

關於鉻礬單晶的順磁各向異性*

向 仁 生

(中國科學院應用物理研究所)

提 要

立方順磁晶體的各向異性從未有實驗觀察的報導,僅 Schlapp 和 Penney (1932) 在理論上對鉻礬作過含混的臆測。本文以 P. R. Weiss 理論 (1948) 為基礎的計算表明鉻礬單晶的順磁各向異性是存在的。文中給出在室溫時,幾個不同磁場值的情況下,鉻礬單晶的 $\langle 100 \rangle$ 方向磁化率 ($\chi_{\langle 100 \rangle}$) 與 $\langle 110 \rangle$ 方向磁化率 ($\chi_{\langle 110 \rangle}$) 的相差百分數 (n)。文中指出,習用的主磁化率(分別沿三個相互垂直的磁軸)的概念不能用以描述鉻礬立方晶體的順磁各向異性。

在 Van Vleck 發表其名著^[1] 及其後的一段時期,物質的順磁性及順磁晶體的各向異性問題頗受人注意。但當時關於屬立方晶系的鉻礬的順磁各向異性問題,僅一篇文章提到^[2]。Schlapp 和 Penney^[2] 在一個註腳中表示,從鉻礬的吸收光譜有雙線的事實及其他理由看來,它的磁化率可能有不很大的各向異性。在當時的發展情況下, Schlapp 和 Penney 也只能表示這種猜想而不能有進一步的論斷。以後,印度學者在順磁各向異性方面形成一個重要的學派^[3]。最近他們發表一大批順磁晶體的仔細而準確的再次測量的數據^[4],其中沒有立方晶系的晶體。在低溫物理工作中,鉻礬佔有獨特的地位^[5]。主要因此之故,有關鉻礬的研究工作是相當活躍的,不久前出現一篇專以鉻礬為題的綜合五十幾篇論文的總結性文章^[6]。鉻礬在低溫下的磁化率也有人作過理論計算^[7]。但在所有這些文獻中,鉻礬單晶磁化率的各向異性問題沒有被提到^[2]。在本文作者曾參與的關於鉻礬鉻鉍礬在 3 厘米微波波段的順磁共振實驗工作^[8,9]中,發現靜磁場垂直於單晶的 (100)、(110) 及 (111) 面時,吸收光譜有顯著的不同。這不同已由利用了結晶構造知識的 P. R. Weiss 理論^[10,9] 所圓滿解釋。鑒於鉻礬對低溫物理的重要性,並鑒於鉻礬單晶的順磁共振吸收有各向異性,我們在 Weiss 理論的基

*1956 年 12 月 21 日收到。

1) 閱校樣時註:最近出現一篇關於鉻礬礬磁各向異性(及熱力學溫度)的文章, Beun, J. A., Miedema, A. K., and Steenland, M. J., *Physica* **23**, (1957), 1. 其中測量及討論的是鉻礬礬在 1°K 以下而成反鐵磁狀態時的各向異性,與本文所討論的溫度較高而成順磁狀態時的各向異性有所不同。

礎上再行考慮了鉻鎳的靜磁化率的各向異性問題,而且得到較 Schlapp 和 Penney 進一步的一些定量的結果。

我們考慮及計算的過程是這樣的: Cr^{+++} 離子的軌道磁矩為晶場中具立方對稱的部分所凍結。如果 Cr^{+++} 離子的自旋是完全自由的,則由於磁場 H 而產生的磁化強度 I (只與磁場大小有關,與其方向無關;如進一步計算 $\chi = I/H$, 則在靠近飽和以前 χ 與磁場的方向大小皆無關)為:

$$I = N \beta g \left(\sum_{m_s = -\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} m_s e^{\frac{m_s g \beta H}{kT}} \right) / \left(\sum_{m_s = -\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} e^{\frac{m_s g \beta H}{kT}} \right) =$$

$$= \frac{N \beta g \left(\frac{3}{2} e^{W_1/kT} + \frac{1}{2} e^{W_2/kT} - \frac{1}{2} e^{W_3/kT} - \frac{3}{2} e^{W_4/kT} \right)}{e^{W_1/kT} + e^{W_2/kT} + e^{W_3/kT} + e^{W_4/kT}}. \quad (1)$$

