

能改善拟合,并使在改善倾向上相互矛盾的几个量都能同时照顾到较满意为止。

最后得到参量值如下:

$$Dq = 1794, B = 610, C = 2416, \delta = -870, \delta' = -123,$$

$$\zeta = 162 \text{ (以上单位为 } \text{cm}^{-1}\text{)}. K_{\parallel} = K_{\perp} = 0.90.$$

相应算出的一级近似 ($D^{(0)}, g_{\parallel}^{(0)}, g_{\perp}^{(0)}$), 修正项 ($D', g'_{\parallel}, g'_{\perp}$), 及最后的计算值与实验值的比较见表 1 (同时算出的光谱能级见文献[7])。

表 1 钒刚玉的零场分裂与 g 因子

	一级近似	修正项	计算值	实验值
$D(\text{cm}^{-1})$	8.7316	-0.4363	8.295	$8.296 \pm 0.016^{[11]}$
$g_{\parallel}$	1.9655	-0.0396	1.926	$1.910 \pm 0.005^{[11]}$
$g_{\perp}$	1.7633	-0.0139	1.749	$1.74 \pm 0.01^{[12-14]}$

注意到 $D, g_{\parallel}, g_{\perp}$ 对参量 ζ, δ, δ' 等的显著依赖关系 (尤其是 D 对 ζ 十分敏感), 故上述作法可将 ζ, δ, δ' 等定得更准。以 ζ 为例, 本文得 $\zeta = 162 \text{cm}^{-1}$, 即 $R = 0.764$ ($R = \frac{\zeta}{\zeta_0}$ 是由共价键与 Jahn-Teller 效应引起的自旋-轨道耦合缩小因子^[9], 取自由离子的 $\zeta_0 = 212 \text{cm}^{-1}$); 而文献[5]得 $\zeta = 185 \text{cm}^{-1}$, 即 $R = 0.873$ 。与一般文献中给出的各种 $3d$ 族离子在刚玉等晶体中的 R 值比较, $R = 0.764$ 是合理的, 而 R 取 0.873 相应的共价键太弱。

最后, 以 $g_{\parallel}$ 为例, 看看各项的精度与误差。由上述参量值可得

$$\beta = 0.3228, \quad \eta = 0.1079, \quad e_1 = 0.01122,$$

$$e_2 = 0.006173, \quad e_5 = 0.005445, \quad e_6 = -0.002182.$$

(考虑到吸收光谱实验值及相应参量的精度, β 等可有多位有效数字, 计算中多保留一位。)

$$\text{算得 } [N(\epsilon)]^2 = \frac{1}{1.1174}, \quad J = 1.0017, \quad \eta^* = 0.1086, \quad e_6^* = -0.002077.$$

$$\begin{aligned} \text{于是 } g_{\parallel}^{(0)} &= [N(\epsilon)]^2 \cdot \left[g_{\parallel}(1 + \beta^2) - K_{\parallel} \left(\frac{3}{2} - \beta^2 \right) \eta^2 \right] \\ &= \frac{1}{1.1174} \cdot \left[2.0023(1 + 0.1042) - 0.90 \left(\frac{3}{2} - 0.104 \right) \cdot 0.01164 \right] \\ &= \frac{1}{1.1174} \cdot [2.2109 - 0.0146] = 1.9655; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g'_{\parallel} &= [N(\epsilon)]^2 \cdot K_{\parallel} (-2\sqrt{5} \times 1.002 \times 0.01122 + \sqrt{5} \times 0.1086 \times 0.006173 \\ &\quad - 5 \times 0.3228 \times 0.1079 \times 0.002077) = -0.0396; \end{aligned}$$

$$\text{所以 } g_{\parallel}^{(0)} + g'_{\parallel} = 1.9655 - 0.0396 = 1.9259.$$

最后结果可取到小数后第三位, 即 $g_{\parallel} = 1.926$ 。

五、讨 论

1. 关于 g 因子 零场分裂的计算, 过去常用的是 Abragam 与 Bleaney 的理论与公式^[4,5,6], 其特点是, 利用“T-P 等价”(同构), 将 $(^3F)^3T_1$ 多重态用虚设的 $\tilde{l} = 1$ 的等效哈密顿作唯象处理, 即仅考虑到波函数的变换行为而撇开其详细物理性质, 将后者归入唯象参量 α, α' 中(因而不适于考虑 $(^3F)^3T_1$ 外的激发态的影响).

