

磁 化 学

黄 为 华 编

南 京 工 学 院 印

1 9 8 5. 3

序 言

化学理论中电的作用问题已为化学家所熟悉。但磁的作用问题至今仍很生疏，不大注意研究。化学物质内部遍及外层电子的自旋运动和轨道运动。这些运动有了角动量就有了磁矩。磁矩的相互作用也主宰着化学物质材料的性能，因此磁化学的研究应该成为化学理论核心问题。

不论原子，分子或固体内部的电子磁行为一般可三种类型，一种是处在填满的原子实亚壳层中或是配对成键的电子，这种电子能对抗外磁场作用呈现抗磁性。第二种电子是处在未填满壳层的未配对的 d 电子或 f 电子，或称磁性电子，它们基本是定域在原子中的成为顺磁性。或能与体系中其他原子的许多同型电子起量子力学的交换作用使物质成为铁磁性。第三种电子是离域的，处在原子的最外层能遍布在整个分子或晶粒中。称为巡游电子。例如金属钠的 $3s$ 电子。这种电子是金属键的本源。这种巡游电子具有更弱的顺磁性。原子中的旋——轨偶合，Zeeman 效应，都说明磁性的作用促使电子能级的分裂。磁性原子受同围晶场的静电作用，有可能猝灭其电子的轨道运动，改变其电子自旋状态，使原来的磁化率受到影响。因此，化学物质的电子结构与磁性能的关系是磁化学核心的课题。

本书主要讨论电子结构和磁性能的关系。是在大学结构化学或

初步量子化学基础上编写的。可供无机化学，物理化学，结构化学课程师生作为教学参考。

由于编者水平有限，再加上时间匆促，谬误之处难免。恳请读者批评指正。

黄为华

一九八五年三月

第一章 初步的综述

§ 1. 导 言

磁化学是主要研究化学物质的电子结构与磁性能关系的科学。从磁学测试得来的信息来探索化学物质内部电子运动及其相互作用规律。从而推论化学结构。化学反应。催化。吸附以及固体特殊性能等作用的实质。另一方面。由结构化学。量子化学近代的发展。按电子运动的量子理论来推知化学物种的磁性能。与磁学方法实验结果相比较。从而证实化学物种内部的电子运动情况。物质结构的型式。以及内部电子间的相互作用等。

用磁学方法得来的信息来探索化学结构以及物质内部电子相互作用的方法目前可分为两大类：一类是物质置在外磁场中。在外磁场作用下测得磁化率。磁矩。磁化强度等数据。来标志该物质的磁性能。另一大类是通过磁共振法。由共振波谱来标志磁性能。以上方法都能反映物质的化学结构和物质内部电子运动信息的一部分。但磁共振法近代已有大量的核磁共振和顺磁共振专著文献可供查阅。本书主要论及化学电子结构与磁化率。磁矩间的联系规律。即通过磁化率 χ 和磁矩 μ 等的数据来讨论化学结构。

一切物质磁性的来源是由电子的轨道运动。电子的自旋运动和核自旋运动来决定的。但核自旋比起前两者的角动量要小得多。故电子的轨道和自旋运动以及它们的偶合和波函数重迭主宰着化学物种的磁性。有了电子轨道或自旋的运动就有了轨道角动量或自旋角动量。有了角动量就有了磁矩 μ 。一个物体（原子、分子、或固体晶粒。）中所有磁矩的矢量和即为该物质的磁化强度 M 。但一切物

质的磁性能还是以原子磁矩为基础。所以用原子的总轨道角动量量子数 L ，原子总自旋角动量量子数 S 和原子的总角动量量子数 J 作为来决定物质磁性能的主要参数。即磁化率 χ 或磁矩 μ 是 S 、 L 、 J 的函数。物质的磁性能许多的都由量子数 S 、 L 、 J 所决定。磁化学中许多的公式都和基态的 S 、 L 、 J 三个量子数有关。

