

从微观角度理解顺磁介质的非线性性质

徐梓场 熊跃龙 王 鑫 刘全慧

(湖南大学物理与微电子科学学院理论物理研究所, 湖南 长沙 410082)

摘 要 假设磁矩和外磁场之间的相互作用服从量子力学, 可以建立顺磁介质的微观模型。简单的微观模型是, 外磁场中的近独立自旋粒子系统。统计物理计算结果发现磁化率和磁场的关系一般来说为具有非线性性质。

关键词 顺磁性; 磁介质; 磁化率; 非线性

UNDERSTANDING THE NONLINEARITY OF PARAMAGNETIC MEDIA FROM A MICROSCOPIC STRUCTURE OF MATTER

XU Ziyang XIONG Yuelong WANG Xin LIU Quanhui

(School for Theoretical Physics, College of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha, Hunan 410082)

Abstract Assuming that the interaction between the magnetic moment and the external magnetic field obeys quantum mechanics, the microscopic model of paramagnetic medium can be established. The simple microscopic model is a nearly independent spin particle system in the external magnetic field. Statistical physical calculation results show that the relationship between magnetic susceptibility and magnetic field is generally nonlinear.

Key words paramagnetism; magnetic medium; susceptibility; nonlinearity

在大学物理学教材中的电磁学部分中, 电磁介质是必不可少的部分。最简单的电磁介质具有线性、均匀性和各向同性这三个性质。实际上, 并不存在这种介质。那么, 电磁介质在什么条件下具有线性性质呢? 理解电磁介质, 必须建立起微观模型, 然后利用统计物理重构宏观关系。本文将主要研究最简单的磁介质模型, 介质依然具有均匀性和各向同性, 且不涉及铁磁质。

统计物理中最简单的顺磁性固体由大量近独立的粒子组成, 每个粒子带有自旋, 因而具有固有磁矩, 大小为 μ , 和外磁场 B 之间具有相互作用 $U = -\mu_z B$, 这里的磁场方向设为 z 方向, 就只要考虑磁矩在外场方向的投影。在经典力学和量子

力学中, 磁矩和外磁场相互作用的能量结果不同, 前者是连续的, 后者是分立的。在量子力学中, 分立的能级近似连续时, 量子力学结果过渡到经典力学结果。近独立定域系统服从的统计规律是玻尔兹曼统计。

本文第 1 节将介绍磁化率的统计物理定义。第 2 节介绍带任意自旋的粒子定域系统的磁化率, 其中分别给出了自旋 $1/2$ 粒子和很大自旋粒子的明显结果。第 3 节是简单的讨论和结论。

1 磁化率的统计物理定义

为了研究大量近独立带自旋粒子系统的磁化, 需要把这个磁矩系统放在外场 B 中。统计物

收稿日期: 2022-01-25; 修回日期: 2022-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11675051), 高等学校教学科研项目(DWJZW202136zn)。

通讯作者: 刘全慧, 男, 教授, 主要从事物理教学科研工作, 研究方向量子物理, 统计与凝聚态物理, qhliu@hnu.edu.cn; 王鑫, wangxin@hnu.edu.cn。

引文格式: 徐梓场, 熊跃龙, 王鑫, 等. 从微观角度理解顺磁介质的非线性性质[J]. 物理与工程, 2022, 32(6): 21-23, 33.

Cite this article: XU Z Y, XIONG Y L, WANG X, et al. Understanding the nonlinearity of paramagnetic media from a microscopic structure of matter[J]. Physics and Engineering, 2022, 32(6): 21-23, 33. (in Chinese)

理可以给出每个粒子的平均磁矩 $\bar{\mu}$, 设粒子的体密度为 n , 则磁化强度 $M = n\bar{\mu}$, 磁化率 χ 可以定义为

$$\chi = \frac{\partial \bar{M}}{\partial B} \quad (1)$$

让 $\chi = n\chi_1$, $\chi_1 \equiv \chi/n$ 是一个方便的记号

$$\chi_1 = \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial B} \quad (2)$$