式中 $W_1 = \frac{3}{2} g \beta H$, $W_2 = \frac{1}{2} g \beta H$, $W_3 = -\frac{1}{2} g \beta H$, $W_4 = -\frac{3}{2} g \beta H$, 亦即各 Zeeman 能級的值; T 為絕對溫度; k 為 Boltzmann 常數; N 為單位體積中 Cr^{+++} 離子的個數; β 為 Bohr 磁子; g 為 Lande g -因子,對於完全自由的自旋 $g = 2$ 。根據此式所計算的 I 值與鉻鉀鎳粉末的數據^[11] 符合得相當好。事實上, Cr^{+++} 離子的自旋不是完全自由的。根據 Weiss 理論,晶場中具圓柱形對稱的部分使 Zeeman 能級有一定移動,而且與磁場方向有關。我們可以利用 Weiss 提供的相當的 Zeeman 能級的數值來代替 (1) 式中的 W_1 、 W_2 、 W_3 和 W_4 以計算當 H 在不同方向時 I 的值。得 I 值後,可得磁化率 χ , 因而可得不同方向的 χ 值的差別。

我們計算了一個具體的場合,即在室溫下 ($T = 293^\circ\text{K}$) 當 $H = 1000$ 奧斯特時,鉻鉀鎳在 $\langle 100 \rangle$ 方向的磁化率 $\chi_{\langle 100 \rangle}$ 與在 $\langle 110 \rangle$ 方向的磁化率 $\chi_{\langle 110 \rangle}$ 的差別。我們作這樣的選擇有許多原因。 Cr^{+++} 離子自旋的四次簡併度受圓柱形晶場的作用劈裂為二,各具二次簡併度。室溫下鉻鉀鎳的裂距 δ 值及 g 值有一些工作者量過(參考文獻 [9] 表 II), 有可靠的數據可用,現取 $\delta = 0.12$ 厘米⁻¹, $g = 1.99$ 。受磁場作用後,簡併度完全移去而得各 Zeeman 能級。在 Weiss 提供的計算所得的數據中^[10,9], 磁場 H 在各方向時的各級距很完備,但 Zeeman 能級本身不完備,僅 $H \perp (110)$ 時的各能級可自圖上讀出(參考文獻 [9] 圖 9)。(這時的能級情況有兩種,須分別計算。)但 $H \perp (100)$ 時的能級可用較簡單方法計算(參考 [10] 式 (6))。(這時的能級情況只有一種。)因此我們只比較了 $\chi_{\langle 100 \rangle}$ 與 $\chi_{\langle 110 \rangle}$ 而沒有計算 $\chi_{\langle 111 \rangle}$ 。結果得

$$I_{\langle 100 \rangle} = N \beta g \times 0.00263/4, \quad I_{\langle 110 \rangle} = N \beta g \times 0.00255/4,$$

$$\frac{\chi_{<100>} - \chi_{<110>}}{\chi_{<100>}} = \frac{I_{<100>} - I_{<110>}}{I_{<100>}} = 3.0\% . \quad (2)$$

由此可見，小的各向異性是存在的。令 $r = (\chi_{<100>} - \chi_{<110>})/\chi_{<100>}$ ，在室溫下當磁場為不同值時鉻鉀單晶的 r 值示於表 1。由表可知， r 值是隨磁場而變化的。此外，