§ 2. 化学物质按磁性的分类

化学物质按磁性一般可分为抗磁性、顺磁性和铁磁性三大类。而铁磁性又可分为铁磁性物质、反铁磁性物质和亚铁磁物质三种。

1. 抗磁性：惰性气体，有机化合物，亚壳层电子完全被填满的离子及盐，金属中如 Be 、 Zn 、 Cd 、 In 、 Hg 、 Pb 和 Bi 等都是抗磁性物质。它们的电子全部是配对的，基态谱项一般都是 1S_0 ，其磁矩为零。因为自旋、轨道和总角动量量子数都是零。抗磁性物质的磁化率 χ 是数值甚小的负数，一般典型的数值约为 -10^{-6} 。磁化率为负值的原因可由相似于 Lenz 定律来解释。即外施磁场 H 作用于抗磁原子中使每个电子轨道运动对 H 进动，则感应一个相反的磁矩 μ_2 致使磁化率为反号。

2. 顺磁性：凡物质中含有未配对的电子就具有本征磁矩，就有了顺磁性。但这种物质的原子磁矩是无序的。各个方向都有。从而不产生净余的磁化强度。发生无序的磁矩在外施磁场下能沿外场方向产生磁化。磁化率数值是较小的正数。顺磁性在电子结构上有四种型式：

(I) Langevin 顺磁——是定域于原子中的未配对电子运动

而引起的。一般离子中的 3d 或 4f 磁性电子常造成 Langevin 顺磁。是本征磁矩的来源。受热搅动的影响使磁矩散乱地定位。磁化率与温度成反比的关系。 $\chi = C/T$ 。

(II) Pauli 顺磁——是由巡游（离域）的异电电子所引起的。例如金属钠的外层 3s 电子等。磁化率受温度的影响甚小。

(III) Van Vleck 顺磁——抗磁物质中电子虽全部配对。但由于结构的不对称性而引起的一些顺磁性。称为 Van Vleck 顺磁。磁化率也和温度无关。

(IV) 杂质和缺陷顺磁——晶体中的杂质和点阵缺陷。常引出了未配对电子。物系的总自旋不可能为零。它们的自旋贡献出一定的顺磁性。可由顺磁共振谱中反映出来。

3. 铁磁体——铁。钴。镍以及某些稀土金属及其合金以及极少数的某些氧化物属于此类。这类固体的磁化率是特别大的正数。在某个临界温度 T_c （居理温度）以下。纵使没有外施磁场。会呈现自发磁化。这是因为电子自旋间有量子力学的正交换作用所致。使物质内部自发磁化。发生很大的内磁场。也叫 Weiss 分子场。在高于 T_c 的温度。它变成为顺磁体。

4. 反铁磁体——如铂。钨。钽。铬等金属和某些合金。以及 MnO 。 MnS 。 $MnTe$ 。 FeO 。 CoO 。 NiO 等。它们自发磁化的磁矩有两个相反方向平行排列。相邻近的磁矩是反平行排列的正好抵消。总的磁矩为零。磁化率比顺磁物质为大。但随温度变化较小。在某一温度叫尼尔（Neel）温度 T_N 时。磁化率——温度曲线出现最大值。

5. 亚铁磁体——广大的铁氧体物质属于此类。温度低于居理

点Tc时象铁磁体，但磁化率不如铁磁体那么大。铁氧体物质由氧原子包围有两种次晶格自发磁矩也是互反平行排列的，但不抵消，故有净余的自发磁化。铁氧体的结构一般有尖晶石型、石榴石型和磁铅石型三种。因为是铁磁性的氧化物，能耐氧化和腐蚀，绝缘度极大。广用于电子工业各种特殊性能的磁性材料中。

