



强自旋轨道耦合过渡金属化合物中磁矩温度依赖性的理论研究进展

王海洋, 张胜利, 张磊, 李颖*

西安交通大学物理学院, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 陕西省先进功能材料及介观物理重点实验室, 西安 710049

*联系人, E-mail: yingli1227@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2025-11-02; 接受日期: 2026-01-19; 网络出版日期: 2026-03-16

陕西省自然科学基金计划(编号: 2022JC-DW5-02)、国家自然科学基金(编号: 12574231)和中央高校基本科研业务费项目(编号: xzy012023051)资助

摘要 强自旋轨道耦合过渡金属化合物兼具阻挫磁性等新奇态的探索价值以及在杂化卤化物中的光电子学应用潜力, 是当前研究前沿. 在这些材料中, 自旋轨道耦合的强效应导致其磁性与温度依赖行为难以用传统的居里-外斯定律直接描述. 本文结合本课题组近期研究工作, 简要综述含自旋轨道耦合体系中磁化率与磁矩随温度演化的理论研究进展. 首先概述该类体系磁矩温度依赖行为的研究背景; 随后以钙钛矿卤化物材料为例, 系统介绍 d^1 - d^5 电子组态在单个格点自旋系统中磁矩温度依赖的物理起源; 进而讨论以二聚体、三聚体等多个原子为基本磁性单元体系中磁矩与磁化率随温度的变化规律; 并进一步介绍基于磁矩温度依赖性对居里-外斯定律的修正拟合方法. 最后, 对相关研究方向和未来可能的发展方向进行了总结和展望.

关键词 强关联材料磁性, 磁化率, 自旋轨道耦合

PACS: 71.27.+a, 71.70.Ej, 75.30.Cr, 75.10.Dg

1 引言

近年来, 具有强自旋-轨道耦合过渡金属化合物的磁性受到了广泛关注. 这类材料与众多前沿物理现象密切相关, 例如阻挫磁性^[1-5]、Kitaev自旋液体^[6-16]、分数激发^[3,4,17-19]、多极物理^[20-24], 以及在光学应用领域展现出潜力的杂化金属卤化物等^[25-29]. 在磁性材料的研究中, 磁化率是最基础且最重要的实验观测量之一. 通常, 研究人员首先通过拟合高温区的磁化率实验数据来初步确定材料的磁性特征和自旋模型参数.

这里主要应用居里-外斯定律:

$$\chi^\alpha(T) \approx \chi_0^\alpha + \frac{N_s [m_{\text{eff}}^\alpha]^2}{3k_B(T - \Theta^\alpha)}, \quad (1)$$

其中 α 表示磁场方向, T 为温度, χ_0^α 为与温度无关的背景磁化率, N_s 为体系中的格点数, k_B 为玻尔兹曼常数, Θ^α 为外斯常数, m_{eff}^α 为有效磁矩. 通常通过拟合实验磁化率 χ 及温度 T 曲线获得 χ_0 , m_{eff}^α 以及 Θ^α . 由此得到的有效磁矩有助于判断体系的电子基态及其在有效模型中对应的每个单元的自旋大小. 而外斯常数 Θ 则揭示了有效自旋模型内主导相互作用的符号, 是判断体系

引用格式: 王海洋, 张胜利, 张磊, 等. 强自旋轨道耦合过渡金属化合物中磁矩温度依赖性的理论研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 240010
Wang H Y, Zhang S L, Zhang L, et al. Theoretical progress on the temperature dependence of magnetic moments in strong spin-orbit-coupled systems (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 240010, doi: [10.1360/SSPMA-2025-0518](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0518)

存在铁磁($\Theta > 0$)或反铁磁($\Theta < 0$)相互作用的重要依据. 此外, 在接近自旋液体基态的量子磁体中, 阻挫参数 $f = |\Theta|/T_N$ (T_N 为磁有序温度). 因此, 准确理解 m_{eff} 并精确估算 Θ 对于深入理解磁性体系至关重要.

然而, 在具有强自旋-轨道耦合的磁性体系中, 标准的居里-外斯拟合已不再适用. 在这类体系中, t_{2g} 轨道可等效为有效轨道角动量 $L_{\text{eff}} = 1$, 其与自旋耦合形成 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 和 $3/2$ 多重态, 其中 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 态控制多数 $4d/5d$ 体系的低能磁性. 这类体系称为 j_{eff} 磁性体系. 以典型的Kitaev自旋液体候选材料 $\alpha\text{-RuCl}_3$ ($T_N \sim 7\text{ K}$) 为例, 多个研究组对其磁化率进行了测量^[30-35]. 采用标准居里-外斯拟合得到的外斯常数高达 $\sim 130\text{ K}$, 且表现出强烈的各向异性, 对应的阻挫参数 $f > 15$. 这一结果曾使部分研究将其中间温区的磁响应归因于类Kitaev自旋液体行为^[36-38]. 然而, 对非弹性中子散射数据的理论分析表明, 其实际激发带宽与拟合所得 Θ 值对应的大能量尺度并不相符^[39,40]. 此外, 拟合得到的有效磁矩介于 $2.0\mu_B$ – $2.7\mu_B$ 之间, 显著大于纯 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 情形的理论值 ($1.73\mu_B$), 进一步揭示了传统居里-外斯形式的局限性. 事实上, 类似偏差在多种Ru基化合物中普遍存在, 进一步支持了这一判断^[41]. 这些问题的根源在于居里-外斯定律的适用前提: 仅当体系的局域磁矩算符与塞曼算符对易时, 该定律才是对 $\chi(T)$ 在高温区的合理近似. 该条件在局域磁矩仅来源于自旋自由度时成立, 但在强自旋-轨道耦合作用下将出现显著偏离. 深入研究此类体系中磁矩及磁化率随温度的演化及其起源具有重要的理论与实验意义.

除了以单原子为磁性基本单元的体系外, 当多个原子之间存在强相互作用时, 会形成分子轨道, 从而构成一类以多个原子为基本磁性单元的系统. 在由两个过渡金属离子构成的二聚体体系中, 6H 钙钛矿家族是一类典型体系, 其结构与磁性基元为面共享的 M_2O_9 二聚体. 该类材料的实验磁响应表现出若干异常行为. 在高温区间, 由于混合价二聚体可近似视为孤立单元, 其磁化率明显偏离传统的居里-外斯规律^[42-45], 显示出局域磁矩随温度演化的非常规特征. 进入低温区域后, 二聚体间的相互作用逐渐显著, 并出现磁性阻挫行为^[46], 甚至可能形成自旋液体基态^[47]. 这些现象不仅来源于类似单格点情形中自旋-轨道耦合的作用, 也与分子轨道的形成密切相关. 因此, 研究此类磁矩随温度

的变化关系, 对理解其奇异磁性行为具有重要意义.

本文将结合本课题组近期的研究, 简要介绍在具有强自旋-轨道耦合的材料中, 磁矩与磁化率对温度依赖的若干理论进展. 重点关注八面体晶体场环境下的体系. 首先介绍单格点情形下不同电子填充数对磁矩温度依赖性的影响; 随后探讨由多个原子构成基本磁性单元体系中磁矩随温度的演化行为; 进而讨论居里-外斯定律的适用修正方法; 最后对相关研究进行总结并展望未来可能的发展方向.

2 单格点磁矩的温度依赖性及其微观起源

在八面体配位环境中, 过渡金属离子五重简并的 d 轨道会发生能级分裂, 形成能量较高的 e_g 轨道与能量较低的 t_{2g} 轨道, 二者之间的能级差记为八面体晶体场分裂能 Δ_{CF} .

2.1 Kotani模型

一个奠基性的理论工作是Kotani针对仅包含 t_{2g} 轨道的模型, 利用微扰论推导出的、适用于 d^1 – d^5 电子组态的磁矩温度依赖关系^[48]:

$$\chi(T) = L \frac{\sum_{n,m} \left\{ \frac{[E_{nm}^{(1)}]^2}{kT} - 2E_{nm}^{(2)} \right\} e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}}{\sum_n g_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}}, \quad (2)$$

其中, L 为整体归一化因子; $E_n^{(0)}$ 为无外加磁场时的系统本征能级; $E_{nm}^{(1)}$ 和 $E_{nm}^{(2)}$ 分别为一级与二级塞曼微扰对应的矩阵元. g_n 为能级 n 的简并度. 基于以上磁化率, 系统的有效磁矩 m_{eff} 可由居里定律给出. 系统的哈密顿量为

$$\mathcal{H} = H^0 + V_{\text{cubic}} + \lambda \sum_i L_i S_i + \beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (3)$$

其中, 最后一项表示外加磁场 $\mathbf{H}$ 的能量; $\lambda \sum_i L_i S_i$ 表示自旋-轨道相互作用; $H^0 + \lambda \sum_i L_i S_i$ 是自由金属离子的哈密顿量; V_{cubic} 表示分子内(并可能是晶体的一部分)的静电能, 主要来源于八面体晶体场中的配体. 这里, 假设 V_{cubic} 足够强, 使得 d 电子能级分裂得足够大, 因此中心离子的电子组态可以近似看作 t_{2g}^n . 在此假设下, Kotani模型给出了不同电子填充数 n 下的有效磁矩 m_{eff} 的理论结果, 如图1(b)和(c)所示.

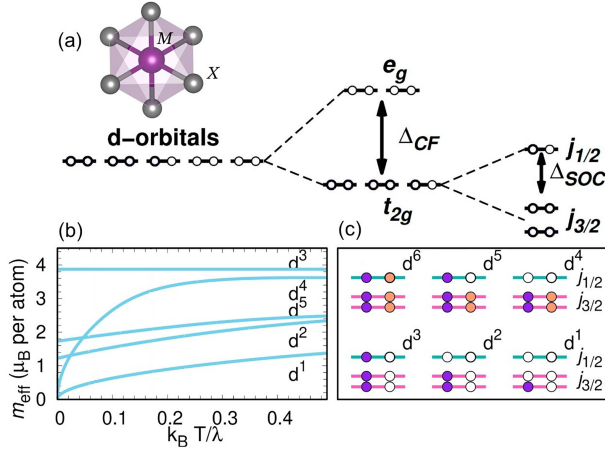


图 1 (a) 八面体晶体场与自旋轨道耦合共同作用下的能级分裂示意图; (b) 应用Kotani模型对不同电子填充数计算的有效磁矩 m_{eff} ; (c) 以 $j_{1/2}$ 和 $j_{3/2}$ 相对论轨道为基矢的基态相图示意图. 图片来自文献[49], 已获得授权

Figure 1 (a) Schematic illustration of energy-level splitting under the combined effects of octahedral crystal field and spin-orbit coupling; (b) effective magnetic moment m_{eff} calculated from Kotani theory for various electron occupancies; (c) phase diagram of ground states based on the relativistic orbital basis of $j_{1/2}$ and $j_{3/2}$. Reprinted from ref. [49], with the permission of APS.

2.2 t_{2g} 轨道的普适情况: 超越Kotani模型

Kotani模型能够较好地描述4d和5d过渡金属离子在孤立或弱耦合八面体配位场中的磁化率行为, 典型体系包括双钙钛矿型卤化物 A_2RuX_6 ($A = K, Cs, Rb; X = Cl, Br$) [50–54]以及部分Ru基杂化卤化物 [41,55]. 然而, 在一些其他Ru基杂化卤化物 $M_2NaRuCl_6$ ($M = CH_3NH_3$), $M_3Ru_2Br_9$ 以及空位有序的双钙钛矿 A_2WCl_6 ($A = Cs, Rb, M$) [56–58]中, 磁化率随温度的变化显著偏离Kotani的理论预测.

