗磁质。抗磁性是一种非常微弱的磁性,它的相对磁化率为负值,且非常小,大约为 10^{-5} 数量级。抗磁效性是普遍存在的,它是所有物质在外磁场作用下毫无例外的具有的一种属性。产生抗磁效应的机制有两种:

1) 原子壳层中电子的轨道运动在外磁场中受电磁感应作用而产生附加磁矩。由于这一附加磁矩与外磁场方向相反,因此是一种抗磁效应。由于所有原子都带有轨道磁矩,所以这种效应是普遍存在的。但是大多数物质的抗磁效应因为被较强的顺磁性所掩盖而不能表现出来,只有在不具有固有原子磁矩的物质中才表现出来。

2) 金属中的传导电子在外磁场中由于能量量子化而产生抗磁效应。但是,传导电子在外磁场中也产生顺磁效应,并且其顺磁磁化率是抗磁磁化率的 3 倍。因此,仅就传导电子而言并不表现出抗磁性^[1]。

抗磁性物质主要包括惰性气体、碱金属离子、氟族元素、不含过渡族元素的离子晶体、不含过渡族元素的共价键化合物、某些非金属和几乎所有的有机化合物和生物组织。这些抗磁物质中绝大多数的抗磁磁化率不随温度的变化而变化,称为经典抗磁性。

下面介绍抗磁性的经典理论。对抗磁质来说,在没有外磁场作用时,虽然分子中每个电子的轨道磁矩与自旋磁矩都不等于零,但分子中全部电子的轨道磁矩与自旋磁矩的矢量和却等于零,即分子固有磁矩 m 为零。所以,在没有外磁场时,抗磁质并不显现出磁性,但在外磁场作用下,分子中每个电子的轨道运动将受到影响,从而引起附加轨道磁矩 Δm ,而且附加轨道磁矩 Δm 的方向必是与外磁场的方向相反^[4]。

如图 1.2 所示,设一电子以半径 r ,角速度 ω 绕核做逆时针轨道运动,电子的轨道磁矩 m' 的方向与外磁场的磁感应强度 B_0 的方向相反。可以证明,电子在洛伦兹力 F 的作用下,其附加轨道磁矩 $\Delta m'$ 与 B_0 的方向相反。如果上述电子以角速度 ω 绕核做顺时针运动,同样可以证明,其 $\Delta m'$ 亦与 B_0 的方向相反。由于分子中每个电子的附加轨道磁矩 $\Delta m'$ 都与外磁场的磁感应强度 B_0 的方向相反,所有分子的附加磁矩 Δm 的方向亦与 B_0 的方向相反。因此,在抗磁质中就要出现与外磁场 B_0 方向相反的附加磁场 B' 。于是,抗磁质内的磁感应强度 B 的值要比 B_0 略小一点,即 $B = B_0 - B'$ 。我们在表 1.5 中列出了惰性气体原子以及若干晶体中离子的抗磁磁化率值。

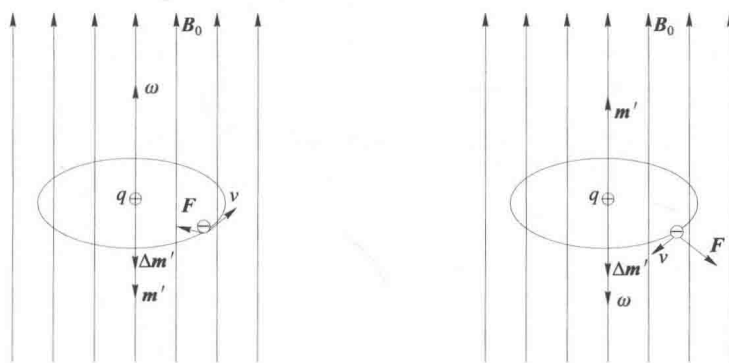


图 1.2 抗磁质中附加磁矩与外磁场方向相反^[4]

表 1.5 惰性气体原子以及若干晶体中离子的抗磁磁化率 χ ($10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$)^[1]

元 素	组 态	χ (实验)	χ (理论)
He	$1s^2$	-2.02	-1.86
Ne	$2p^6$	-6.96	-5.8~-11.4
Ar	$3p^6$	-19.23	-18.8
Kr	$4p^6$	-28.02	-31.7~-42.0
Xe	$5p^6$	-42.02	-42.9~-66.0

续表

元 素	组 态	χ (实验)	χ (理论)
F^-	$2p^6$	-9.4	-8.1
Cl^-	$3p^6$	-24.2	-25.2
Br^-	$4p^6$	-34.5	-39.2
I^-	$5p^6$	-50.6	-58.5
Li^+	$2s^0$	-0.7	-0.7
Na^+	$3s^0$	-6.1	-4.1
K^+	$3p^6 4s^0$	-14.6	-14.1
Rb^+	$4p^6 5s^0$	-22.0	-25.1
Cs^+	$5p^6 6s^0$	-35.1	-38.7
Mg^{2+}	$3s^0$	-4.3	-3.1
Ca^{2+}	$3p^6 4s^0$	-10.7	-11.1
Sr^{2+}	$4p^6 5s^0$	-18.0	-21.0
Ba^{2+}	$5p^6 6s^0$	-29.0	-32.6