§ 3 磁化学中的基本物理量

1. 磁矩 μ 。电子的轨道运动，电子自旋及核自旋都会产生磁矩。相当于一个磁偶极。

物理上磁矩 μ 的大小是用迴路电流强度 I 乘以该迴路所包含的面积 A 来衡量。即

$$\mu = I \cdot A$$

可以证明轨道或自旋运动生成的磁矩 μ 是和角动量 P 成正比的。

$$\mu = \frac{e}{2m} P$$

其比值 $e/2m$ 称为旋磁比。上式的单位都是采用电磁单位 (CGSM) 的。若上式我们量度磁矩仍用 CGSM 单位。(尔格/高斯)。而荷质比 e/m 则用 CGSE 单位。($e = 4.8 \times 10^{-10}$ 静电单位，电子静止质量 $m = 9.1 \times 10^{-28}$ 克) 则上式必须引入一个系数

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{3 \times 10^{10}} \text{ 秒/厘米。因为： } 1 \text{ [电磁电荷单位] } = 3 \times 10^{10} \text{ [静电电荷单位]}$$

〔静电电荷单位〕另外因电子是带负电荷的，前面要加一负号。

$$\mu = \frac{-|e|\hbar}{2mc} P$$

磁化学中，磁矩常用 Bohr 磁子 μ_B 为单位：

则

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} = 0.927 \times 10^{-20} \text{ (尔格/奥斯特)}$$

其中 $\hbar = h/2\pi = 1.0546 \times 10^{-27} \text{ (尔格·秒)}$

$$\mu_B = \frac{(4.8 \times 10^{-10}) \times (1.0546 \times 10^{-27})}{2 \times (9.1 \times 10^{-28}) \times (3 \times 10^{10})} = 0.927 \times 10^{-20}$$

尔格/奥斯特

磁矩的更普遍的定义，是以能量为基础的。磁矩在外磁场 H 中相互作用完成的功是：

$$W = +\mu \cdot H, \text{ 或 } \delta W = +\mu \delta H$$

磁体系能量总改变为 $\delta E = -\delta W$ 故磁矩的定义为：

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial H}$$

根据量子力学可以导出处于 E_1 能态分子在磁场方向的磁矩 μ_1

为：

$$\mu_1 = \frac{\partial E_1}{\partial H}$$

因此磁矩的单位可以是：（尔格·奥斯特⁻¹）。

若用SI制单位，则是A·m²。（安培·米²）。

2. 磁化强度M：是单位体积所有磁矩的矢量和。

$$M = \frac{\sum \vec{\mu}_i}{V}$$

3. 磁化率X。

(I) 体积磁化率：
$$\chi = \frac{M}{H_0}$$

(II) 摩尔磁化率：
$$\chi_{\text{摩尔}} = \frac{\chi \cdot m}{d}$$

其中 m = 分子量，d = 密度

第二章 原子结构与抗磁性

§ 1. 电子云大小和进动抗磁性

物质的抗磁性是存在外磁场下，物质内部的原子、分子的电子轨道运动。受外磁场作用而对磁场方向进动（Larmor进动）感应出“分子电流”，从而产生反抗外磁场的反向磁矩。因此抗磁性现象是很普遍的，没有例外的存在所有的物质中。抗磁磁化率 χ_A 一般很小，只有几十到几百的 $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{摩尔}$ 。许多实例中我们不能观察到这种现象，因为它被更强的顺磁效应所掩盖。

抗磁磁化率 χ_A 和电子轨道均方半径 γ^2 有简单的关系：

$$\chi_A = -N \frac{\partial^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \gamma^2 \quad (2.1)$$

因此电子轨道半径，亦即电子云的大小，可以从抗磁磁化率的信息来推知。它和物质的化学结构，化学键等有极重要的关系。

我们先从经典理论引入这个关系，再进一步用量子理论来描述。

1. 经典理论：

抗磁磁化率的经典推异是根据Langevin (1905) 和 Pauling (1920) 假定电子绕固定核轨道中以频率 ω_0 运行，作用于电子的库伦力和离心力平衡，若核电荷等于 Ze ，则有：