这一差异引出一个核心问题: 为什么Kotani公式在某些自旋轨道耦合体系中, 能够准确描述磁化率与磁矩的温度依赖性, 而在其他体系中却失效? 为探究其根源, 我们在文献[49]中系统揭示了导致Kotani模型适用性出现偏差的物理机制. 为了分析这些体系的磁性, 我们采用改进的居里-外斯公式来描述磁化率的对角分量 [59]:

$$\chi^\alpha(T) \approx \chi_0^\alpha + \frac{N_A [m_{\text{eff}}^\alpha(T)]^2}{3k_B(T - \Theta^\alpha)}. \quad (4)$$

不同于式(1), 这里 $m_{\text{eff}}(T)$ 依赖于温度, N_A 为阿伏伽德罗常数, 因而 χ 对应于每摩尔物质. 对于晶格间相

互作用较弱的体系, 实验测量的磁化率通常可转换为有效磁矩:

$$\tilde{m}_{\text{eff}}^\alpha(T) \approx \sqrt{\frac{3k_B T}{N_A}} \chi^\alpha(T). \quad (5)$$

在特殊条件下, 即晶格间相互作用、 χ_0 及 Θ^α 均为零时, 才有 $\tilde{m}_{\text{eff}}^\alpha(T) = m_{\text{eff}}^\alpha(T)$. 在微观计算方法上, 我们与采用微扰论的Kotani模型不同, 而是通过以下表达式计算磁化率 [59,60]:

$$\chi^\alpha(T) = \chi_0 + N_A k_B T \frac{\partial^2 Z}{Z(\partial h_\alpha)^2}, \quad (6)$$

其中 h_α 为外加磁场在 α 方向的分量, $Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T}$ 为配分函数, E_n 为通过对哈密顿量精确对角化得到的本征能量, 该哈密顿量包含动能跃迁、晶体场分裂、自旋轨道耦合和库仑项 [49]. 相关参数包括跃迁参数 t 、晶体场分裂(Δ)、自旋轨道耦合强度 λ 、库仑排斥 U 和洪特耦合 J_H . t 与 Δ 通过Wannier函数投影方法 [61–63]从基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT) [64]的计算中提取. λ 通过拟合含有自旋轨道耦合相互作用的密度泛函能带提取. U 和 J_H 出现在库仑项中. 这里我们用Hubbard模型中的对应项:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_U = & U \sum_{i,a} n_{i,a,\uparrow} n_{i,a,\downarrow} + (U' - J_H) \sum_{i,a < b, \sigma} n_{i,a,\sigma} n_{i,b,\sigma} \\ & + U' \sum_{i,a \neq b} n_{i,a,\uparrow} n_{i,b,\downarrow} - J_H \sum_{i,a \neq b} c_{i,a,\uparrow}^\dagger c_{i,a,\downarrow} c_{i,b,\downarrow}^\dagger c_{i,b,\uparrow} \\ & + J_H \sum_{i,a \neq b} c_{i,a,\uparrow}^\dagger c_{i,a,\downarrow}^\dagger c_{i,b,\downarrow} c_{i,b,\uparrow}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $c_{i,a}^\dagger$ 在轨道 $a \in \{d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}\}$, 格点 i 上产生电子; $U' = U - 2J_H$ 是不同轨道间的库仑排斥. 对于4d/5d体系常用的 U 和 J_H 取值通常结合同族化合物的cRPA计算和光谱实验加以约束. 典型的4d体系满足 $U \sim 2.5\text{--}3.5\text{ eV}$, $\lambda \sim 0.1\text{--}0.2\text{ eV}$, 而5d体系则取 $U \sim 1.5\text{--}2.0\text{ eV}$, $\lambda \sim 0.3\text{--}0.4\text{ eV}$, 并令 $J_H/U \simeq 0.1\text{--}0.2$.

图2展示了 d^5 , d^4 和 d^2 电子组态的计算结果. 在 d^5 体系中, 实验磁矩偏离Kotani模型的主要原因可归结为温度无关的背景磁化率 χ_0 以及晶格间相互作用. 对于 d^2 体系, 除晶格间相互作用(与 d^5 体系类似)外, 洪特耦合 J_H 在重现实验磁矩中起关键作用. 此外, 对于表中的某些弱磁氧化物而言 [65], 在自旋轨道耦合并伴随局域反演对称性破缺的体系中, 反对称交换(Dzyaloshinskii-Moriya Interaction, DMI) [66]能够使原本反平行的自旋产生微小偏转, 从而出现可测量的

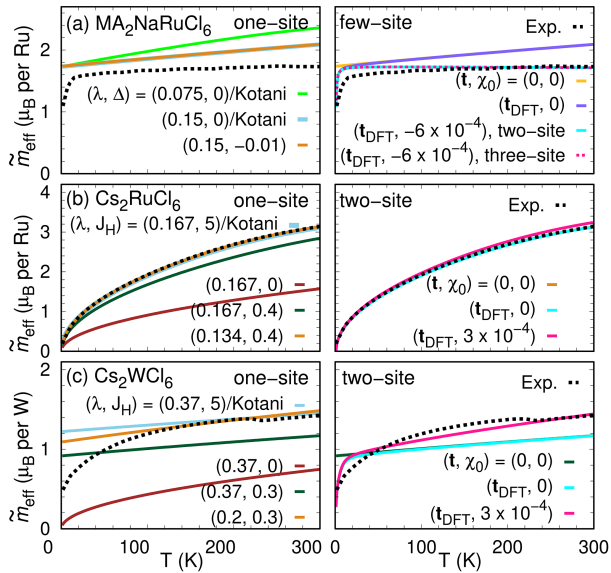


图 2 不同电子填充下单个格点、两个格点及三个格点的计算结果. 对应体系分别为 $M_2NaRuCl_6(d^5)$ (a), $Cs_2RuCl_6(d^4)$ (b), $Cs_2WCl_6(d^2)$ (c). 计算中考虑了不同的自旋轨道耦合强度 λ 、三角晶体场 Δ 、洪特耦合 J_H 、跃迁参数 t (单位为eV)以及 χ_0 (单位为emu/mol). 图片来自文献[49], 已获得授权

Figure 2 Calculated magnetic moments for single-site, two-site, and three-site clusters with different electron fillings. The corresponding systems are $M_2NaRuCl_6(d^5)$ (a), $Cs_2RuCl_6(d^4)$ (b), and $Cs_2WCl_6(d^2)$ (c). The calculations considered different spin-orbit coupling strengths λ , trigonal crystal fields Δ , Hund's coupling J_H , hopping parameters t (in eV), and χ_0 (in emu/mol). Reprinted from ref. [49], with the permission of APS.

弱铁磁分量. 这类机制在多种其它弱磁材料中已被实验证实 [67–70].

在不同电子填充数下, 洪特耦合 J_H 对局域能级结构的影响存在显著差异. 对于 $d^1(t_{2g}^1)$ 构型, 由于仅包含

单电子, 能级分裂主要由自旋-轨道耦合 λ 决定, 形成能隙 $3\lambda/2$ 的 $j_{\text{eff}} = 3/2 \rightarrow 1/2$ 激发. 对于 $d^2(t_{2g}^2)$ 构型, 电子-电子相互作用变得重要, J_H 决定自旋平行的三重态与反平行的单重态之间的能量差, 并在SOC作用下进一步分裂多重态, 因此该体系的激发能隙对 J_H 尤为敏感. 对于 $d^4(t_{2g}^4)$ 构型, SOC将多电子态重整化为总角动量 $J = 0, 1, 2$ 的多重态, 基态通常为 $J = 0$, 而最低激发态 $J = 1$ 的能量主要由 J_H 与 λ 的竞争控制, 其大小直接决定了磁矩随温度变化的陡峭程度 [71]. 综上, J_H 在多电子体系中通过重塑局域多重态结构, 在决定激发态能隙以及磁矩随温度的演化行为中发挥核心作用. 相关材料及文献总结在表1中.

进一步分析可得以下结论: 即使在Kotani模型框架下, 有效磁矩 $\tilde{m}_{\text{eff}}$ 对电子填充数的依赖依然十分显著, 如图1(b)所示. 以 d^5 电子填充的 $M_2NaRuCl_6$ 为例, 若采用过小的原子自旋-轨道耦合值(如 $\lambda \approx 0.075$ eV), Kotani模型预测的有效磁矩随温度变化的斜率与实验明显不符; 而将 λ 调整至 ~ 0.15 eV后, 理论曲线在高温极限和中温区均能较好地再现实验趋势. 对于具有自旋-轨道耦合的 t_{2g} 轨道, 其基态由双重简并的 $j_{1/2}$ 和四重简并的 $j_{3/2}$ 态来描述(见图1(c)). 与原子相对论 p 轨道($L_p = 1$)的 j 基不同, 这里的 $j_{1/2}$ 和 $j_{3/2}$ 对应于等效轨道角动量 $L_{\text{eff}} = -L_p$. 对于 d^5 填充, 0 K时 $m_{\text{eff}} = 1.73\mu_B$, 对应于 $j_{1/2}$ 基中存在一个空穴; 而对于 d^2 填充, 0 K时 $m_{\text{eff}} = 1.22\mu_B$, 对应于三重态(实际与单态混合, 导致该值有所降低). 在这两种情况下, 引入小的晶格间跃迁会显著降低低温下的 $\tilde{m}_{\text{eff}}$, 如前文所示. 在模型中, 所选参数为 $\lambda = 0.37$ eV, $U = 1.7$ eV, $J_H = 0.3$ eV. 相反, 对于 d^1 和 d^4 填充, 晶格间跃迁对有效磁矩的影响较小.

表 1 单原子 d^1 - d^5 体系的电子组态与磁性特征

Table 1 Electronic configurations and magnetic properties for single-atom d^1 - d^5 systems

电子填充	典型化合物	磁性特征/物理机制	参考文献
d^1	Ba_2YMoO_6 ; Cs_2TaCl_6	偏离Kotani模型, e_g 轨道、 d - p 杂化及Jahn-Teller效应增强 磁矩: 强温度依赖性	[49, 72, 73]
d^2	Cs_2WCl_6	偏离Kotani模型, e_g 有关键影响, 可抑制0 K磁矩到实验值	[49, 74]
d^3	$NaOsO_3$; $SrTcO_3$; Ca_3LiRuO_6	0 K时 m_{eff} 小于Kotani模型预测值, 随 λ 增强而减小, 与实验趋势一致	[75–77]
d^4	Ba_2YIrO_6 ; Sr_2YIrO_6 ; Cs_2RuCl_6	0 K为 $J = 0$ 单重态, 随温度变化剧烈, 符合Kotani模型; 弱磁性源自激子凝聚	[49, 78–85]
d^5	Na_2RuCl_6 ; Sr_2IrO_4	基态为 $j_{1/2}$, 磁矩 $1.73\mu_B$, 随温度变化, 符合Kotani模型; 实验上磁矩由于原子间微弱相互作用导致	[49, 53, 54]

Kotani模型预测二者在0 K时的 $m_{\text{eff}} = 0$. 但二者对背景磁化率 χ_0 的响应不同.

在 d^4 体系中, 当 $k_B T/\lambda \sim 0.2$ 时, 有效磁矩的变化较为剧烈, 且受其他相互作用的影响较小. 与实验结果对应的参数为 $\lambda = 0.134 \text{ eV}$, $U = 2.4 \text{ eV}$, $J_H = 0.4 \text{ eV}$. 与此不同的是, d^1 (及其他填充) 体系的曲线斜率较小, 更容易受到额外相互作用的影响. 这一行为可通过激发态结构进行解释: 在 d^1 体系中, 仅存在两个能级: 四重简并的 $j_{3/2}$ 基态和双重简并的 $j_{1/2}$ 激发态(磁矩为 $1.73\mu_B$). 此能隙为 $3\lambda/2 \sim 0.22 \text{ eV}$ (当 $\lambda = 0.15 \text{ eV}$ 时). 在高温下, 自旋与轨道自由度退耦合, 总磁矩趋于 $\sqrt{l(l+1)+4s(s+1)} = \sqrt{5}$ ($s = 1/2$, $l = 1$), 因此磁矩从0缓慢上升至 $\sqrt{5}$. 而在 d^4 体系中, 基态与第一激发态之间的能隙为 $-(5J_H - \sqrt{25J_H^2 + 10J_H\lambda + 9\lambda^2})/2 \sim 0.096 \text{ eV}$ (当 $\lambda \sim 0.15 \text{ eV}$, $J_H \sim 0.4 \text{ eV}$). 由于存在更多可用的能级, 高温极限下最大磁矩可达 $\sqrt{10}$ ($s = 1$, $l = 1$), 因此磁矩在较窄的温度范围内从0急剧上升至 $\sqrt{10}$.