表 1

H (奧斯特)	10	100	1000	10000
r (%)	0.5	1.8	3.0	0.2

計算表明，若溫度下降時裂距及晶場皆完全沒有變化，則 r 值直至液體空氣溫度尚沒有可查覺的變化。

從這些結果看來，這種順磁各向異性是不易用實驗方法測量出來的（量磁化率時磁場需很大，而磁場大時 r 又很小了）。這也許是文獻中一直沒有鉻鉀磁化率各向異性的數據的原因。但我們仍在進行一些實驗工作，如得到確定的實驗數據則另行報導。此外，具有 α -結構^[12,13,14] 的鉻鉀及鉻鉍單晶的裂距 δ 是隨溫度而變化的^[15]：溫度自室溫降低時 δ 逐漸減小，至約液體空氣溫度時近於零，溫度再低則過一轉變點， δ 又突然變大。具 β 結構的鉻鉀則無此現象。因此，前段所述各種論斷較更適用於具 β -結構的鉻鉀。就鉻鉀而言，溫度自室溫逐漸降至約液體空氣溫度時， r 值將逐漸減小。再者，Weiss 的理論假設了 Paschen-Back 效應，即在強磁場下理論是完全有效的，這一點也已為實驗所證實^[9]。當磁場由強而弱時，理論能有效至何種磁場，尚需實驗來確定。最後，應指出，對於鉻鉀這一類立方晶系的順磁單晶來說，當其有各向異性時，這各向異性不能用普通所謂在三個主磁軸（互相垂直的）上的主磁化率來表示，因為在這類晶體中無法找到三個互相垂直的主磁軸。換句話說，這種各向異性類似鐵磁立方晶體的各向異性，在各方向的物理量（在鐵磁晶體為各向異性能，在順磁晶體為磁化率）不是方向餘弦的一次函數而是較高次的函數。這一點 Schlapp 和 Penney^[2] 是沒有看到的。

參 考 文 獻

- [1] Van Vleck, J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, Oxford, 1932.
- [2] Schlapp, R. and Penney, W. G., *Phys. Rev.* **42** (1932), 666.
- [3] Bates, L. F., *Modern Magnetism*, 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1951, Chap. IV.
- [4] Datta, S., *Indian J. Phys.* **28** (1954), 239.
- [5] Вонсовский, С. В., *Современное учение о магнетизме*, Гостехиздат, Москва, 1953, §10.

- [6] Eisenstein, J., *Rev. Mod. Phys.* **24** (1952), 74.
- [7] Хуцишвили, Г. Р., *ЖЭТФ* **22** (1952), 383.
- [8] Weiss, P. R., Whitmer, C. A., Torrey, H. C. and Hsiang, Jen-sen, *Phys. Rev.* **72** (1947), 975.
- [9] Whitmer, C. A., Weidner, R. T., Hsiang, J. S. and Weiss, P. R., *Phys. Rev.* **74** (1948), 1478.
- [10] Weiss, P. R., *Phys. Rev.* **73** (1948), 470.
- [11] de Haas, W. J. and Gorter, C. J., *Leiden Communications*, 208 C (1930), 23.
- [12] Lipson, H. and Beevers, C. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A148** (1935), 664.
- [13] Lipson, H., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A151** (1935), 347.
- [14] Klug, H. P., *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940), 2992.
- [15] Bleaney, B. and Penrose, R. P., *Proc. Phys. Soc.* **60** (1948), 395.

ON THE PARAMAGNETIC ANISOTROPY OF SINGLE CRYSTALS OF CHROME ALUMS

HSIANG JEN-SHENG

(*Institute of Applied Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The existence of anisotropy in paramagnetic cubic crystals has never been observed and it was only vaguely conjectured by Schlapp and Penney in 1932 for chrome alums. In this paper, a calculation based on P. R. Weiss's theory (1948) shows that the paramagnetic anisotropy does exist in the single crystals of chrome alums. Percentage differences (r) between the susceptibility along $\langle 100 \rangle$ direction ($\chi_{\langle 100 \rangle}$) and that along $\langle 110 \rangle$ direction ($\chi_{\langle 110 \rangle}$) in KCr alum single crystal at room temperature are given for several values of magnetic field. It is pointed out that the ordinary concept of principal susceptibilities along respectively three mutually perpendicular magnetic axes is no longer applicable to describe the paramagnetic anisotropy of the cubic crystals of chrome alums.