与此不同, 本文的处理方法是: 通过详细考虑各种相互作用, 首先求得包括各激发态混入的基态波函数公式, 然后由此导出 $D, g_{\parallel}, g_{\perp}$ 的解析表达式.

Abragam 等的方法, 和本文计及 $(^3F)^3T_1, (^3P)^3T_1$ 混合后, 考虑 $(^3F)^3T_1$ 内 $(\hat{V}_{rr} + \hat{\mathcal{H}}_s)$ 作用(从而得到 $D^{(0)}, g_{\parallel}^{(0)}, g_{\perp}^{(0)}$)的那一步, 实际上是平行的处理. 因此, Abragam 等的公式^[6]与本文的 $D^{(0)}, g_{\parallel}^{(0)}, g_{\perp}^{(0)}$ 在形式上是一一对应的, 其差别仅在下面两点:

1) 文献[6]的公式中将 α, α' 作为独立的、可任意调节的唯象参量而引入; 而本文则已得出其解析表达式. 为简单起见, 仅列出各向同性情况, 则它们可表示为

$$\alpha = \alpha' = -A = -(1 + \beta^2)^{-1} \cdot \left(\frac{3}{2} - \beta^2 \right),$$

其中 β 即 $\hat{V}_c$ 产生的 $(^3P)^3T_1, (^3F)^3T_1$ 混合系数, 由(1)式表示为已有的参量 B, Dq 的函数. 因此, α, α' 不应作为独立的可调参量.

2) 在文献[6]的公式中, 零场分裂 D 与混合系数 δ, ϵ 所含 α, α' 应为前述 $(-A)$; 但其 $g_{\parallel}, g_{\perp}$ 公式中显含的 α, α' 却应表示为

$$\alpha = -AK_{\parallel}, \quad \alpha' = -AK_{\perp}.$$

它们本应不同, 但文献[5, 6]等却将它们混为一谈, 从而不能恰当考虑轨道缩小因子 $K_{\parallel}, K_{\perp}$ 的效应, 文献[5]笼统地说 α, α' 中已吸收入这些因子. 而本文则明确地用缩小因子计入共价键与动态 J-T 效应.

综上所述, 按本文方法算到 $D^{(0)}, g_{\parallel}^{(0)}, g_{\perp}^{(0)}$ 这一步为止, 已经得出 α, α' 等的解析表达式, 从而阐明了它们的物理实质, 澄清了过去出现的一些混淆, 并使参量减少了两个. 因此, 比文献[6]前进了一步.

至于文献[5], 则在引用文献[6]公式时又加上了“自旋-轨道耦合远小于三角场分裂”这一近似条件. 实际上, 按文献[5]的结果, 前者 $\zeta = 185 \text{ cm}^{-1}$, 后者 $\delta = 970.6 \text{ cm}^{-1}$. 显然, 认为二者有相同量级而作为联合微扰同时处理, 才是恰当的.

2. 考虑到上一步为止(即 $D^{(0)}, g_{\parallel}^{(0)}, g_{\perp}^{(0)}$, 参见表 1 第一列), 所得计算值与实验值相差较大; 而且, 若企图由调整参量而改善拟合, 则可发现: 当 $D^{(0)}$ 值与实验值接近时, $g_{\parallel}^{(0)}, g_{\perp}^{(0)}$ 将变得与实验值相差更大, 即它们的改善倾向相互矛盾. 因此, 无论如何改变参量, 也不能进一步改善拟合. 这就清楚表明: 问题出在模型本身还存在缺陷, 即对相互作用的考虑太粗略.