综上, 在仅考虑 t_{2g} 轨道的模型中, 单格点磁矩的温度依赖性主要取决于以下两个因素: (1) 0 K下基态的磁性; (2) 激发态的能量位置与分布.

2.3 e_g 与 p 轨道耦合及晶格振动的影响: 超越 t_{2g}

接下来我们讨论两种可能的理论修正路径: 其一, Pradhan等人^[74]和Stamokostas等人^[86]指出 e_g 轨道的影响不可忽略; 另一方面, Xu等人^[72]、Ahn等人^[87]、Iwahara等人^[88]、Gangopadhyay等人^[89]和Streltsov等人^[90]强调必须考虑金属-配体共价效应的作用. 图3(c)–(f)展示了 d^1 , d^2 , d^4 和 d^5 电子填充下的计算结果, 在此模型中, t_{2g} 轨道与 e_g 轨道之间的晶体场分裂能量 Δ_{CF} 被设定为3 eV. 遵循Ahn等人的方案^[87], 金属-配体共价效应通过为轨道角动量算符引入0.643的修正因子进行刻画.

实验上, d^2 体系在0 K时观测到约为 $0.2\mu_B$ 的有限磁矩, 略高于我们的理论计算. 理论分析表明, e_g 轨道对 t_{2g} 轨道的磁矩具有不可忽略的影响. 与Pradhan等人仅采用Kanamori模型并基于第一激发态能隙计算磁化率不同^[74], 我们的方法涵盖了完整的库伦相互作用矩阵(所有Slater参数)和全部激发态.

对于 d^1 体系(见图3(c)), 引入 e_g 轨道后所得的磁矩

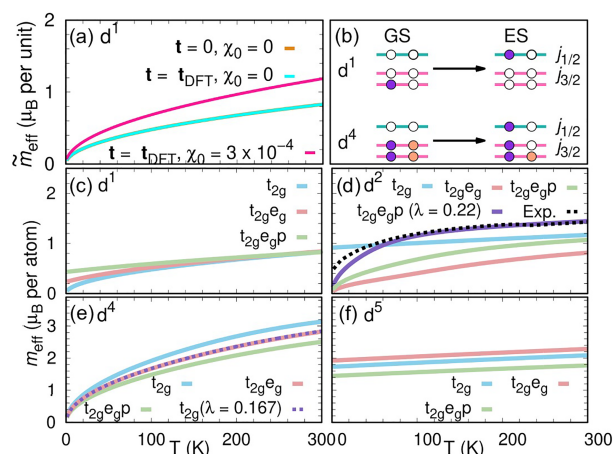


图3 (a), (b) d^1 体系的磁矩及其基态与激发态示意图. d^1 (c), d^2 (d), d^4 (e) 以及 d^5 (f) 电子构型在包含 t_{2g} , e_g 和 p 轨道的模型中的磁矩随温度的变化关系. 计算参数: $4d$ - d^4 体系中 $J_H = 0.4 \text{ eV}$, $5d$ - d^2/d^5 体系中 $J_H = 0.3 \text{ eV}$, t_{2g} - e_g 晶体场分裂设为3 eV. 图片来自文献^[49], 已获得授权

Figure 3 (a), (b) Magnetic moments as well as schematic ground and excited states of the d^1 system. Temperature dependence of the magnetic moments for d^1 (c), d^2 (d), d^4 (e), and d^5 (f) within the model including t_{2g} , e_g , and p orbitals. Parameters: $J_H = 0.4 \text{ eV}$ for the $4d$ - d^4 system, $J_H = 0.3 \text{ eV}$ for the $5d$ - d^2/d^5 systems, and the t_{2g} - e_g crystal-field splitting is set to 3 eV. Reprinted from ref. [49], with the permission of APS.

与实验值^[73,91]吻合较好. 该微弱磁矩源自 e_g 与 t_{2g} 轨道间矩阵元诱导产生的非零 $j_{1/2}$ 态. 对于 d^2 体系(见图3(d)), 以 Cs_2WCl_6 为例, 当考虑全部 d 轨道后, t_{2g} - e_g 能隙在0 K下显著抑制了磁矩(此时双重态与三重态之间的能量差约为0.03 eV). 进一步引入 p 轨道后, 第一激发态的能量下降, 磁矩随之增强. 将自旋-轨道耦合强度从DFT提取值0.27 eV微调至0.22 eV后, 磁矩显著提升, 更贴近实验观测.

在 d^4 与 d^5 填充情况下, e_g 轨道对磁矩温度依赖性的影响较弱; p 轨道引入的效应与 e_g 轨道类似. Iwahara等人对Mo基与Os基双钙钛矿中 $4d^1$ 与 $5d^1$ 离子的电子结构提出了新的理解^[88], 并揭示了两类体系中不同的多体物理机制: 实验观测到的较大磁矩与 g 因子源于金属 d 轨道与配体 p 轨道杂化以及 $4d$ 电子的动态Jahn-Teller效应; 而 $5d^1$ 构型中的磁性则主要由 d - p 共价性主导. 这些结果突显了自旋-轨道耦合、共价性与电子-晶格耦合三者之间精细的相互作用, 共同决定了 $4d$ 与 $5d$ 量子材料的磁性基态. 在双钙钛矿结构中, 阳离子电荷失衡可进一步微调 t_{2g} 与 e_g 能级间的能隙, 这一机制在氧化物电子学, 特别是轨道工程领域展现出

重要潜力.

此外, Xu等人提出晶格振动的影响亦不可忽略^[72]. 例如在 Ba_2YMoO_6 中, 赝Jahn-Teller耦合增强了基态与激发态自旋-轨道多重态之间的混合, 导致有效磁矩呈现强温度依赖性. 自旋与晶格自由度之间的纠缠引发了显著的磁响应, 这种多铁性效应被认为是体系在磁有序转变时局域点不对称性破缺的起源.

3 以多原子为基本单元体系中磁矩随温度的变化

以上体系都是以单原子为基本磁性单元, 当多个原子间相互作用很强, 就形成了分子轨道, 成为一个基本磁性单元. 相比于以单原子为基元的体系, 基元内部有更多自由度, 有利于优化电子态和基元间的相互作用, 进而影响其有效模型. 其磁矩随温度变化更为复杂.

传统的磁性体系通常将单个原子视为基本磁性单元. 然而, 当原子间的相互作用足够强时, 其电子会形成离域的分子轨道, 从而使得一个多原子成为一个整体的磁性单元. 与单原子基元相比, 这种多原子基元内部具有更多的电子与自旋自由度. 这为调控体系的电子基态和单元间的有效相互作用提供了更多可能性, 进而影响宏观磁矩. 因此, 此类体系磁矩随温度的变化行为也往往更为复杂.

3.1 二聚体体系

最简单的二聚体体系是由双原子构成的基本单元. 典型的双原子磁性材料包括 $\text{Ba}_3\text{AM}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Ir}, \text{Os}, \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ru}$)^[92], $\text{Ba}_3\text{AlIr}_2\text{O}_{11}$ ^[93]和 $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ ^[94]等. $\text{Ba}_3\text{AM}_2\text{O}_9$ 是一类被广泛研究的6H-钙钛矿材料, 其晶体结构的关键是沿 c 轴方向排列的共面 M_2O_9 二聚体(见图4(a)). 通过改变A位离子(其价态可从+1至+4),

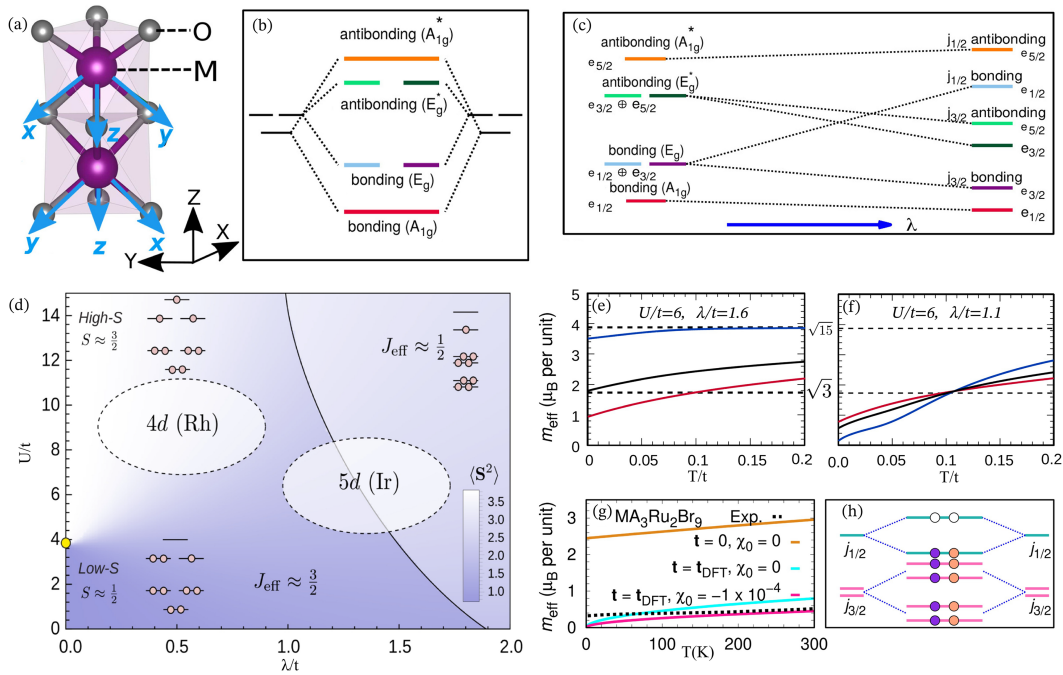


图 4 (a)–(c) M_2O_9 面共享双八面体二聚体的局域结构与能级分裂随自旋轨道耦合强度 λ 的演化示意图; (d) $d^{4.5}$ 二聚体系的理论基态相图; (e), (f) $4d$ 与 $5d$ 二聚体体系中有效磁矩 m_{eff} 随温度 T 的变化关系; (g) 二聚体 $\text{M}_3\text{Ru}_2\text{Br}_9$ 的平均磁矩实验与理论结果对比; (h) 其基态 $j_{1/2}$ 和 $j_{3/2}$ 轨道的电子排布示意. 图片来自文献^[60], 已获得授权

Figure 4 (a)–(c) Local structure and energy-level evolution of a face-shared bi-octahedral dimer M_2O_9 as a function of spin-orbit coupling strength λ ; (d) theoretical ground-state phase diagram of a $d^{4.5}$ dimer system; (e), (f) temperature dependence of the effective magnetic moments m_{eff} for $4d$ and $5d$ dimers; (g) experimental and theoretical comparisons of the average magnetic moments; (h) ground-state $j_{1/2}$ - $j_{3/2}$ orbital configurations for the dimer compound $\text{M}_3\text{Ru}_2\text{Br}_9$. Reprinted from ref. ^[60], with the permission of APS.

可以调控4d/5d过渡金属M的价态. 当[Ba₃A]基团所带的总电荷为奇数时, 每个M₂O₉二聚体内会拥有奇数个价电子. 根据电子排布原理, 其基态必然存在未配对的电子自旋, 进而导致体系表现出固有的磁矩^[60,95,96].

如前文所述, 在单原子层面, 强自旋轨道耦合会劈裂为 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 和 $3/2$ 两个能级. 当原子形成二聚体时, 这些 j_{eff} 能级会进一步杂化, 形成相应的成键态与反键态分子轨道. 这与无自旋轨道耦合的情况形成对比; 在无自旋轨道耦合下, 单个格点的电子态由晶体场主导, 轨道直接形成分子轨道(见图4(b)). 在实际材料中, 当自旋轨道耦合强度(λ)为中等值时, $j_{1/2}$ 成键态与 $j_{3/2}$ 反键态会被压缩到一个狭窄的能量区间内, 显著降低二聚体磁性响应的特征能量尺度(见图4(c)). 因此, 体系的基态对 λ 及有效库伦相互作用 U 极为敏感, 进而呈现出丰富的相图(见图4(d)).