这个量是每个粒子对磁化率的平均贡献。注意到磁化率是一个响应函数, 是磁化强度的涨落的一个定量刻画, 满足如下关系^[1,2]

$$\overline{M^2} - (\bar{M})^2 = kT \frac{\partial \bar{M}}{\partial B} = kT\chi \quad (3)$$

因此, 式(1)是磁化率在统计物理中的定义式。涨落是现代统计物理中的核心概念, 把涨落和唯象量联系起来, 是现代统计物理最本质的内容之一。

对于近独立的磁矩组成的系统, 式(2)给出

$$\overline{\mu^2} - (\bar{\mu})^2 = kT \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial B} = kT\chi_1 \quad (4)$$

把式(2)和粒子数涨落的公式^[2]进行比较, 会发现 χ 相当于等温压缩系数 κ_T 。 χ 和 κ_T 有同样的临界指数约 1.3^[2], 在英文文献中常常用同样的单词 susceptibility。这个单词有敏感性这一含义。在磁介质中, 敏感性指的是, 当外磁场改变时, 磁介质磁化强度如何涨落。

电磁学中, 常常通过比值形式定义磁化率

$$\chi = \frac{M}{B} = n \frac{\bar{\mu}}{B} \quad (5)$$

注意到式(5)和式(2)之间有细微的差别。当外场方向反向时, 磁化方向会改变, 但各向同性介质的磁化率不变。因此, 磁化率 χ 按弱场 B 展开的时候, 不含 B 的奇数次方项,

$$\chi = \chi^{(0)} + \chi^{(2)} B^2 + \chi^{(4)} B^4 + \dots \quad (6)$$

会发现 $\bar{\mu}/B$ 和 $\partial \bar{\mu}/\partial B$ 这两个量的零阶部分相等, 在高阶部分有数值系数上的差别。所谓线性介质, 指的是

$$\chi \approx \chi^{(0)}, \quad \text{或} \quad M \approx \chi^{(0)} B \quad (7)$$

也就是, 对于线性介质, 磁化率的两种定义, 式(2)和式(5), 没有差别。一个自然的问题是, 从微观角度, 式(6)成立吗? 第2节将研究最简单的模型出发, 结果表明式(7)不成立。其实, 从更加一般性的意义上, 从文献[3]及其参考文献可知, 几乎没有线性介质。

2 具有带任意自旋粒子的定域系统

给定外磁场方向, 自旋为 1/2 粒子的磁矩只有和外场相同和相反这两个方向; 自旋为 1 粒子的磁矩除了和外场相同和相反这两个方向, 还有一个磁矩方向和外场垂直; 以此类推。而所谓外场中带高任意自旋粒子的定域系统指的是, 系统由大量近独立的磁矩组成, 每个磁矩的固有磁矩为 μ_c , 引入一个方便的记号 $\mu_j \equiv \mu_c / \sqrt{j(j+1)}$, ($j = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$), 给定一个 j , μ_j 沿磁场方向有 $2j+1$ 个指向, 磁矩的投影的大小为

$$\mu_z(m) = m\mu_j \quad (m = -j, -j+1, \dots, j) \quad (8)$$

和磁场的相互作用能级为

$$\epsilon_m = -\mu_z(m)B = -m\mu_j B \quad (9)$$

单粒子的配分函数是,

$$Z_1 = \sum_{m=-j}^j \exp\left(m \frac{\mu_j B}{kT}\right) \quad (10)$$

注意, 配分函数中的求和是对所有量子态进行, $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ 。这个配分函数可以写成闭合形式, 而且磁化强度可以一般性地表达成为布里渊函数^[2,3], 在磁矩和外场的相互作用服从经典力学的时候, 这个函数是郎之万函数。尽管布里渊函数、郎之万函数等都实际出现在本文中, 但由于它们本质上都是初等函数, 不引入这些函数不会影响本文的讨论。

每个粒子的平均磁矩 $\bar{\mu}_j$ 为

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_j &= \frac{1}{Z_1} \sum_{m=-j}^j \mu_z(m) \exp\left(m \frac{\mu_j B}{kT}\right) \\ &= \frac{1}{Z_1} \sum_{m=-j}^j m\mu_j \exp\left(m \frac{\mu_j B}{kT}\right) \\ &= kT \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1 \end{aligned} \quad (11)$$