当按本文进一步考虑 $(3d)^2$ 组态内高于 $(^3F)^3T_1$ 的所有激发态通过 $(\hat{V}_{rr} + \hat{\mathcal{H}}_s)$ 混入基态的效应后, 就引入修正项 $D', g'_{\parallel}, g'_{\perp}$. 从表 1 可见, 它们使计算值全面改善, 并与实验值较好的符合.

而且,与此同时得到的光谱能级计算值也与实验符合较好(参见文献[7]). 与前人结果相比, D , $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 与光谱能级结果有了全面改善.

这就表明: 按本文详细考虑相互作用,对零场分裂与 g 因子确是很重要的.

Sugano 等人^[15,16]曾对 $\text{Cr}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d^3 离子)的光谱与顺磁共振,用计算机作过数值计算(未得出解析表达式,且对相互作用的考虑尚不完全),也看出(强场)组态混合与共价键对零场分裂与 g 因子起着非常重要的作用.

根据近年来的工作^[17]发现: 对研究过渡金属络合物晶体的磁性等,详细考虑由低对称场与自旋-轨道耦合产生的各种相互作用也甚为重要.

应用文献[7]中提出的计算方法,就使详细考虑各种相互作用的计算大为简化. 这一方法尚可推广用于三角或四角畸变立方晶场中 d^n 离子,处理上述问题或类似研究.

3. (13), (17)式略去了与 $a_1 \sim a_8$, $c_1 \sim c_{11}$ 的二次项有关的修正项(分别记为 $g''_{\parallel}$, $g''_{\perp}$). 通过具体计算(利用上述钒刚玉的数据)得到: $g''_{\parallel} = 0.00022$, $g''_{\perp} = 0.000043$, 故确可略去.

这是不难理解的: 根据算得的 $a_1 \sim a_8$, $c_1 \sim c_{11}$ 的值,其二次项与一次项相比,至少小两个量级. 虽然 $g''_{\parallel}$, $g''_{\perp}$ 的项数甚多(我们具体算出了 $g''_{\parallel}$ 与 $g''_{\perp}$ 的表达式,它们都分别包含十五项之多!)但有正有负,某种程度上彼此抵消,故总的结果极小.

相似地,对 D 的高阶微扰修正进行估算表明,其贡献甚小,也可略去.

4. 前已指出,本文仅在 $(3d)^2$ 电子组态内讨论. 考虑到 V^{3+} 自由离子各组态能级的值^[10]及其宇称,容易看出,激发组态混入的效应是微小的. 若要进一步计及这些小的效应,则其中以 $3d4d$, $3d5d$ 的 3F , 3P 项(能级已高于 $2.22 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$)混入基态的贡献较大,可能对 $g'_{\parallel}$, $g'_{\perp}$ 有些影响,使 $g_{\parallel}$ 得到改善.(注意表 1 中 $g_{\parallel}$ 值尚比实验值略高,超出误差范围.)

另外,本文为简单起见,取各向同性的 ζ 与 K (即令 $\zeta = \zeta_{\perp} = \zeta_{\parallel}$, $K_{\perp} = K_{\parallel}$),当进一步考虑到各向异性(及自旋-自旋作用)后,也还可使 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, D 与实验的符合程度得到改善.

参 考 文 献

- [1] M. Abou-Ghantous, C. A. Bates and L. C. Goodfellow, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**(1976), 1059.
- [2] F. I. Hasan, P. J. King, D. T. Murphy and V. W. Rampton, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12**(1979), L513.
- [3] M. H. L. Pryce and W. A. Runciman, *Disc. Faraday Soc.*, **26**(1958), 34.
- [4] R. M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.*, **40**(1964), 373.
- [5] H. U. Rahman and W. A. Runciman, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **4**(1971), 1576.
- [6] A. Abragam, and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of transition Ions*, London: Oxford University Press, (1970).
- [7] 马东平等, 三角畸变立方晶场中 d^2 离子的吸收光谱, 物理学报 待发表.
- [8] 唐敖庆等, 配位场理论方法, 科学出版社. (1979).
- [9] 马东平、徐益荪, 物理学报, **30** (1981), 1180.
- [10] J. Sugar and C. Corliss, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7**(1978), 1191.
- [11] J. Pontnau and R. Adde, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**(1975), 1023.
- [12] R. R. Joyce and P. L. Richards, *Phys. Rev.*, **179**(1969), 375.
- [13] L. J. Challis and D. L. Williams, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**(1977), L621.
- [14] A. R. Smith and R. W. Mires, *Phys. Rev.*, **172**(1968), 265.