3. 铁磁性

有些磁介质磁化后,附加磁场与外磁场同向,介质内的磁场增强很大,甚至可以达到外磁场的成千上万倍,这种磁介质叫铁磁质。铁磁质具有下面五个磁化特点:① 铁磁质内部磁场 $B \gg B_0$;② 增加 B_0 , B 也增加,但不成线性关系;③ 有剩磁现象;④ 对铁磁质加热,当温度达到某值时,变成顺磁质;⑤ 存在磁滞现象。

为了研究铁磁质的磁化规律,我们可以用实验测定在不同的外磁场 H 下,铁磁质内部的磁感应强度 B ,实验装置如图 1.3 所示。在空心螺绕环中通上电流 I ,其中的磁场强度 H 仅与电流 I 有关。环中放入待研究的铁磁质后,磁场强度 H 不变,但磁感应强度 B 增大,其数值可以通过与之相连的高斯计进行测定。

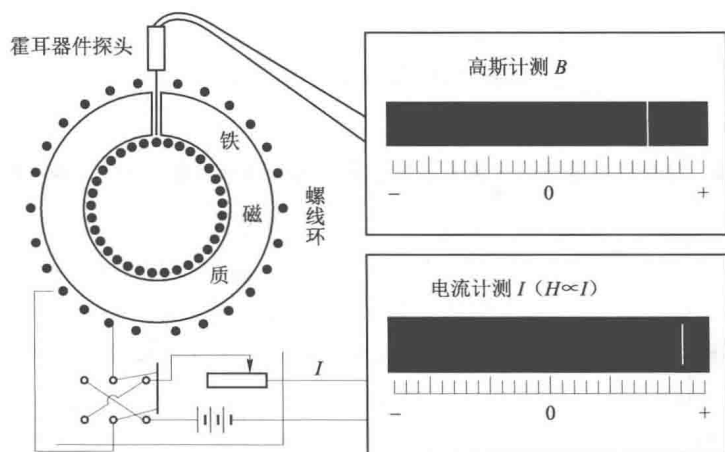


图 1.3 测量铁磁质磁化曲线的实验装置

铁磁质内部的 B 与外加磁场强度 H 的变化曲线如图 1.4 所示,这条曲线被称为磁滞回线。从图中可以看到,通正向电流 I ,且逐渐增加,则磁场强度 H 逐渐增加。初时 B 随之缓慢变化(oa),然后急剧增加(ab),之后又缓慢增加至达到饱和值 B_m (bc),进入磁饱和状态。 oc 叫起始磁化曲线,减小 H , B 随之减小,但比增加时对应的值大。当外磁场为零时, $B = B_r \neq 0$,称为剩磁现象, B_r 称为剩余磁感应强度(简称剩磁)。要使 $B = 0$,必须加反向磁场(电流取反向)。当反向磁场加至 H_c 时, $B = 0$, H_c 称为矫顽力, de 称为退磁曲线。继续增加反向外磁场,逐渐达到反向饱和状态。减小反向磁场 H , B 也随之减小。当反向磁场减小到 0 时, $B \neq 0$,出现反向剩磁现象。增加正向磁场,反向 B 减小, $H = H_c$ 时, $B = 0$ 。继续增加 H , B 达到饱和状态。这样 $abcdefghc$ 构成一封闭曲线,称为磁滞回线。由曲线看出, B 与 H 不成线性关系,甚至不是单值关系, B 不仅与 H 有关,而且还与磁化的历史有关。

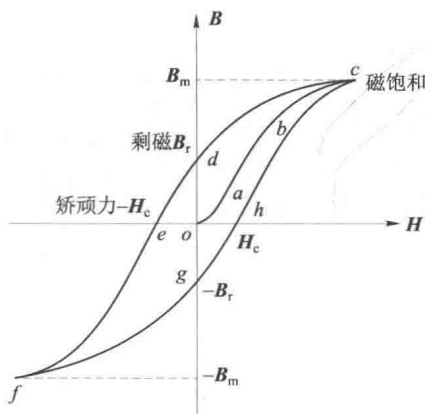


图 1.4 磁滞回线

理论表明:磁滞回线所包围的面积正好等于一个循环铁芯单位体积所损耗的能量。而这部分能量由电源提供,所以在制造电动机、镇流器、变压器时,尽量选面积较小(矫顽力较小)的铁磁质。这类铁磁质称为软磁质。硬磁质(矫顽力较大)可用来作永久磁铁。