在实验上, 这一系列材料的磁化率均偏离居里-外斯定律, 展现出多样的磁性^[42,43,47,97]. 以具有 $d^{4.5}$ 电子填充的Ba₃InIr₂O₉为例, 该材料表现为绝缘体, 并且在低温下存在磁性阻挫以及可能的自旋液体基态^[47]. 对高温区磁化率进行拟合, 所得的有效磁矩对于A = In和Sc分别为 $1.53\mu_B/\text{f.u.}$ 和 $1.79\mu_B/\text{f.u.}$, Sakamoto等人将其归因于混合二聚体的 $S = 1/2$ 态^[43]. 然而, 考虑到其居里-外斯温度高达数百开尔文, 这一拟合结果的合理性值得商榷. 在拟合弯折温度以下, 有效磁矩显著减小, 例如当A = In时仅为 $0.76\mu_B/\text{f.u.}$ ^[47], 同时磁熵约为 $R \ln 2$ ^[42,43,47], 这暗示其基态可能是一种尚未完全明晰的双重态.

在更低的温度区间, 二聚体间的相互作用开始主导磁性行为. Dey等人发现Ba₃YIr₂O₉在4.5 K发生长程磁有序^[98]; 而Ba₃InIr₂O₉的自旋动力学行为则持续至20 mK. 当温度低于1 K时, 局域探针测量表明其局域磁矩可能进入一种集体态, 甚至呈现出类自旋液体态^[47]. Ba₃ScIr₂O₉在2 K以上未观测到长程磁有序, 其在更低温下的物理性质仍有待进一步探索.

在理论研究方面, 本文作者首先利用密度泛函方法计算了Ba₃YIr₂O₉的磁性基态. 在计算中, 二聚体内的跃迁积分和晶体场分裂同样通过DFT能带结合Wannier投影确定, 而 U , J_H 和 λ 则沿用典型的4d/5d体系参数区间, 仅在物理合理范围内做少量调节, 以重现实验磁化率和有效磁矩.

结果表明, 能量最低的磁构型为二聚体内及三

角晶格层内呈铁磁序, 而层间为反铁磁序^[95]. 随后, 我们采用精确对角化方法研究了不同电子态下二聚体M₂O₉的磁矩^[60]. 计算所采用的哈密顿量与单格点情形类似, 但将单原子替换为二聚体单元. 研究发现, 在强自旋轨道耦合系统中, 磁矩并非恒定, 而是随温度变化, 且表现出各向异性(见图4(e)和(f)), 这一行为与单格点情况类似.

针对 $d^{4.5}$ 填充的二聚体, 其理论态随 U/t 与 λ/t 的演化如图4(d)所示. 图中的颜色填充代表每个二聚体总自旋矩的平方期望值 $\langle \hat{S}^2 \rangle$. 在非相对论极限 $\lambda \rightarrow 0$ 下, 基态取决于格点间跃迁参数 t 与 U 的相对大小(固定 $J_H/U = 0.18$). 当 $J_H \gg t$ 时, 基态为轨道角动量淬灭的高自旋 $S = 3/2$ 四重态, $\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S+1) = 15/4$; 当 $J_H \ll t$ 时, 基态倾向于低自旋 $S = 1/2$ 构型, 其具有淬灭的轨道角动量, $\langle \hat{S}^2 \rangle = 3/4$. 这些部分占据的能级主要呈现 $j_{3/2}$ 特征, 因此该基态可表述为具有总角动量 $J_{\text{eff}} \approx 3/2$.

在有限自旋-轨道耦合效应下, 对于高自旋 $S \approx 3/2$ 和低自旋 $J_{\text{eff}} \approx 3/2$ 两种情况, 引入小的 λ 会使四重态分裂为两个Kramers双重态. 在高自旋极限下, 此分裂可等效为零场分裂项; 而在低自旋极限下, 自旋-轨道耦合锁定了未淬灭的轨道与自旋磁矩. 在有限 λ 下, S 不再是好量子数, 两类基态平滑连接, 因此 $\langle \hat{S}^2 \rangle$ 在高低自旋极限间连续演化, 并未出现尖锐相变. 进一步增大 λ 会改变单粒子能级顺序, 从而稳定另一种“低自旋”基态, 即 $J_{\text{eff}} \approx 1/2$.

在材料对应性方面, 理论预期中, Rh基二聚体应位于高自旋 $S \approx 3/2$ 区域. 对于Ir基二聚体, 如果采用基于整价Ir₂O₉二聚体的RIXS实验所提取的微观参数^[99,100], 它们可能处于 $J_{\text{eff}} \approx 3/2$ 与 $1/2$ 区域的边界. 为了确定混价化合物的实验基态, 必须在此类体系中进行类似的实验. 一个关键的观测量是有效磁矩 $m_{\text{eff}}^{\alpha}(T)$ 的各向异性与大小, 它可以用于区分不同的电子构型.

对于有效磁矩, 我们计算了Ir基二聚体在 $\lambda/t = 1.6$ 和 1.1 时的情况(对应 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 和 $3/2$ 基态), 图中展示了有效磁矩随温度的变化, 具有很强的各向异性. 对于 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 基态, 有效磁矩的各向异性预期较弱. 我们的研究表明, 有效磁矩是否呈现各向异性, 能够作为诊断混价二聚体电子基态的重要判据.

我们的实验合作者Dey等人在实验上通过生长小

尺寸 $\text{Ba}_3\text{InIr}_2\text{O}_9$ 单晶并测量其不同晶向的磁化率^[60], 与 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 理论曲线相近, 表明其基态为 $J_{\text{eff}} = 3/2$. 其他相同价态的Ir酸盐也显示出类似的性质, 因此类似的 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 图像同样适用于这些体系^[43].

在理论上, 理想的 $J = 3/2$ 态是零磁偶极矩的四重简并态; 但在有限的 λ 下, 该态会发生劈裂, 形成两个Kramers双重态. 这很好地解释了实验中观测到低温磁熵不超过 $R \ln 2$ 的现象, 该熵值对应了较低的那个Kramers双重态. 因此, 体系的低温磁性可视为一个有效自旋 $S = 1/2$ 的行为, 但其 g 张量已被强烈重整化. 极低的 g 值也解释了为何 $\text{Ba}_3\text{InIr}_2\text{O}_9$ 在高达14 T的磁场下磁化强度仍未饱和(其交换作用尺度仅为数K, 这在常规 $g = 2.0$ 的自旋-1/2反铁磁体中早已达到饱和)^[47].

本文作者系统探究了 $d^{2.5}$ 和 $d^{3.5}$ 填充范围内的理论相图与磁响应, 并得出以下结论.

(1) 在存在库仑相互作用、跃迁与自旋轨道耦合相互竞争的材料中, 单个二聚体的磁响应显著偏离传统居里-外斯行为. 因此, 对磁化率进行居里-外斯拟合可能不再适用. 即便采用, 所得结果也往往无法反映局域磁矩的真实特性. 除大 U 、小 λ 等少数标准情形外, 本研究涵盖的多数参数区间均导致有效磁矩在室温以下的宽温区内呈现强烈的温度依赖性, 而这正是实验上通常进行居里-外斯拟合的范围. 在此背景下, 分析有效磁矩随温度的变化是一种更为可靠的策略, 可为判断二聚体局域电子基态提供关键线索. 高于室温的实验数据及各向异性信息将进一步提升此类分析的准确性.

(2) 二聚体基态取决于库仑相互作用(J_{H} , U)、自旋轨道耦合强度 λ 以及二聚体内跃迁 t 之间的相对大小. 增大 λ 会引起不同对称性单粒子能级的多次交叉, 从而在不同填充下诱发基态相变. 从实验角度来看, 这些能级交叉对应的电子激发能量约为50–100 meV, 可借助非弹性中子散射等手段探测, 为理解电子结构提供补充依据. 此外, 这也为使用多电子态间激发模型描述混价二聚体磁化率的经验方法提供了理论支持. 需要指出的是, 由于这些态均非纯自旋态, 其能量与磁矩均需作为拟合参数, 因而存在模型过度参数化的风险.

(3) 在所有考虑的填充下, $4d$ 体系的Ru与Rh基二聚体均可能呈现低自旋或高自旋基态. 通过对现有实验磁化率数据的系统分析, 我们发现大多数材料倾向于低自旋基态. 只要二聚体保持 C_3 对称性, 所有低自

旋态均具有未淬灭的轨道角动量, 其与 $S = 1/2$ 自旋自由度耦合, 显著影响磁响应行为. 因此, 自旋轨道耦合在这些材料中具有关键作用. 此外, 我们的研究显示, 此前为解释有效磁矩强烈抑制所提出的二聚体内电荷有序机制并非必要.

(4) 对于 $5d$ 材料, 其基态可能涵盖纯 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 态或 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 与 $3/2$ 混合态. 识别这些局域自由度的本质是构建该类材料最小磁模型的基础. 以自旋液体候选材料 $\text{Ba}_3\text{InIr}_2\text{O}_9$ (Ir为 $d^{4.5}$ 填充)为例, 其磁响应表明基态为“低自旋”型的 $J_{\text{eff}} \approx 3/2$ 态. 在通过如RIXS等实验手段进一步确认基态构型后, 分析二聚体间耦合将具有重要意义. 目前来看, 磁化率的温度依赖性主要源于单个二聚体效应, 这与较弱的二聚体间磁耦合相一致.

对于 M 离子处于整数氧化态的情况, 此类化合物通常表现为常规的自旋二聚体结构^[101,102], 其中两个磁性中心通过中等强度的交换作用相互耦合, 形成非磁性的基态. 例如, 在 d^5 体系 $\text{M}_3\text{Ru}_2\text{Br}_9$ 中, 十个电子与两个空穴形成了总角动量为 $j_{\text{dim}} = 0$ 的单重态(图4(h)).

实验中观察到的有效磁矩行为表现为明显降低、几乎不随温度变化, 且远低于Kotani模型的预期, 能够通过我们的模型很好地解释(图4(g)). 这一情形与 $\text{Ba}_3\text{CeIr}_2\text{O}_9$ 中的情况类似^[99].

然而, 在 $5d^4$ 体系中, 当单个 M 离子本身处于非磁性($J_{\text{eff}} = 0$)态时, 若二聚体间的磁耦合强度超过激发多重态($J_{\text{eff}} > 0$)的能隙, 则可能诱发诸如“激子型磁性”等新奇物性^[103]. 以 $\text{Ba}_3\text{AIr}_2\text{O}_9$ 铋酸盐(其中A为二价的Zn, Ca, Sr)为例, 这类材料可作为上述理论设想的潜在实验载体, 相关材料总结在表2中.