- [15] S. Sugano and M. Peter, *Phys. Rev.*, **122**(1961), 381.
[16] R. M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.*, **39**(1963), 3118.
[17] E. König and S. Kremer, *Magnetism Diagrams for Transition Metal Ions*, Plenum Press, N. Y., (1979).

THE ZERO-FIELD SPLITTING AND g -FACTORS OF d^2 IONS IN A TRIGONALLY DISTORTED CUBIC CRYSTAL FIELD

MA DONG-PING XU YI-SUN

(Chengdu Institute of Agricultural Machinery, Pi Xian, Sichuan)

HU ZHI-XIONG

(Sichuan Teachers College)

ABSTRACT

By using the irreducible tensor operator method, two corollaries are derived from generalized Wigner-Eckart theorem and the results associated with the corollaries are obtained. For the d^2 ions in a trigonally distorted cubic crystal field, we have considered both the interactions of all possible $\hat{V}_c$ and $(\hat{V}_v + \hat{H}_c)$ and taken into account the covalent bonding and dynamical Jahn-Teller effects with reduction factors. The groundstate wave functions are obtained through successive perturbations. Then the formulas of $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ and D are derived.

In application to vanadium corundum, results in agreement with the experiments are obtained by overall fitting of the theoretical values to the observed values of D , $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ and absorption spectrum.

Finally, we discuss the problems involved in our model, methods, results and importance of consideration of all interactions.

液 晶 分 子 理 论

舒 昌 清 林 磊

(中国科学院物理研究所)

1981 年 6 月 4 日收到

提 要

本文从修改了的 Kobayashi-McMillan 哈密顿量出发, (1) 在平均场近似下计算了长棒形液晶分子的相图; (2) 计算了取向关联函数; (3) 对 Muta 等的同系物液晶磁双折射实验结果做了分析处理, 并首次给出了同系物液晶磁双折射实验的定性解释; (4) 计算表观指数 $\bar{\Delta}$, 得到 $\bar{\Delta} = 1.40$; (5) 提出了一种与 Marcelja 关于液晶奇偶效应理论不同的新解释, 并首次计算了过冷温度 T^* 的奇偶效应。

一、引 言

对长棒形液晶分子, 由对称性的考虑, 展开到二阶的两个分子相互作用势为^[1,2]

$$W(i, j) = W_0(r_{ij}) + W_2(r_{ij})P_2(\cos\theta_{ij}), \quad (1)$$

式中 r_{ij} , θ_{ij} 分别表示两分子质心距离及取向间夹角. 从物理考虑, W_0 和 W_2 都可能与分子长度 d 有关, 其普遍形式为: $W_{2l} = W_{2l}(r_{ij}, d)$, $l = 0, 1$. W_2 与 d 有关的理由是: 液晶分子越长则平行排列的倾向越强. 如果假定 i, j 两个分子之间的夹角 $\theta_{ij} = \theta_0 \equiv \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$, 则 $P_2(\cos\theta_{ij}) = P_2(\cos\theta_0) = 0$, 由 (1) 式知, 两分子间相互作用势能等于 W_0 , 在简单液体 ($d \rightarrow 0$) 情形下, 一般采用 $W_0 \sim \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6$, 后一项代表的吸引力来自原子互相感生偶极矩(见文献[3] p. 78). 在长形分子情形下, 分子由排列成串的原子组成, 当两个分子互相接近时, 在同一分子不同原子中感生的偶极矩对另一分子所起的吸引作用是互相增强的. 所以分子越长, 夹角为 θ_0 的两分子之间的吸引力越大, 这就是 W_0 与 d 有关的由来.