每个粒子磁矩的涨落为

$$\begin{aligned} \overline{\mu_j^2} - (\bar{\mu}_j)^2 &= \frac{1}{Z_1} \sum_{m=-j}^j (m\mu_j)^2 \exp\left(m \frac{\mu_j B}{kT}\right) - \\ &\quad \left[\frac{1}{Z_1} \sum_{m=-j}^j m\mu_j \exp\left(m \frac{\mu_j B}{kT}\right) \right]^2 \\ &= kT \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial B} \end{aligned} \quad (12)$$

立即看出式(12)就是式(3)或者式(4)的具体体现。

下面研究两种极限情况, 首先研究自旋 1/2 粒子的定域系统, 然后研究粒子的自旋量子数很

大的定域系统。

2.1 自旋 1/2 粒子系统

自旋 1/2 粒子即粒子的自旋量子数为 $j = 1/2$, 每个粒子带有固有磁矩 μ 且这个磁矩沿磁场只有向上和向下两个指向。根据式 (10), $Z_1 = \exp(-\mu B/kT) + \exp(\mu B/kT)$ 。每个粒子的平均磁矩为^[1,2]

$$\bar{\mu} = \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \quad (13)$$

每个粒子对磁化率的平均贡献为

$$\chi_1 = \frac{1}{kT} \left[\mu \operatorname{sech}\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \right]^2 \quad (14)$$

每个粒子磁矩的涨落是

$$\begin{aligned} \overline{\mu^2} - (\bar{\mu})^2 &= \mu^2 \left\{ 1 - \left[\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \right]^2 \right\} \\ &= \left[\mu \operatorname{sech}\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \right]^2 \end{aligned} \quad (15)$$

其中 $\overline{\mu^2} = \mu^2$, 这是由于磁矩无论指向向上还是指向向下, 大小都是一样。

很明显, 式 (14) 给出的 χ_1 对外场 B 的依赖关系是非线性的, 也就是不满足式 (6)。为了更为清晰地看出这一点, 我们把有关结果画在图 1 和图 2 中, 其中虚线是顺磁性介质经典理论即郎之万理论的结果。为了方便和经典结果进一步比较, 现在把 χ_1 按弱场做泰勒展开, 这个弱场用无量纲磁感应强度 $\mu B/kT$ 较小来表征

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{\mu^2}{kT} - \left(\frac{\mu B}{kT}\right)^2 \frac{\mu^2}{kT} + \frac{2}{3} \left(\frac{\mu B}{kT}\right)^4 \frac{\mu^2}{kT} + \\ &O\left[\left(\frac{\mu B}{kT}\right)^6\right] \end{aligned} \quad (16)$$

很明显, 只有弱场 $\mu B/kT \rightarrow 0$ 的极限下, 磁化强度 M 是磁场 B 的线性函数, $M \approx (n\mu^2/kT)B$ 。

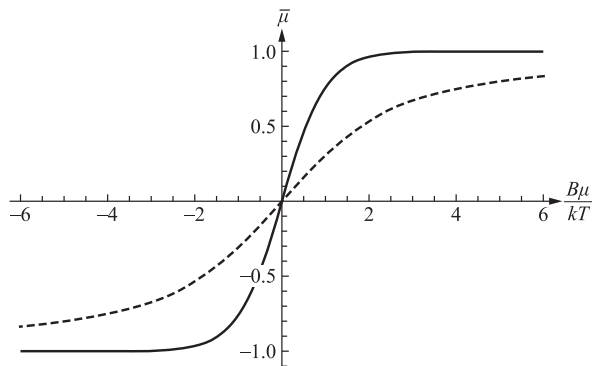


图 1 磁矩 $\bar{\mu}$ (单位为 μ) 作为 $\mu B/kT$ 的函数。极端量子情况 (自旋 1/2 粒子, 实线) 和经典情况 (郎之万理论, 虚线) 之间只有定量的差别