$$m\omega_0^2 \gamma = \frac{Ze^2}{\gamma^2}$$

γ 是电子和核的距离，因而我们得到轨道频率：

$$\omega_0 = \pm \frac{Ze^2}{m\gamma^3}$$

若外施磁场 H 是平行于 Z 一轴。则除了库伦力外还有洛伦兹力

$$F = -\frac{e}{c} [V \times H]$$

作用于电子。于是垂直于磁场平面力的平衡条件重新得为

$$m\omega^2 \gamma = -\frac{Ze^2}{\gamma^2} + \frac{e}{c} (\omega \gamma H)$$

其中 H 是磁场强度。 ω 是电子轨道频率。是由 ω_0 改变过来的。这个新频率给为

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{eH^2}{2mc\omega_0} + \frac{eH}{2mc} \right) \quad (2.2)$$

实际上 $eH/2mc$ 比 ω_0 要小得多。就有良好的近似：

$$\omega = \omega_0 + \frac{eH}{2mc} = \omega_0 + \omega_L \quad (2.3)$$

这就是说外施磁场下就把轨道频率变动了 ω_L 的大小。 ω_L 通常称为进动频率。或叫 Larmor 频率：

$$\omega_L = \frac{eH}{2mc} \quad (2.4)$$

这个加进去的 Larmor 频率就产生由外磁场感应引起额外分子电流和反向磁矩。如果添加的分子电流单位时间转数为 $\omega_L/2\pi$ 。则来自 Larmor 频率的电流得为

$$j = \frac{e\omega_L}{2\pi} \quad (2.5)$$

它受感应的反向磁矩则是

$$m_z = -\frac{j}{c} A = -\frac{e\omega_L}{2\pi c} A = -\frac{e^2 H}{4\pi m c} A \quad (2.6)$$

这里A是投影在X—Y平面中电子绕轨道的面积。 $A = \pi(x^2 + y^2)$

通过许多等同电子的平均值有：

$$x^2 + y^2 = z^2 = \frac{1}{2} \bar{\gamma}^2 \quad (2.7)$$

$\bar{\gamma}^2$ 示电子轨道投影到垂直H平面的半径均方值。对球状对称的电子壳层（电子云）。则

$$A = \frac{2}{3} \pi \bar{\gamma}^2 \quad (2.8)$$

故

$$m_z = -\frac{e^2 H}{8\pi m c^2} \bar{\gamma}^2 \quad (2.9)$$

$\bar{\gamma}^2$ 是一个电子轨道的均方半径。若一个原子含有Z个电子，则每克原子受外磁场作用磁矩改变为：

$$\Delta\mu_A = -\frac{Ne^2 H}{6\pi m c^2} \sum_i \bar{\gamma}_i^2 \quad (N \text{ 为 Avogadro 常数}) \quad (2.10)$$

摩尔抗磁磁化率为

$$\chi_A = -\frac{Ne^2}{6\pi m c^2} \sum_i \bar{\gamma}_i^2 \quad (2.11)$$

$$= -2.832 \cdot 10^{10} \sum_{i=1}^Z \bar{\gamma}_i^2 \quad (2.12)$$

很清楚抗磁性负号是Larmor进动的结果。所有的原子轨道或分子轨道不管是否具有永久磁矩都具有抗磁性。抗磁性只取决于电子轨

道的有效半径。而且与温度无关。这种经典的导出结果。不但适用于惰性气体。而且能用于稀溶液离子。离子的电子云在这种情况下相似于惰性气体的电子云。

2 量子力学的推导：

量子力学的物质抗磁理论。首先由 van Vleck (1926)，随后由 Pauling (1927) 作出的。球状对称电子云的原子或分子。能得出和经典相同的公式。但 γ^2 是按照量子力学平均值定理计算的。 γ

$$\overline{\gamma_i^2} = (\varphi_n | \gamma_i^2 | \varphi_n) \quad (2 \cdot 13)$$

φ_n 是轨道波函数。

在外磁场存在下。有 Z 个电子的一个原子。其哈密顿算符应为：

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^Z \left(p_i - \frac{e}{c} A(\gamma_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^Z U(\gamma_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^Z \frac{e^2}{|\gamma_i - \gamma_j|} \quad (2 \cdot 14)$$