3.2 三聚体及四聚体

以三聚体、四聚体为磁性基本单元的材料体系也有相关研究. 在三聚体材料方面, 已知的体系包括 $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ ^[108], $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ^[109], $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$ ^[57,110], $\text{Ba}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$ ^[111,112]以及 M_3X_8 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[113–116]等. 以 $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 为例, 其三聚体研究中, 低温下约2/3的自旋消失, 表明三角晶格解耦成一个涌现的蜂窝晶格, 并与剩余自旋形成弱耦合. Flint等人提出了若干可检验该假设的实验方案, 并指出这些“孤立”自旋在 J_1 - J_2 蜂窝模型中可能起到稳定自旋液态的作用. 此外, 还探讨了一个可能的三维类比体系 $\text{Ba}_2\text{Mo}_3\text{YO}_6$, 它构成了一个“缺失的面心立方晶格”

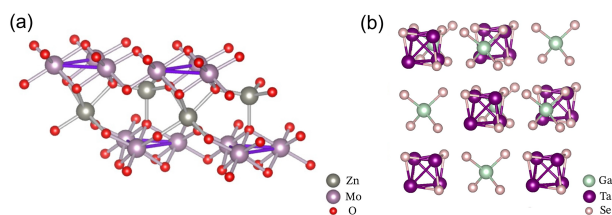
表 2 $4d/5d$ 二聚体体系($d^{2.5}$ - d^5 填充)的电子与磁性特征Table 2 Electronic and magnetic properties of $4d/5d$ dimer systems with $d^{2.5}$ - d^5 electron fillings

电子填充	典型化合物	阳离子价态	磁性特征/物理机制	参考文献
$d^{2.5}$	$\text{Ba}_3\text{NaRu}_2\text{O}_9$; $\text{Ba}_3\text{LiOs}_2\text{O}_9$	$\text{Ru}^{2.5+}/\text{Os}^{2.5+}$ 二聚体	Ru: 无电荷序, 处于低自旋态; Os: 磁矩可以用 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 或 $3/2$ 解释, 需进一步通过各向异性来确定基态	[104, 105]
$d^{3.5}$	$\text{Ba}_3\text{YRu}_2\text{O}_9$; $\text{Ba}_3\text{InRu}_2\text{O}_9$; $\text{Ba}_3\text{LiIr}_2\text{O}_9$	$\text{Ru}^{4.5+}/\text{Ir}^{3.5+}$ 二聚体	二聚体Ru: 低自旋 $J = 1/2$; Ir: $J_{\text{eff}} = 3/2$, 弱各向异性	[42, 44, 46, 81, 104]
$d^{4.5}$	$\text{Ba}_3\text{InIr}_2\text{O}_9$; $\text{Ba}_3\text{ScIr}_2\text{O}_9$; $\text{Ba}_3\text{YIr}_2\text{O}_9$	$\text{Ir}^{4.5+}$ 二聚体	$J_{\text{eff}} \approx 3/2$ 或 $1/2$ (各向异性不同); 高温 $m_{\text{eff}} \approx \sqrt{3}\mu_B$; 低温熵 $R \ln 2$	[43, 47, 95, 106]
d^5	$\text{Ba}_3\text{NiRu}_2\text{O}_9$ (及类似物)	Ru^{5+} 二聚体	分子轨道上形成自旋单态, 饱和 磁化较低; 存在强晶格耦合效应	[42, 97, 107]

结构^[117]. 其中, $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 中的三聚体与 GaTa_4Se_8 中的四聚体局域结构分别如图5(a)和(b)所示.

在四聚体方面, Petersen等人研究了具有自旋-轨道四重态($J_{\text{eff}} = 3/2$)基态的系统, 这类体系展现出丰富的物理现象, 涵盖从 f^1 稀土硼化物中的多极有序相, 到 d^1 过渡金属化合物中因共价性与振动耦合而诱发的磁性行为. 后者自20世纪60年代以来在具有 t_{2g}^1 构型的八面体 ML_6 单元中被广泛研究, 涉及分子配合物及扩展的固态晶格^[106].

Petersen等人重点分析了缺位尖晶石中类立方烷结构的 M_4L_4 单元, 这些结构由过渡金属(M)四面体和硫族配体(L)构成的笼状框架组成, 为研究自旋-轨道耦合在分子状、高度离域的 t_2 轨道上的作用提供了独特平台. 通过量子化学计算, 确定了该环境中自旋-轨道耦合的相互作用强度, 并探讨了其与 t_2^1 能级附近其他分子状单电子能级相关的多体物理行为. 对 GaTa_4Se_8 的共振非弹性X射线散射数据提出了新的解释, 并通过对比磁化率实验与理论计算的 g 因子, 揭示了振动耦合在此类材料中扮演的关键角色.

图 5 (a) $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 中的三聚体; (b) GaTa_4Se_8 中的四聚体结构Figure 5 (a) Crystal structures of trimers in $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$; (b) tetramers in GaTa_4Se_8 .

4 居里-外斯定律的修正

在讨论了磁矩随温度变化行为后, 我们进一步介绍如何将这一温度依赖性引入对居里-外斯定律的修正. 该问题在 d^5 填充的Kitaev型磁性体系中已有研究^[59]. 本文作者提出了一种改进的拟合公式方法, 纳入了有效磁矩 $m_{\text{eff}}(T)$ 随温度的变化. 基于这一修正, 我们对具有 d^5 电子填充的单格点多轨道Hubbard模型进行了精确对角化计算, 并在模型中引入了自旋-轨道耦合和晶体场项. 由此, 在模型参数严格控制的条件下, 我们系统地比较了标准居里-外斯拟合与我们提出的修正公式的结果. 进一步, 我们将修正后的拟合方法应用于实验磁化率数据, 以获得更准确的外斯常数, 并深入探讨其反映的物理内涵.

如前文所述, 基态中单个空穴占据 $j_{1/2}$ 能级. 因此, 体系的低能物理可由一个 $j_{1/2}$ 双重简并自由度有效描述, 对应 $j_{\text{eff}} = 1/2$ 的有效自旋模型, 其有效哈密顿量可表达为

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} \equiv \mathbb{P}(\mathcal{H}_{\text{tot}} + \mathcal{H}_Z)\mathbb{P}, \quad (8)$$

其中

$$\mathbb{P}\mathcal{H}_{\text{tot}}\mathbb{P} = \sum_{i\alpha j\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} S_i^\alpha S_j^\beta, \quad (9)$$

$$\mathbb{P}\mathcal{H}_Z\mathbb{P} = - \sum_{i\alpha\beta} h_\alpha g_i^{\alpha\beta} S_i^\beta. \quad (10)$$

这里, $\mathbb{P}$ 表示向低能子空间的投影算符, $J_{ij}^{\alpha\beta}$ 描述 $j_{1/2}$ 自旋分量 S_i^α ($\alpha \in \{x, y, z\}$)之间的相互作用, $g_i^{\alpha\beta}$ 为有效 g 因子, h_α 为对应磁场分量. 高能子空间则包含局域的 $j_{1/2} \rightarrow j_{3/2}$ 自旋-轨道激子及晶格间的

粒子-空穴激发. 在实际情况下, Zeeman哈密顿量会混合 $j_{1/2}$ 和 $j_{3/2}$ 能级, 从而引入低能有效理论未能涵盖的磁化率贡献. 这类类似于van Vleck机制的贡献在高温区可能对磁化率产生显著影响. 我们考虑如下温度区间: $k_B T \gg J_{ij}^{\alpha\beta} \sim 10\text{--}100\text{ K}$, 但远小于 $j_{1/2}$ 与 $j_{3/2}$ 能级之间的劈裂 $k_B T \ll \lambda \sim 0.1\text{--}0.5\text{ eV} \sim 1160\text{--}5800\text{ K}$. 在此范围内, 我们提出改进的居里-外斯公式来描述磁化率对角分量:

$$\chi^\alpha(T) \approx \chi_0^\alpha + \frac{C^\alpha(T)}{T - \Theta^\alpha}, \quad (11)$$

$$C^\alpha(T) = \frac{N_s}{3k_B} [m_{\text{eff}}^\alpha(T)]^2, \quad (12)$$

$$\Theta^\alpha = -\frac{S(S+1) \sum_{ij} g_i^{\alpha\gamma} J_{ij}^{\gamma\delta} g_j^{\delta\alpha}}{3k_B \sum_{ij} g_i^{\alpha\gamma} g_j^{\gamma\alpha}}. \quad (13)$$

在此近似下, 我们忽略了 Θ^α 的有效温度依赖性, 这对于当前的讨论是合理的. 最关键的是, $m_{\text{eff}}^\alpha(T)$ 的温度依赖性显著增加了从实验磁化率数据中准确提取 Θ^α 的难度. 尽管实验数据通常可以采用常规居里-外斯方法进行拟合, 但所得的 C 和 Θ 值并不能直接对应于低能自旋模型中的交换常数. 改进的方法是, 首先计算单个磁性位点的有效磁矩 $m_{\text{eff}}^\alpha(T)$. 对于具有三方或四方畸变的特定情况, 也可以使用解析表达式^[48,118]. 随后, 通过拟合式(11), 可以提取出外斯常数.

在前文中, 我们已经给出了平均磁矩随温度的变化. 接下来, 我们讨论不同参数对其各向异性的影响. 图6(a)和(b)显示了在不同的 $\tilde{\Delta} = \Delta/\lambda$ 值下, $m_{\text{eff}}(T)$ 随 $\tilde{T} = T/\lambda$ 的变化关系. 我们选取了 Ru^{3+} 的 $\lambda = 0.15\text{ eV}$. 计算表明, 对于低自旋 d^5 化合物, 有效磁矩通常随温度升高而增大, 且这一行为与磁场方向无关. 这意味着 $C(T)$ 和 $\chi(T)$ 随温度升高会异常增强, 这完全源自局域的van Vleck贡献.

正如下文所示, 若采用常规居里-外斯形式拟合这些数据, 将得到异常大的居里常数 $C > g^2 S(S+1)/3k_B$, 以及显著偏高的反铁磁性外斯温度 Θ , 这与式(13)的预期明显不符.

下文将标准居里-外斯函数与改进的式(11)进行对比. 在高温顺磁态且仅存在超短程关联的情况下, 两种方法均适用, 因此可以与单键的精确结果进行比较. 对于该键, 我们求解了仅包含 t_{2g} 轨道的Hubbard模型, 其

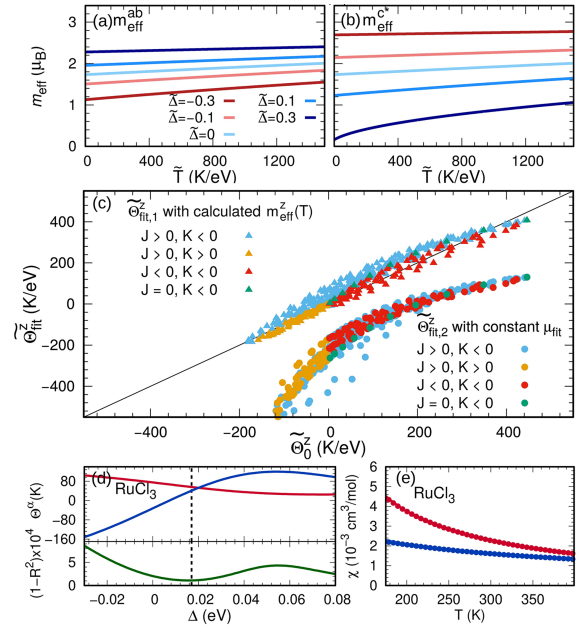


图 6 (a) 不同 $\Delta = \Delta/\lambda$ 下的 $m_{\text{eff}}(\tilde{T})$, 其中 $\tilde{T} = T/\lambda$ 在 ab 面的变化; (b) 垂直于 ab 面的 $m_{\text{eff}}(\tilde{T})$; (c) 使用计算磁矩和恒定磁矩拟合的外斯常数的比较; (d) 对 ab 方向(红色)和垂直于 ab 方向(蓝色)的 RuCl_3 实验磁化率进行最佳拟合得到的外斯常数随晶体场的变化. 绿色曲线表示拟合质量. 垂直虚线标出最佳总体拟合位置. (e) 实验数据及最佳拟合结果. 图片来自文献^[59], 已获得授权

Figure 6 (a) $m_{\text{eff}}(\tilde{T})$ with $\tilde{T} = T/\lambda$ for different values of $\tilde{\Delta} = \Delta/\lambda$ in the ab -plane; (b) $m_{\text{eff}}(\tilde{T})$ perpendicular to the ab -plane; (c) comparison of fitted Weiss constants using calculated and constant magnetic moments; (d) best-fit Weiss constants to experimental susceptibility of RuCl_3 as a function of crystal field for in (red) and perpendicular (blue) to the ab -plane. The green curve indicates fit quality. Vertical dashed lines mark the best overall fits. (e) Experimental data together with best overall fit. Reprinted from ref. ^[59], with the permission of APS.