W_{2l} 与 d 的函数关系, 不能通过对称性来决定, 而应该从分子内部结构, 亦即比一般所谓“分子理论”更深的一个层次来导出. 由于液晶分子大而复杂, 这样做十分困难. 以下我们假设 $W_{2l} = F_{2l}(d)V_{2l}(r_{ij})$ (其合理性可由所得结论与实验比较而定), 且 $F_{2l}(l = 0, 1)$ 应满足以下要求:

(i) $F_0(0) = 1$, $F_2(0) = 0$, 即当分子长度 d 可以忽略时恰退化为各向同性液体情况.

(ii) $F_{2l}(d)$ 是 d 的不减函数.

为了简单起见, 本工作中假定

$$F_0(d) = F_2(d) = F(d). \quad (2)$$

这是因为对长棒形液晶分子, 应有 $d \approx 0$, 且本文所涉及的液晶材料中对应的 d/r_0 都大于 $2(r_0$ 为分子相互作用的有效距离), 且在同系列液晶中 d 的改变也不大. 由于(2)式不满足上述(i)的要求, 故本文所得结果类推到 $d = 0$ 附近区域是不合适的.

采用文献[2]中对 V_0, V_2 的假定, 得到哈密顿量 H 为

$$H = - \sum_{i,j}' \frac{J}{4\sqrt{\pi}} F(d/r_0) \exp(-r_{ij}^2/r_0^2) [\delta + P_2(\cos\theta_{ij})], \quad (3)$$

式中 J, δ 为常数.

方程(3)是 Kobayashi-McMillan 液晶分子理论^[1,2]中哈密顿量的推广. 由于我们把 W_0 中与 d 有关部分都归纳到 $F_0(d)$ 部分, 所以同系列液晶的 $V_0(r_{ij})$ 部分应该相同, 即有共同的 δ 值. 值得指出的是: 文献[2,4]已设法在哈密顿量中计入分子长度 d , 但没有做较为一般的考虑, 也没有进一步深入讨论下去.

二、相 图

取 A 相片层法线为 z 轴, 将(3)式与 z 有关部分做傅氏展开, 在平均场近似下, (3)式的 H 量变为

$$H_{MF} = \sum_i V(z_i, \theta_i),$$

$$V(z_i, \theta_i) = -\bar{J} \left[\bar{\alpha} \delta \tau \cos \frac{2\pi z_i}{d} + \left(\eta + \bar{\alpha} \sigma \cos \frac{2\pi z_i}{d} \right) S_i \right], \quad (4)$$

式中 $S_i = P_2(\cos\theta_i)$, τ, η, σ 分别为位置序参数、取向序参数和混合序参数:

$$\tau = \left\langle \cos \frac{2\pi z_i}{d} \right\rangle, \quad \eta = \langle P_2(\cos\theta_i) \rangle,$$

$$\sigma = \left\langle \cos \frac{2\pi z_i}{d} P_2(\cos\theta_i) \right\rangle,$$

而

$$\bar{J} = \frac{J}{2} F(d/r_0) \frac{r_0}{d} N \cdot R\left(\frac{d}{2r_0}\right) \langle \exp[-(x_{ij}^2 + y_{ij}^2)/r_0^2] \rangle. \quad (5)$$

由上式可以看出, $\bar{J} = \bar{J}(d)$ 而不是常数. 式中 $R(d/2r_0)$ 为一单调上升的函数(见图1), 当 $d/r_0 > 3.2$ 时, $R(d/2r_0) \approx 1$, $R(\infty) = 1$.