这里 $U(\gamma_i)$ 是第 i 号电子与核的相互作用。 $V(|\gamma_i - \gamma_j|)$ 是在 γ_i 的电子和在 γ_j 的电子间的一般静电作用。如果这些作用外磁场对它们无影响则可以忽略它们。外磁均假定是恒定均匀的。平行于 Z 一轴。则矢势给为：

$$A = \frac{1}{2} [H \times \gamma] = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & j & k \\ H_x & H_y & H_z \\ x & y & z \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \{ (ZH_y - yH_z) i + (xH_z - zH_x) j + (yH_x - xH_y) k \}$$

$$= \frac{1}{2} \{ -y i + x j + 0 k \} H = \frac{H}{2} (-y, x, 0)$$

~10~

则 $\mathcal{H}$ 的期望值为:

$$\overline{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^Z \frac{\bar{p}_i^2}{2m} - \frac{eH}{2mc} \sum_{i=1}^Z (XP_y - YP_x)_i + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^Z (x^2 + y^2)_i \quad (2.15)$$

从而我们得出原子的平均磁矩:

$$\bar{m}_z = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H} = \frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^Z l_{z_i} - \frac{e^2 H}{4mc^2} \sum_{i=1}^Z (x^2 + y^2)_i \quad (2.16)$$

本征磁矩(顺磁项) 感应磁矩(抗磁项)

其中 $\hbar l_z = xP_y - yP_x$ 是一个电子轨道角动量的 z 一分量。在抗磁气体或溶液的原子中所有电子壳层都是封闭的, 亦即没有未配对电子的情况下, 原子是没有永久磁矩的, 而且在原子或离子的电场是球形对称的, 则(2.16)式第一项可以忽略去。第二项(抗磁项)取 $x^2 = y^2 = z^2 = \frac{1}{3} r^2$, 对于这样的电子组态, 我们得到平均的原子抗磁磁矩为:

$$M = - \frac{e^2 H}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \gamma_i^2 \quad (2.17)$$

因为哈密顿是球形对称的。(在晶体的情况下一般是不容许的)。

从而我们得到抗磁磁化率 $\chi_A^{dm} = \partial M / \partial H$ 得:

$$\chi_A^{dm} = - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \gamma_i^2 = - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z (\varphi_n | \gamma_i^2 | \varphi_n) \quad (2.18)$$

它和以前经典导出的公式是一样的。相当于进动抗磁。但量子力学导出的抗磁理论中, γ_i^2 是量子力学的期望值, $\gamma^2 = (\varphi_n | \gamma^2 | \varphi_n)$ 。

比经典具有深刻的微观意义。

若球状对称性被打乱，粒子的电子云不是球状对称的，则 (2.16) 式第一项不为零。但也在电子壳层都是封闭的情况，第一项的顺磁性称为极化顺磁，或叫 van Vleck 顺磁。是 van Vleck (1932) 首先建立以不对称原子或分子产生的顺磁效应附加到抗磁磁化率中实际上降低测得的 χ_A 的论点。实验上证实其正确性。van Vleck 顺磁与通常未配对电子所致的 Langevin 顺磁是十分不同的。它的来源是结构不对称，不是未配对电子造成的。所以是与温度无关的。因此，物质的抗磁磁化率包括进动抗磁和极化顺磁两种机理。

§ 2. 类氢原子的抗磁磁化率

设氢或类氢原子其主量子数为 n ，轨道量子数为 l 的量子态。按照 Bethe and Salpeter (1957) 用类氢原子精确波函数推出：

$$\overline{r^2}_{n, l} = \frac{a_B^2 n^2}{2Z^2} \{ 5n^2 + 1 - 3l(l+1) \} \quad (2.19)$$