中磁场方向垂直于键平面.

我们考虑了不同跃迁参数范围($U/\lambda \sim 4.25$, $J_H/\lambda \sim 0.75$)的结果, 这些参数对应于Ir体系; 对于Ru的相关参数, 结论同样成立. 对于每组跃迁参数, 我们首先通过式(9)和(10)的投影计算精确确定低能耦合常数. 交换耦合 J_{ij} 可按照常规方式参数化为^[119,120]

$$J_{ij} = \begin{pmatrix} J & \Gamma & \Gamma' \\ \Gamma & J & \Gamma' \\ \Gamma' & \Gamma' & J + K \end{pmatrix}, \quad (14)$$

其中, J 为Heisenberg相互作用 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ 参数, K 为Kitaev相互作用 $S_i^\gamma S_j^\gamma$ 参数, Γ, Γ' 为非对角相互作用 $S_i^\alpha S_j^\beta$ 参

数. 细节可参考文献[59]. 通过式(13), 沿 z 方向的内禀Weiss常数 Θ_0 可表示为 $\Theta_0^z = \{g_{ab}^2[8\Gamma' - 2(\Gamma + 3J + 2K)] - 4g_{ab}g_{c^*}(\Gamma' - \Gamma + K) - g_{c^*}^2(2\Gamma + 4\Gamma' + 3J + K)\}/[12k_B(2g_{ab}^2 + g_{c^*}^2)]$. 其中 g_{ab} 和 g_{c^*} 分别为 g 张量在 ab 面和沿 c^* 方向的分量. 我们进一步通过对体系的完整哈密顿量 $\mathcal{H}_{\text{tot}}$ 进行精确对角化, 计算出 $\chi^z(\tilde{T})$, 并在 $\tilde{T} = 800\text{--}1500\text{ K/eV}$ 区间进行拟合. 该温度区间对于Ir化合物的300–600 K以及 $\alpha\text{-RuCl}_3$ 的120–220 K.

图6(c)比较了两种拟合方法的结果: 第一种方法采用改进后的式(11), 并考虑了 $\chi^z(\tilde{T})$ 的温度依赖性, 得到 $\tilde{\Theta}_{\text{fit},1}^z$ (即 $\Theta_{\text{fit},1}^z/\lambda$); 第二种方法采用标准居里-外斯定律, 并假设 m_{eff} 为常数, 得到 $\tilde{\Theta}_{\text{fit},2}^z$ (即 $\Theta_{\text{fit},2}^z/\lambda$). 所有拟合中均取 $\chi_0^a = 0$. 结果显示, 在整个参数范围内, $\tilde{\Theta}_{\text{fit},1}^z$ 始终小于 $\tilde{\Theta}_{\text{fit},2}^z$, 其中Ir体系的 Θ_0^z 偏差可达约-120, Ru体系偏差约为-50, 而 $\tilde{\Theta}_{\text{fit},1}^z$ 则更接近 Θ_0^z .

在验证了式(11)对模型体系的适用性后, 我们进一步将其应用于几种 d^5 Kitaev候选材料 A_2IrO_3 ($\text{A} = \text{Na, Li}$)与 $\alpha\text{-RuCl}_3$ 的实验磁化率数据. 对每种材料, 我们沿 c^* 轴与 ab 面对磁化率进行全局拟合, 采用式(11)并引入五个拟合参数: $\chi_0^{c^*}$, χ_0^{ab} , Θ^{c^*} , Θ^{ab} 以及 Δ . 相比之下, 标准的居里-外斯拟合在这些材料中通常需要六个自由参数. 各方向的有效磁矩 $m_{\text{eff}}^a(T, \Delta, \lambda)$ 通过对单个格点的哈密顿量精确对角化计算得到, 其行为如图6(a)和(b)所示; 实际应用中亦可采用 m_{eff} 的近似解析表达式[48, 118]. 对 RuCl_3 的拟合结果展示于图6(d)和(e). 对每种材料, 我们呈现了拟合得到的 Θ^{c^*} 和 Θ^{ab} 随晶体场分裂 Δ 的变化, 并以 $1 - R^2$ 衡量拟合质量. 最后, 结合以下关系式, 讨论所获外斯常数对各材料微观交换耦合的物理意义:

$$\Theta_0^{ab} = -\frac{3}{4k_B} \left[J + \frac{1}{3}K - \frac{1}{3}(\Gamma + 2\Gamma') \right], \quad (15)$$

$$\Theta_0^{c^*} = -\frac{3}{4k_B} \left[J + \frac{1}{3}K + \frac{2}{3}(\Gamma + 2\Gamma') \right], \quad (16)$$

其中, 由于在 a, b, c^* 坐标系下 g -张量为对角形式, 式(13)中的 g -因子在推导过程中已被消去. 我们系统研究了 Na_2IrO_3 , $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ 及 $\alpha\text{-RuCl}_3$. 此处, 以 $\alpha\text{-RuCl}_3$ 为例进行说明. 对于 $\alpha\text{-RuCl}_3$, 在175–400 K温度区间对单晶磁化率数据进行拟合, 采用恒定 m_{eff} 的标准居里-外斯拟合得到 $\Theta_{\text{fit},2}^{ab} = +35\text{ K}$ 和 $\Theta_{\text{fit},2}^{c^*} = -129\text{ K}$, 与Banerjee等人[30]、Kubota等人[31]、Majumder等人[32]、Sears等人[33]和Kim等人[34]的结果一致.

通过将 $\lambda = 0.15\text{ eV}$ 计算出的 $m_{\text{eff}}(T)$ 带入式(11)后, 全局最佳拟合对应晶体场分裂为 $3\Delta = +51\text{ meV}$ (图6(d)), 该值与Suzuki等人基于磁化率数据的分析[121]以及Warzanowski等人拉曼与红外吸收实验[122]高度吻合. 由此得到的外斯常数为 $\Theta_{\text{fit},1}^{ab} = +55\text{ K}$ 和 $\Theta_{\text{fit},1}^{c^*} = +33\text{ K}$, 其大小和各向异性特征与多数早期研究(不包括文献[121])存在显著差异. 但与基于从头算方法[120, 123–127]并通过式(15)和(16)估计的参数范围相符. 此外, 该耦合强度与最近邻自旋关联在 $T \sim \Theta \sim 35\text{ K}$ 附近的饱和行为一致, 这一饱和现象已通过光学谱中对自旋依赖跃迁参数的强度测量得到证实[128].

若假设修正后的外斯常数更为准确, 我们进一步探讨其完整的物理意义. 在该材料中, 于 $40\text{ K} < T < 100\text{ K}$ 温度区间内, 观测到了类似Kitaev自旋液体基态的宽广非弹性中子散射响应[37]. 此前, 该能量尺度被解释为与Majorana自旋子带宽相关的特征温度 $T_H \sim \Theta \sim 100\text{ K}$. 然而, 若实际相互作用强度远低于此估计, 则该温度区间实际上对应于热涨落主导的顺磁区域($T > \Theta$). 在此条件下, 即使相对较宽的耦合分布, 也可产生与实验观测相似的响应特征[129].

类似地, Suzuki等人[121]和Winter等人[129]报道的拉曼散射强度随温度的变化($25\text{ K} < T < 300\text{ K}$)与Kitaev模型中Majorana激发的费米子统计行为相符, 但该数据的理论建模基于 $K \sim 10\text{ meV}$ (对应 $\Theta \sim 30\text{ K}$). 显然, 大部分实验数据位于具有短程铁磁关联的热涨落区域之内, 而在这样的条件下, 具有良好定义的相干磁性准粒子不太可能存在.

5 总结与展望

本文围绕作者的研究工作系统综述了含强自旋-轨道耦合材料中磁矩温度依赖行为的研究进展. 首先, 以典型 d^1 - d^5 填充的简单化合物为例, 探讨了其实验磁响应偏离Kotani模型的物理机制, 揭示了局域磁矩在单格点体系中的复杂行为. 随后, 将讨论扩展至二聚体、三聚体等多原子基元系统, 分析了其磁性的微观起源与集体行为. 进一步地, 以Kitaev自旋液体体系为例, 通过将单元磁矩的温度依赖性引入传统居里-外斯定律, 提出了改进的磁化率描述框架, 为理解该类体系的磁性提供了更精确方法. 本文所构建的理论框架有望为未来复杂关联电子材料的实验探索与理论建

模提供有益参考. 作者已经把文中提到的磁化率对温度依赖开发为在线计算软件MagMomSO¹⁾. 当前, 该领域仍存在若干重要挑战. 例如, 本文尚未涵盖含 e_g 轨道电子的体系(如钴基材料 $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ [130] 与镍基材料 $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ [131] 等量子磁性候选体系), 其在修正居

里-外斯定律下的磁性行为与新物理现象尚待揭示; 此外, 二聚体及多聚体间的磁相互作用机制也有待进一步系统研究与拓展. 最后, 我们所介绍的方法对于没有显著自旋轨道耦合的系统也可以进一步发展, 例如生物磁或异常价态磁性 [132, 133].

参考文献

- 1 Normand B. Frontiers in frustrated magnetism. *Contemp Phys*, 2009, 50: 533–552
- 2 Balents L. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 2010, 464: 199–208
- 3 Zhou Y, Kanoda K, Ng T K. Quantum spin liquid states. *Rev Mod Phys*, 2017, 89: 025003
- 4 Savary L, Balents L. Quantum spin liquids: A review. *Rep Prog Phys*, 2017, 80: 016502
- 5 Broholm C, Cava R J, Kivelson S A, et al. Quantum spin liquids. *Science*, 2020, 367: eaay0668
- 6 Kitaev A. Anyons in an exactly solved model and beyond. *Ann Phys*, 2006, 321: 2–111
- 7 Jackeli G, Khaliullin G. Mott insulators in the strong spin-orbit coupling limit: From Heisenberg to a quantum compass and Kitaev models. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 017205
- 8 Chaloupka J, Jackeli G, Khaliullin G. Zigzag magnetic order in the iridium oxide Na_2IrO_3 . *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 097204
- 9 Witczak-Krempa W, Chen G, Kim Y B, et al. Correlated quantum phenomena in the strong spin-orbit regime. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2014, 5: 57–82
- 10 Rau J G, Lee E K H, Kee H Y. Spin-orbit physics giving rise to novel phases in correlated systems: Iridates and related materials. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2016, 7: 195–221
- 11 Schaffer R, Kin-Ho Lee E, Yang B J, et al. Recent progress on correlated electron systems with strong spin-orbit coupling. *Rep Prog Phys*, 2016, 79: 094504
- 12 Winter S M, Tsirlin A A, Daghofer M, et al. Models and materials for generalized Kitaev magnetism. *J Phys-Condens Matter*, 2017, 29: 493002
- 13 Cao G, Schlottmann P. The challenge of spin-orbit-tuned ground states in iridates: A key issues review. *Rep Prog Phys*, 2018, 81: 042502
- 14 Kaib D A S, Winter S M, Valentí R. Kitaev honeycomb models in magnetic fields: Dynamical response and dual models. *Phys Rev B*, 2019, 100: 144445
- 15 Takagi H, Takayama T, Jackeli G, et al. Concept and realization of Kitaev quantum spin liquids. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 264–280
- 16 Trebst S, Hickey C. Kitaev materials. *Phys Rep*, 2022, 950: 1–37
- 17 Hermanns M, Kimchi I, Knolle J. Physics of the Kitaev model: Fractionalization, dynamic correlations, and material connections. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2018, 9: 17–33
- 18 Chern L E, Kim Y B. Magnetic order with fractionalized excitations in pyrochlore magnets with strong spin-orbit coupling. *Sci Rep*, 2019, 9: 10974
- 19 Knolle J, Kovrizhin D L, Chalker J T, et al. Dynamics of fractionalization in quantum spin liquids. *Phys Rev B*, 2015, 92: 115127
- 20 Chen G, Pereira R, Balents L. Exotic phases induced by strong spin-orbit coupling in ordered double perovskites. *Phys Rev B*, 2010, 82: 174440
- 21 Erickson A S, Misra S, Miller G J, et al. Ferromagnetism in the Mott insulator $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 016404
- 22 Lu L, Song M, Liu W, et al. Magnetism and local symmetry breaking in a Mott insulator with strong spin orbit interactions. *Nat Commun*, 2017, 8: 14407
- 23 Hirai D, Sagayama H, Gao S, et al. Detection of multipolar orders in the spin-orbit-coupled 5d Mott insulator $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 022063
- 24 Frontini F I, Johnstone G H J, Iwahara N, et al. Spin-orbit-lattice entangled state in A_2MgReO_6 (A = Ca, Sr, Ba) revealed by resonant inelastic X-ray scattering. *Phys Rev Lett*, 2024, 133: 036501
- 25 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- 26 Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photon*, 2014, 8: 506–514

1) <https://www.magmomso.com/MagMomSO>.