铁磁质之所以具有以上特点,是与其内部的分子中电子的自旋磁矩分不开的。在铁磁质内部,分子中各电子的自旋磁矩之间,有一种纯量子效应,称为交换耦合作用。它的结果使各电子自旋磁矩自发地按一定方向排列起来,形成自发的磁化饱和区。但这种自发饱和区不是太大,一般在 10^{-4} m 限度内,称为磁畴,如图 1.5(a)所示,各磁畴的自旋磁矩方向各不相同,杂乱无章,对外不显磁性。图 1.5(b)是在金相显微镜下观测到的磁畴。当外加磁场后,如图 1.6 所示,各磁畴方向与外磁场方向逐渐趋于一致。当外磁场很强时,各磁畴方向完全趋于和 H 一致的方向,显示出很强的磁性。各磁畴转向过程不是连续平缓进行的,而是突发进行的。因为磁畴壁间有摩擦力,大磁畴吞并小磁畴也是突发性的。所以 B 与 H 不成线性关系,且 B 落后于 H 。当外加磁场去掉后,内部各磁畴由于摩擦作用回不到原来的杂乱无章状态,所以有剩磁现象。加热铁磁质,当温度很高时,就破坏了电子自旋之间的交换耦合作用,使自旋处于混乱状态,所以变成顺磁质。每一种铁磁质都有各自的临界温度 T_c (铁磁相变),称为居里点^[4]。

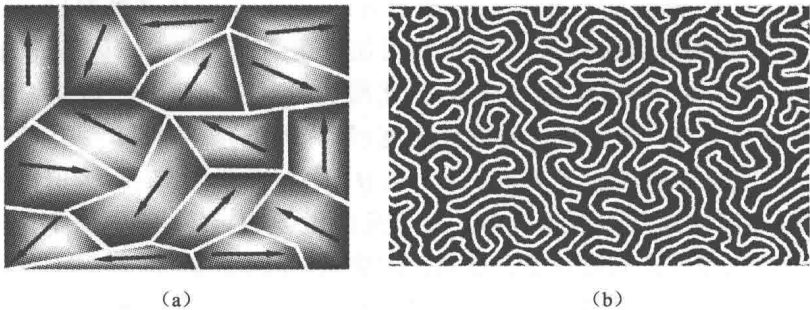


图 1.5 磁畴
(a) 磁畴示意图; (b) 金相显微镜下观测到的磁畴

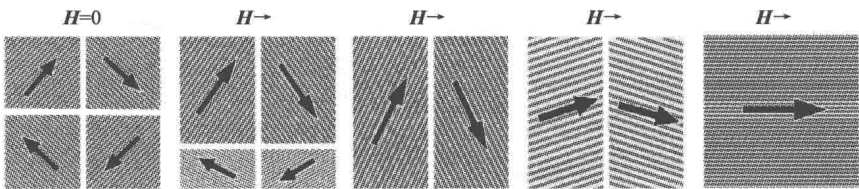


图 1.6 磁畴取向随外磁场的变化

4. 反铁磁性

反铁磁性物质中磁性离子构成的晶格,可以分为两个相等而又相互贯穿的“子晶格”A和“子晶格”B,“子晶格”A处的磁性离子和“子晶格”B处的磁性离子自旋存在反向的趋势,如图 1.7 所示。虽然在反铁磁性物质中,整个晶体的磁矩处于自发的有规则的排列状态,但两种相反的磁矩正好抵消,总磁矩为零。由于反铁磁的磁矩排列并不产生有效磁化,所以表现为顺磁性。反铁磁性物质在所有的温度范围内都具有正的磁化率,但其磁化率随温度有着特殊的变化规律。图 1.8 给出了反铁磁性磁化率随温度的变化关系,可以看到反铁磁物质的磁化率具有一个尖锐的峰值。在峰值的低温一方,其磁矩基本上保持着上述反平行排列,类似于铁磁体居里温度以下的平行排列。在这个范围内,磁化率是随温度增加的,这是

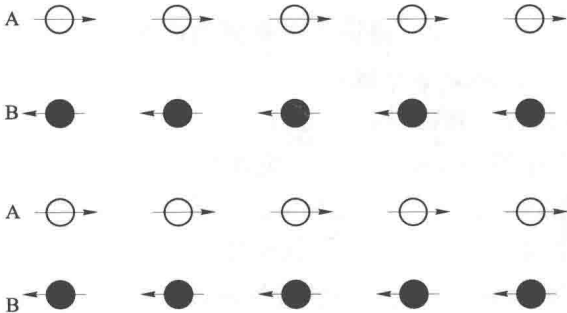


图 1.7 “子晶格”A 和“子晶格”B 的反铁磁排列^[5]

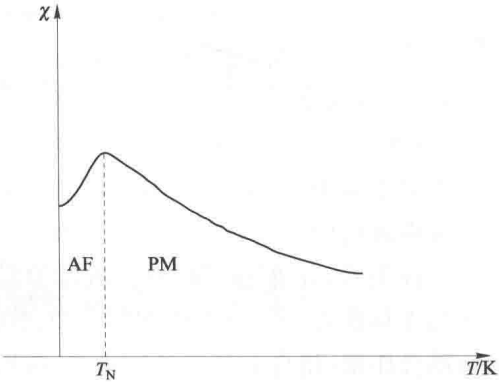


图 1.8 反铁磁性物质磁化率随温度的变化关系