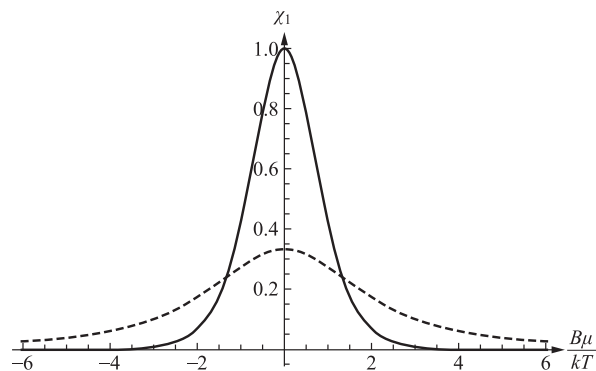


图 2 χ_1 (单位为 μ^2/kT) 作为 $\mu B/kT$ 的函数。极端量子情况 (自旋 1/2 粒子系统, 实线) 和经典情况 (郎之万理论, 虚线) 之间只有定量的差别

2.2 自旋量子数很大粒子的定域系统

所谓粒子的自旋量子数很大, 即式 (9) 中 $j \gg 1$, 配分函数是 Z_1 [式 (10)] 可以化为积分

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{m=-j}^j \exp\left(m \frac{\mu_j B}{kT}\right) \Delta m \\ &\approx \int_{m=-j}^j \exp\left(m \frac{\mu_j B}{kT}\right) dm \\ &\approx \frac{kT}{\mu_j B} \int_{m=-j}^j \exp\left(\frac{m \mu_j B}{kT}\right) d\left(\frac{m \mu_j B}{kT}\right) \\ &\approx 2 \frac{kT}{\mu_j B} \sinh\left(\frac{j \mu_j B}{kT}\right) \end{aligned} \quad (17)$$

每个粒子平均磁矩为

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_j &= kT \frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} = j \mu_j \coth\left(\frac{B j \mu_j}{kT}\right) - \frac{kT}{B} \\ &= \mu_c \coth\left(\frac{B \mu_c}{kT}\right) - \frac{kT}{B} \end{aligned} \quad (18)$$

每个粒子对磁化率的贡献为

$$\chi_1 = \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial B} = \frac{1}{B^2} - \left(\frac{\mu_c}{kT}\right)^2 \operatorname{csch}\left(\frac{B \mu_c}{kT}\right)^2 \quad (19)$$

这是顺磁性的郎之万理论^[2]。式 (19) 中 χ_1 对外场 B 的依赖关系是非线性的。把 χ_1 进行弱场展开到无量纲磁感应强度 $\mu B/kT$ 的四阶项

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{1}{3} \frac{\mu_c^2}{kT} - \frac{1}{15} \left(\frac{\mu_c B}{kT}\right)^2 \frac{\mu_c^2}{kT} + \frac{2}{189} \left(\frac{\mu_c B}{kT}\right)^4 \frac{\mu_c^2}{kT} + \\ &O\left[\left(\frac{\mu_c B}{kT}\right)^6\right] \end{aligned} \quad (20)$$

很明显, 只有零场 $\mu B/kT \rightarrow 0$ 的极限下, 磁化强度是磁场的线性函数。最低项即顺磁性的居里定律 $M \approx (n\mu_c^2/3kT)B$, 也就是所谓的线性性质。

通过比较式 (20) 和式 (16), 可以发现如下两点。

(下转第 33 页)