- 27 Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, 499: 316–319
- 28 Im J H, Jang I H, Pellet N, et al. Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 927–932
- 29 Vishnoi P, Zuo J L, Strom T A, et al. Structural diversity and magnetic properties of hybrid ruthenium halide perovskites and related compounds. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8974–8981
- 30 Banerjee A, Yan J, Knolle J, et al. Neutron scattering in the proximate quantum spin liquid $\alpha\text{-RuCl}_3$. *Science*, 2017, 356: 1055–1059
- 31 Kubota Y, Tanaka H, Ono T, et al. Successive magnetic phase transitions in $\alpha\text{-RuCl}_3$: XY-like frustrated magnet on the honeycomb lattice. *Phys Rev B*, 2015, 91: 094422
- 32 Majumder M, Schmidt M, Rosner H, et al. Anisotropic $\text{Ru}^{3+} 4d^5$ magnetism in the $\alpha\text{-RuCl}_3$ honeycomb system: Susceptibility, specific heat, and zero-field NMR. *Phys Rev B*, 2015, 91: 180401
- 33 Sears J A, Songvilay M, Plumb K W, et al. Magnetic order in $\alpha\text{-RuCl}_3$: A honeycomb-lattice quantum magnet with strong spin-orbit coupling. *Phys Rev B*, 2015, 91: 144420
- 34 Kim H S, V V S, Catuneanu A, et al. Kitaev magnetism in honeycomb RuCl_3 with intermediate spin-orbit coupling. *Phys Rev B*, 2015, 91: 241110
- 35 Reschke S, Mayr F, Widmann S, et al. Sub-gap optical response in the Kitaev spin-liquid candidate $\alpha\text{-RuCl}_3$. *J Phys-Condens Matter*, 2018, 30: 475604
- 36 Nasu J, Knolle J, Kovrizhin D L, et al. Fermionic response from fractionalization in an insulating two-dimensional magnet. *Nat Phys*, 2016, 12: 912–915
- 37 Do S H, Park S Y, Yoshitake J, et al. Majorana fermions in the Kitaev quantum spin system $\alpha\text{-RuCl}_3$. *Nat Phys*, 2017, 13: 1079–1084
- 38 Li H, Qu D W, Zhang H K, et al. Universal thermodynamics in the Kitaev fractional liquid. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 043015
- 39 Winter S M, Riedl K, Maksimov P A, et al. Breakdown of magnons in a strongly spin-orbital coupled magnet. *Nat Commun*, 2017, 8: 1–8
- 40 Laurell P, Okamoto S. Dynamical and thermal magnetic properties of the Kitaev spin liquid candidate $\alpha\text{-RuCl}_3$. *npj Quantum Mater*, 2020, 5: 1
- 41 Lu H, Chamorro J R, Wan C, et al. Universal single-ion physics in spin-orbit-coupled d^5 and d^4 ions. *Inorg Chem*, 2018, 57: 14443–14449
- 42 Doi Y, Matsuhira K, Hinatsu Y. Crystal structures and magnetic properties of 6H-perovskites $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Y, In, La, Sm, Eu, and Lu}$). *J Solid State Chem*, 2002, 165: 317–323
- 43 Sakamoto T, Doi Y, Hinatsu Y. Crystal structures and magnetic properties of 6H-perovskite-type oxides $\text{Ba}_3\text{M}\text{Ir}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Mg, Ca, Sc, Ti, Zn, Sr, Zr, Cd and In}$). *J Solid State Chem*, 2006, 179: 2595–2601
- 44 Shlyk L, Kryukov S, Durairaj V, et al. Magnetic, and electronic properties of a $\text{Ba}_3\text{InRu}_2\text{O}_9$ single crystal. *J Magn Magn Mater*, 2007, 319: 64–68
- 45 Nag A, Ray S. Misjudging frustrations in spin liquids from oversimplified use of Curie-Weiss law. *J Magn Magn Mater*, 2017, 424: 93–98
- 46 Ziat D, Aczel A A, Sinclair R, et al. Frustrated spin- $\frac{1}{2}$ molecular magnetism in the mixed-valence antiferromagnets $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($M = \text{In, Y, Lu}$). *Phys Rev B*, 2017, 95: 184424
- 47 Dey T, Majumder M, Orain J C, et al. Persistent low-temperature spin dynamics in the mixed-valence iridate $\text{Ba}_3\text{InIr}_2\text{O}_9$. *Phys Rev B*, 2017, 96: 174411
- 48 Kotani M. On the magnetic moment of complex ions. (I). *J Phys Soc Jpn*, 1949, 4: 293–297
- 49 Li Y, Seshadri R, Wilson S D, et al. Microscopic origin of temperature-dependent magnetism in spin-orbit-coupled transition metal compounds. *Phys Rev Res*, 2025, 7: L012083
- 50 Johannesen R B, Candela G A. Magnetic susceptibilities and dilution effects in low-spin d^4 complexes: Osmium(IV). *Inorg Chem*, 1963, 2: 67–72
- 51 Earnshaw A, Figgis B N, Lewis J, et al. The magnetic properties of some d^4 complexes. *J Chem Soc*, 1961: 3132–3138
- 52 Vishnoi P, Zuo J L, Cooley J A, et al. Chemical control of spin-orbit coupling and charge transfer in vacancy-ordered ruthenium(IV) halide perovskites. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 5184–5188
- 53 Takahashi H, Suzuki H, Bertinshaw J, et al. Nonmagnetic $J = 0$ state and spin-orbit excitations in K_2RuCl_6 . *Phys Rev Lett*, 2021, 127: 227201
- 54 Iwahara N, Shikano S. Vibronic excitations in resonant inelastic X-ray scattering spectra of K_2RuCl_6 . *Phys Rev Res*, 2023, 5: 023051
- 55 Appleby D, Hitchcock P B, Seddon K R, et al. Tri- μ -bromo-bis[tribromoruthenate(III)] salts: A synthetic, structural, spectroscopic, and electrochemical study. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1990: 1879–1887
- 56 Kennedy C D, Peacock R D. Complex chlorides and bromides of quadrivalent tungsten. *J Chem Soc*, 1963: 3392–3397
- 57 Liu Z, Qin X, Chen Q, et al. Highly stable lead-free perovskite single crystals with NIR emission beyond 1100 nm. *Adv Opt Mater*, 2022, 10:

2201254

- 58 Morgan E E, Kent G T, Zohar A, et al. Hybrid and inorganic vacancy-ordered double perovskites A_2WCl_6 . *Chem Mater*, 2023, 35: 7032–7038
- 59 Li Y, Winter S M, Kaib D A S, et al. Modified Curie-Weiss law for j_{eff} magnets. *Phys Rev B*, 2021, 103: L220408
- 60 Li Y, Tsirlin A A, Dey T, et al. Soft and anisotropic local moments in $4d$ and $5d$ mixed-valence M_2O_9 dimers. *Phys Rev B*, 2020, 102: 235142
- 61 Aichhorn M, Pourovskii L, Vildosola V, et al. Dynamical mean-field theory within an augmented plane-wave framework: Assessing electronic correlations in the iron pnictide $LaFeAsO$. *Phys Rev B*, 2009, 80: 085101
- 62 Foyevtsova K, Jeschke H O, Mazin I I, et al. *Ab initio* analysis of the tight-binding parameters and magnetic interactions in Na_2IrO_3 . *Phys Rev B*, 2013, 88: 035107
- 63 Ferber J, Foyevtsova K, Jeschke H O, et al. Unveiling the microscopic nature of correlated organic conductors: The case of $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$. *Phys Rev B*, 2014, 89: 205106
- 64 Blaha P, Schwarz K, Tran F, et al. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *J Chem Phys*, 2020, 152: 074101
- 65 Chen J, Li H, Gainza J, et al. Exotic magnetism in perovskite $KOsO_3$. *Phys Rev Lett*, 2024, 132: 156701
- 66 Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys Rev*, 1960, 120: 91–98
- 67 Ding S, Ross A, Go D, et al. Harnessing orbital-to-spin conversion of interfacial orbital currents for efficient spin-orbit torques. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 177201
- 68 Ding S, Liang Z, Yun C, et al. Anomalous Hall effect in magnetic insulator heterostructures: Contributions from spin-Hall and magnetic-proximity effects. *Phys Rev B*, 2021, 104: 224410
- 69 Wu R, Ross A, Ding S, et al. Magnetotransport study of van der Waals $\text{CrPS}_4/(\text{Pt}, \text{Pd})$ heterostructures: Spin-flop transition and room-temperature anomalous Hall effect. *Phys Rev Appl*, 2022, 17: 064038
- 70 Guo H, Lin Z, Lu J, et al. Layer-dependent spin-orbit torque switching of Néel vector in a van der Waals antiferromagnet. *Nat Commun*, 2025, 16: 8911
- 71 Khaliullin G. Excitonic magnetism in Van Vleck-type d^4 Mott insulators. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 197201
- 72 Xu L, Bogdanov N A, Princep A, et al. Covalency and vibronic couplings make a nonmagnetic $j = 3/2$ ion magnetic. *npj Quant Mater*, 2016, 1: 16029
- 73 Ishikawa H, Takayama T, Kremer R K, et al. Ordering of hidden multipoles in spin-orbit entangled $5d^1$ Ta chlorides. *Phys Rev B*, 2019, 100: 045142
- 74 Pradhan K, Paramekanti A, Saha-Dasgupta T. Multipolar magnetism in $5d^2$ vacancy-ordered halide double perovskites. *Phys Rev B*, 2024, 109: 184416
- 75 Shi Y G, Guo Y F, Yu S, et al. Continuous metal-insulator transition of the antiferromagnetic perovskite $NaOsO_3$. *Phys Rev B*, 2009, 80: 161104
- 76 Rodriguez E E, Poineau F, Llobet A, et al. High temperature magnetic ordering in the $4d$ perovskite SrTcO_3 . *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 067201
- 77 Sahoo B C, Jain A, Madaan M, et al. Spin canting in the spin-orbit coupled $4d^3$ oxide $\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$. *Phys Rev B*, 2025, 112: 054406
- 78 Bhowal S, Dasgupta I. Spin-orbit effects in pentavalent iridates: Models and materials. *J Phys-Condens Matter*, 2021, 33: 453001
- 79 Hammerath F, Sarkar R, Kamusella S, et al. Diluted paramagnetic impurities in nonmagnetic Ba_2YIrO_6 . *Phys Rev B*, 2017, 96: 165108
- 80 Chen Q, Svoboda C, Zheng Q, et al. Magnetism out of antisite disorder in the $J = 0$ compound Ba_2YIrO_6 . *Phys Rev B*, 2017, 96: 144423
- 81 Nag A, Bhowal S, Bert F, et al. $\text{Ba}_3\text{M}(\text{Ir}_2\text{O}_9)$ hexagonal perovskites in the light of spin-orbit coupling and local structural distortions. *Phys Rev B*, 2018, 97: 064408
- 82 Terzic J, Zheng H, Ye F, et al. Evidence for a low-temperature magnetic ground state in double-perovskite iridates with Ir^{5+} ($5d^4$) ions. *Phys Rev B*, 2017, 96: 064436
- 83 Fuchs S, Dey T, Aslan-Cansever G, et al. Unraveling the nature of magnetism of the $5d^4$ double perovskite Ba_2YIrO_6 . *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 237204
- 84 Schnait H, Bauernfeind D, Saha-Dasgupta T, et al. Small moments without long-range magnetic ordering in the zero-temperature ground state of the double perovskite iridate Ba_2YIrO_6 . *Phys Rev B*, 2022, 106: 035132
- 85 Aczel A A, Chen Q, Clancy J P, et al. Spin-orbit coupling controlled ground states in the double perovskite iridates $A_2B\text{IrO}_6$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}; B = \text{Lu}, \text{Sc}$). *Phys Rev Mater*, 2022, 6: 094409
- 86 Stamokostas G L, Fiete G A. Mixing of $t_{2g} - e_g$ orbitals in $4d$ and $5d$ transition metal oxides. *Phys Rev B*, 2018, 97: 085150
- 87 Ahn K H, Pajskr K, Lee K W, et al. Calculated g -factors of $5d$ double perovskites $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ and Ba_2YOso_6 . *Phys Rev B*, 2017, 95: 064416
- 88 Iwahara N, Vieru V, Chibotaru L F. Spin-orbital-lattice entangled states in cubic d^1 double perovskites. *Phys Rev B*, 2018, 98: 075138
- 89 Gangopadhyay S, Pickett W E. Interplay between spin-orbit coupling and strong correlation effects: Comparison of the three osmate double perovskites Ba_2AOso_6 ($A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Y}$). *Phys Rev B*, 2016, 93: 155126