其中 $a_B = h^2 / me^2 = 5.29 \times 10^{-9} \text{ cm}$ ，是 Bohr 半径，于是得磁化率为：

$$\chi_A = - \frac{Na_B^3 e^2}{6Z^2 mc^2} n^2 \left(\frac{5}{2} - \frac{3l(l+1)}{2n^2} + \frac{1}{2n^2} \right) \quad (2.20)$$

系数常数用具体数据计算整理后得：

$$\chi_A = -0.39663 \cdot 10^{-6} \frac{n^2}{Z^2} \{5n^2 - 3l(l+1) + 1\} \quad (2.21)$$

即抗磁磁化率正比于主量子数的四次方。我们用上式来计算氢原子基态 ($n=1, l=0$) 得

$$\chi_A = -2.38 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{摩尔} \quad (2.22)$$

但因为所有的氢在通常温度下都是分子态 (H_2)。 H_2 即使解离成原子基态会造成顺磁自旋。所以这个结果不能用实验来校验。

§ 2. 多电子原子的抗磁性——惰性

气体抗磁磁化率的计算

具有两个以上电子的原子。 $\bar{\gamma}^2$ 的计算就很困难。因为电子间有相互影响。与该核为 γ 的电子并不是与整个核电荷 Z 起作用而是核电荷 Z 要减去绕核周围球指电子电荷的作用。即有效核电荷 $Z_{\text{eff}}(\gamma) = Z - Z_{\text{el}}(\gamma)$ 。其中 $Z_{\text{el}}(\gamma)$ 按照通常的静电定律给出：

$$Z_{\text{el}}(\gamma) = 4\pi \int_0^r \rho(\gamma) \gamma^2 d\gamma \quad (2.23)$$

其中 $\rho(\gamma)$ 是在 γ 点的电子密度。这里只限于闭壳层的球状对称密度分布。

1. Van Vleck(1932) 计算方法

有效核电荷 Z_{eff} 粗糙地看作核电荷 Z 减去屏蔽常数 σ_{nl} 。因而 Z_{eff} 可看作依赖于主量子数 n 和轨道量子数 l 。 $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma_{nl}$ 。但是反过来屏蔽常数也可以更好地作为参数从原子或离子基

态或它们的磁化率中算出。

以量子数 n 和 l 壳层中的电子在库伦势场 $Z_{\text{eff}}e^2/\gamma$ 。按 (2.19) 式这个电子得到的 γ^2 应写成：

$$\bar{\gamma}_{n,l}^2 = \frac{a_B^2 n^2}{2(Z - \sigma_{n,l})^2} \{5n^2 + 1 - 3l(l+1)\} \quad (2.24)$$

若每个能级有 $2(2l+1)$ 次简并。对闭壳层的原子或离子说其抗磁磁化率则为

$$\chi_A = -N \frac{a_B^2 e^2}{6mc^2} \sum_{n=0}^{n_{\text{max}}} \frac{1}{2} \frac{(2l+1) \cdot n^2 \cdot \{5n^2 + 1 - 3l(l+1)\}}{(Z - \sigma_{n,l})^2}$$

其中双加号是遍及所有的占有态。即原子或离子中所有的电子组态。

2. Slater (1930) 计算法。

计算 $\bar{\gamma}^2$ 的方法是基于电子波函数的径向部分的解析表式。除了有效核电荷 Z_{eff} 外。还包含有“有效主量子数 n^* ”。(即用一般教本的 Slater 规则计算)。Slater 波函数 (STO) 径向部分：

$$\phi_{n,l}(\gamma) \sim \gamma^{n^*-1} \exp \left[\frac{(Z - \sigma_{n,l})\gamma}{n^* a_B} \right] \quad (2.26)$$

应用量子力学平均值求法： $\gamma^2_{n,l} = (\phi_{n,l} | \gamma^2 | \phi_{n,l})$ 最后得：

$$\bar{\gamma}_{n,l}^2 = \frac{a_B^2 (n^*)^2}{(Z - \sigma_{n,l})^2} \left(n^* + \frac{1}{2} \right) (n^* + 1) \quad (2.27)$$