- [11] 洪光烈,张寅超,周孟然,等. 基于 Raman 激光雷达反演大气污染气体浓度几种方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, (7): 1249-1252.
HONG G L, ZHANG Y C, ZHOU M R, et al. Method for retrieving pollution gas concentration from Raman lidar return [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, (7): 1249-1252. (in Chinese)
- [12] WU Y X, MAO N N, XIE L M, et al. Identifying the crystalline orientation of black phosphorus using angle-resolved polarized Raman spectroscopy [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54: 2366-2369.
- [13] TAN Q H, SUN Y J, LIU X L, et al. Breakdown of Raman selection rules by Fröhlich interaction in few-layer WS₂[J]. Nano Research, 2021, 14: 239-244.
- [14] ZHANG J. Single photon-chiral phonon entanglement in monolayer WSe₂ [J]. Journal of Semiconductors, 2019, 40(7): 070404.
- [15] CONG X, LIU X L, LIN M L, et al. Application of Raman spectroscopy to probe fundamental properties of two-dimensional materials[J]. npj 2D Materials and Applications, 2020, 4: 13.
- [16] 吴娟霞, 谢黎明. 二维材料的拉曼光谱研究进展[J]. 科学通报, 2018, 63(35): 3727-3746.
WU J X, XIE L M. Progress on Raman spectroscopy of two-dimensional materials[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, 63(35): 3727-3746. (in Chinese)
- [17] WANG Y, XIAO J, ZHU H Y, et al. Structural phase transition in monolayer MoTe₂ driven by electrostatic doping[J]. Nature, 2017, 550: 487-491.
- [18] ZHU J Q, WANG Z C, YU H, et al. Argon plasma induced phase transition in monolayer MoS₂[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(30): 10216-10219.
- [19] CHEN S Y, GOLDSTEIN T, VENKATARAMAN D, et al. Activation of new Raman modes by inversion symmetry breaking in type II Weyl semimetal candidate T'-MoTe₂ [J]. Nano Letters, 2016, 16(9): 5852-5860.
- [20] SONG Q J, TAN Q H, ZHANG X, et al. Physical origin of Davydov splitting and resonant Raman spectroscopy of Davydov components in multilayer MoTe₂ [J]. Physical Review B, 2016, 93: 115409.
- [21] CHEN Y F, DUMCENCO D O, ZHU Y M, et al. Composition-dependent Raman modes of Mo_{1-x}W_xS₂ monolayer alloys[J]. Nanoscale, 2014, 6: 2833-2839.
- [22] WEN W, ZHU Y M, DANG C H, et al. Raman spectroscopic and dynamic electrical investigation of multi-state Charge-Wave-Density phase transitions in 1T-TaS₂ [J]. Nano Letters, 2019, 19(3): 1805-1813.
- [23] WANG X S, LIU H N, WU J X, et al. Chemical growth of 1T-TaS₂ monolayer and thin films: Robust Charge Density Wave transitions and high bolometric responsivity[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1800074.

(上接第 23 页)

第一,二者之间只有定量上的差别,说明顺磁性材料本质上都是非线性介质。第二,只有当弱场条件 $\mu B/kT \ll 1$ 下的时候,介质的线性性质,即式(6),才能成立。另言之,顺磁介质一般来说具有非线性性质。

3 结语

从本质上说,磁矩和外磁场相互作用服从量子力学。本文通过建立顺磁介质的微观模型,发现顺磁材料模型给出的磁化率对外场具有非线性。这说明非线性性质具有普遍性而线性性质仅仅是特殊情况。这个结论,和粒子自旋的大小无关。

最后简单讨论物理教学中分析物理问题的方法。我们认为,本科层次剖析一个物理问题时,基本方法应该包括“三把手术刀”,第一是“原理刀”;第二是“微观刀”;第三是“动力学刀”。在本问题中,我们分析了顺磁介质是否具有非线性磁响应性质的问题。首先认为,磁矩和外磁场相互作用服从量子力学。如果当磁矩和外磁场相互作用的

力学是经典力学时,系统的热容量在低温的时候,不满足热力学第三定律。这就是利用到了“原理刀”。当我们碰到两个磁化率的定义式时,我们利用了“微观刀”,即使磁化率这样一个宏观物理量,本文也利用了微观定义式(2)。在本问题中,“动力学刀”也是有用的。这体现在磁场 B 不能变化太快,以至于感应电场效应可忽略。因此,本问题就充分说明了“三把手术刀”剖析法的有效性。当然,物理学不止这“三把刀”。要产生新的物理,还需要考虑极端情况,例如超强外场、极低温度,等等。但是这些属于比较高级的技术,超出了本科教学的层次,不在这里讨论。

参 考 文 献

- [1] REICHL E. A modern course in statistical physics[M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1998: 376.
- [2] PATHRIA R K. Statistical Mechanics[M]. 2nd ed. New York: Elsevier, 2001: 334-344, 73-83.
- [3] LAI L Q, LI Z, YU Y B, et al. Third-Order magnetic susceptibility of an ideal fermi gas[J]. Commun. Theor. Phys., 2018(70): 619-624.