- 90 Streltsov S V. Magnetic moment suppression in $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$: Hybridization effect. *Phys Rev B*, 2013, 88: 024429
- 91 da Cruz Pinha Barbosa V, Xiong J, Tran P M, et al. The impact of structural distortions on the magnetism of double perovskites containing $5d^1$ transition-metal ions. *Chem Mater*, 2022, 34: 1098–1109
- 92 Khomskii D I, Streltsov S V. Orbital effects in solids: Basics, recent progress, and opportunities. *Chem Rev*, 2021, 121: 2992–3030
- 93 Wang A, Guo Y, Zhou Z, et al. Aqueous acid-based synthesis of lead-free tin halide perovskites with near-unity photoluminescence quantum efficiency. *Chem Sci*, 2019, 10: 4573–4579
- 94 Hossain S M, Rahaman S S, Gujrati H, et al. Evidence of random spin-singlet state in the three-dimensional quantum spin liquid candidate $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$. *Phys Rev B*, 2024, 110: L020406
- 95 Panda S K, Bhowal S, Li Y, et al. Electronic structure and spin-orbit driven magnetism in $d^{4.5}$ insulator $\text{Ba}_3\text{YIr}_2\text{O}_9$. *Phys Rev B*, 2015, 92: 180403
- 96 Revelli A, Moretti Sala M, Monaco G, et al. Quasimolecular electronic structure of the spin-liquid candidate $\text{Ba}_3\text{InIr}_2\text{O}_9$. *Phys Rev B*, 2022, 106: 155107
- 97 Chen Q, Verrier A, Ziat D, et al. Realization of the orbital-selective Mott state at the molecular level in $\text{Ba}_3\text{LaRu}_2\text{O}_9$. arXiv: 2004.00661
- 98 Dey T, Kumar R, Mahajan A V, et al. Unconventional magnetism in the spin-orbit-driven Mott insulators $\text{Ba}_3\text{M}\text{Ir}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}$). *Phys Rev B*, 2014, 89: 205101
- 99 Revelli A, Moretti Sala M, Monaco G, et al. Resonant inelastic X-ray incarnation of Young's double-slit experiment. *Sci Adv*, 2019, 5: eaav4020
- 100 Nag A, Bhowal S, Sala M M, et al. Hopping-induced ground-state magnetism in $6H$ perovskite iridates. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 017201
- 101 Darriet J, Drillon M, Villeneuve G, et al. Interactions magnétiques dans des groupements binucléaires du Ruthénium $^{+V}$. *J Solid State Chem*, 1976, 19: 213–220
- 102 Chen Q, Fan S, Taddei K M, et al. Large positive zero-field splitting in the cluster magnet $\text{Ba}_3\text{CeRu}_2\text{O}_9$. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9928–9936
- 103 Kim A J, Jeschke H O, Werner P, et al. $\mathbf{J}$ freezing and Hund's rules in spin-orbit-coupled multiorbital Hubbard models. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 086401
- 104 Kimber S A J, Senn M S, Fratini S, et al. Charge order at the frontier between the molecular and solid states in $\text{Ba}_3\text{NaRu}_2\text{O}_9$. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 217205
- 105 Stitzer K E, Abed A E, Smith M D, et al. Crystal growth of novel osmium-containing triple perovskites. *Inorg Chem*, 2003, 42: 947–949
- 106 Petersen T, Prodan L, Tsurkan V, et al. How correlations and spin-orbit coupling work within extended orbitals of transition-metal tetrahedra of $4d/5d$ lacunar spinels. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 1681–1686
- 107 Doi Y, Hinatsu Y, Shimojo Y, et al. Crystal structure and magnetic properties of $6H$ -perovskite $\text{Ba}_3\text{NdRu}_2\text{O}_9$. *J Solid State Chem*, 2001, 161: 113–120
- 108 Nakamura S, Kabeya N, Kobayashi M, et al. Magnetic phases of the frustrated ferromagnetic spin-trimer system $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ with a distorted kagome lattice structure. *Phys Rev B*, 2023, 107: 014422
- 109 Carrasquilla J, Chen G, Melko R G. Tripartite entangled plaquette state in a cluster magnet. *Phys Rev B*, 2017, 96: 054405
- 110 Paul A, Chung C M, Birol T, et al. Spin-lattice coupling and the emergence of the trimerized phase in the $S = 1$ kagome antiferromagnet $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 167203
- 111 Shen Y, Sears J, Fabbri G, et al. Emergence of spinons in layered trimer iridate $\text{Ba}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$. *Phys Rev Lett*, 2022, 129: 207201
- 112 Cao G, Zheng H, Zhao H, et al. Quantum liquid from strange frustration in the trimer magnet $\text{Ba}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$. *npj Quantum Mater*, 2020, 5: 26
- 113 Hu D, Ye H, Ding N, et al. Two-dimensional $5d$ multiferroic W_3Cl_8 : Breathing kagome lattice and tunable magneto-optical Kerr effect. *Phys Rev B*, 2024, 109: 014433
- 114 Liu Y, Feng Y, Dai Y, et al. Ferro-valleytricity with in-plane spin magnetization. *Nano Lett*, 2025, 25: 762–767
- 115 Pasco C M, El Baggari I, Bianco E, et al. Tunable magnetic transition to a singlet ground state in a 2D van der Waals layered trimerized kagomé magnet. *ACS Nano*, 2019, 13: 9457–9463
- 116 Peng R, Ma Y, Xu X, et al. Intrinsic anomalous valley Hall effect in single-layer Nb_3I_8 . *Phys Rev B*, 2020, 102: 035412
- 117 Flint R, Lee P A. Emergent honeycomb lattice in $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 217201
- 118 Kamimura H. On the magnetic moment and g -value of complex ions. *J Phys Soc Jpn*, 1956, 11: 1171–1181
- 119 Rau J G, Lee E K H, Kee H Y. Generic spin model for the honeycomb iridates beyond the Kitaev limit. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 077204
- 120 Winter S M, Li Y, Jeschke H O, et al. Challenges in design of Kitaev materials: Magnetic interactions from competing energy scales. *Phys Rev B*, 2016, 93: 214431
- 121 Suzuki H, Liu H, Bertinshaw J, et al. Proximate ferromagnetic state in the Kitaev model material $\alpha\text{-RuCl}_3$. *Nat Commun*, 2021, 12: 4512
- 122 Warzanowski P, Borgwardt N, Hopfer K, et al. Multiple spin-orbit excitons and the electronic structure of $\alpha\text{-RuCl}_3$. *Phys Rev Res*, 2020, 2:

042007

- 123 Yadav R, Bogdanov N A, Katukuri V M, et al. Kitaev exchange and field-induced quantum spin-liquid states in honeycomb α -RuCl₃. [Sci Rep](#), 2016, 6: 37925
- 124 Kim H S, Kee H Y. Crystal structure and magnetism in α -RuCl₃: An *ab initio* study. [Phys Rev B](#), 2016, 93: 155143
- 125 Hou Y S, Xiang H J, Gong X G. Unveiling magnetic interactions of ruthenium trichloride via constraining direction of orbital moments: Potential routes to realize a quantum spin liquid. [Phys Rev B](#), 2017, 96: 054410
- 126 Wang W, Dong Z Y, Yu S L, et al. Theoretical investigation of magnetic dynamics in α -RuCl₃. [Phys Rev B](#), 2017, 96: 115103
- 127 Eichstaedt C, Zhang Y, Laurell P, et al. Deriving models for the Kitaev spin-liquid candidate material α -RuCl₃ from first principles. [Phys Rev B](#), 2019, 100: 075110
- 128 Sandilands L J, Sohn C H, Park H J, et al. Optical probe of Heisenberg-Kitaev magnetism in α -RuCl₃. [Phys Rev B](#), 2016, 94: 195156
- 129 Winter S M, Riedl K, Kaib D, et al. Probing α -RuCl₃ beyond magnetic order: Effects of temperature and magnetic field. [Phys Rev Lett](#), 2018, 120: 077203
- 130 Xiang J, Zhang C, Gao Y, et al. Giant magnetocaloric effect in spin supersolid candidate Na₂BaCo(PO₄)₂. [Nature](#), 2024, 625: 270–275
- 131 Bera A K, Yusuf S M, Keller L, et al. Magnetism of two-dimensional honeycomb layered Na₂Ni₂TeO₆ driven by intermediate Na-layer crystal structure. [Phys Rev B](#), 2022, 105: 014410
- 132 Zhang L, Shi G, Peng B, et al. Novel 2D CaCl crystals with metallicity, room-temperature ferromagnetism, heterojunction, piezoelectricity-like property and monovalent calcium ions. [Natl Sci Rev](#), 2021, 8: nwaa274
- 133 Yang Y, Peng B, Lei X, et al. Aromatic rings in ion solutions: Two-dimensional crystals of unconventional stoichiometries and ferromagnetism. [Prog Chem](#), 2022, 34: 1524–1536

Theoretical progress on the temperature dependence of magnetic moments in strong spin-orbit-coupled systems

WANG HaiYang, ZHANG ShengLi, ZHANG Lei & LI Ying*

Shaanxi Province Key Laboratory of Advanced Materials and Mesoscopic Physics, MOE Key Laboratory for Nonequilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

**Corresponding author (email: yingli1227@xjtu.edu.cn)*

Transition-metal compounds with strong spin-orbit coupling (SOC) have attracted significant attention due to their potential for hosting exotic magnetic states such as frustrated magnetism, as well as their promising optoelectronic applications in hybrid halides. In these systems, the pronounced SOC effects often lead to magnetic behaviors that can not be adequately described by the standard Curie-Weiss law. In this review, based on our recent investigations, we summarize progress on the temperature evolution of magnetic susceptibilities and magnetic moments in SOC-driven systems. We first outline the general background. Using perovskite compounds as representative examples, we then systematically introduce the microscopic origin of the temperature dependence of magnetic susceptibilities for d^1 - d^5 electronic configurations. We further discuss the evolution of magnetic moments and susceptibilities in systems based on magnetic clusters, such as dimers or trimers, and introduce modified Curie-Weiss fitting approaches that account for the temperature dependence of magnetic moments. Finally, we summarize current research trends and offer an outlook on potential future developments in this field.

strongly correlated magnetic materials, magnetic susceptibility, spin-orbit coupling

PACS: 71.27.+a, 71.70.Ej, 75.30.Cr, 75.10.Dg

doi: [10.1360/SSPMA-2025-0518](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0518)