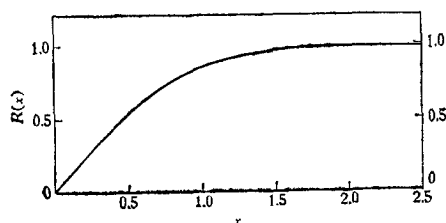


图1 $R(x)$ 曲线

利用(4)和(5)式及平均场下热平均的定义, 解 τ, η, σ 的三个自洽方程, 再代入平均场自由能公式, 即可解得相变温度 T_{NI} , T_{NA} , T_{IA} (I表示各向同性液相, N表示向列相, A表示近晶A相).

根据 $F_{2l}(d)$ ($l = 0, 1$) 是 d 的不减函数的要求, 可设

$$F(d/r_0) = (d/r_0)^\lambda \quad \lambda \geq 0. \quad (6)$$

详细的分析得到, 当 λ 为整数时, (6) 式在各种不同的 λ 取值下仅给出三种不同类型的相图结构. 据此, 以下我们取 $\lambda = 0, 1, 2$. 由此得到相图有三种: $\lambda = 0$ 时, T_{NI} 随 d 增大而单调减小; $\lambda = 1$ 时, T_{NI} 随 d 增大而缓缓增大, 在 $2.33 < d/r_0 < 2.58$ 范围内, T_{NI} 并不真正与 d 轴平行; $\lambda = 2$ 时, T_{NI} 随 d 增大而很快增加. 上述三种类型的相图分别与实际的液晶材料之相图一一对应着(参见文献[5]).

如果取

$$F(d/r_0) = A \left(\frac{d}{r_0} \right)^{\lambda_1} + B \left(\frac{d}{r_0} \right)^{\lambda_2} \quad \lambda_1, \lambda_2 \geq 0, \quad (7)$$

考虑各种不同的 λ_1, λ_2 (均为整数) 的组合, 只有一种相图结构与 (6) 式所提供的类型不同: T_{NI} 曲线有一极小值, 整个曲线向上凹(其中取 $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = 2, A = 12, B = 1$). 实验上也确实发现有这种类型的相图. 在这以前该实验相图还没有理论解释.

在 (5) 式中, 若取近似 $R(d/2r_0) = 1$, 则上述 (6) 式假设下的 $\lambda = 1$ 的情形除相差常数因子外即与 McMillan 所用的哈密顿量一样; 当 $\lambda = 0$ 时即退化为 Lee 等^[4] 的情形. 如前所述, 在相图所用的 d 范围内, $R(d/2r_0) = 1$ 并不是一个很好的近似, 所以上述对比不是严格的.

三、取向关联函数

液晶的磁双折射和光散射都与取向关联函数有关. 液晶 N-I 相变附近 I 相一侧, 实验上观察到磁双折射 Cotton-Mouton 系数和光散射强度异常增大. 为了将理论与实验加以对照, 需要计算取向关联函数.

定义取向关联函数为

$$G_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle S_i S_j \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle. \quad (8)$$

应用广义 Suzuki 公式展开^[6]:

$$\begin{aligned} \langle \{\bar{j}\} \{j\} \rangle_1 &= \langle \{\bar{j}\} \rangle_1 \langle \{j\} \rangle_0 + \beta \sum_n \Delta_{in} (\langle \{\bar{j}\} M_{nj} \rangle_1 \\ &\quad - \langle \{\bar{j}\} \rangle_1 \bar{M}_{nj}) + \frac{1}{2} \beta^2 \sum_{n,n'} \Delta_{inn'} (\langle \{\bar{j}\} M_{nj} M_{n'j} \rangle_1 \\ &\quad - \langle \{\bar{j}\} M_{nj} \rangle_1 \bar{M}_{n'j} - \langle \{\bar{j}\} M_{n'j} \rangle_1 \bar{M}_{nj} \\ &\quad + \langle \{\bar{j}\} \rangle_1 \bar{M}_{nj} \bar{M}_{n'j}) + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

可以求得 $G_{\mathbf{k}}$.

在一级近似下(即在 (9) 式中只保留到 β 项)可以得到

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}} &= \left\langle \langle S_i^2 \rangle_1 + C_3(\mathbf{k}) + \beta \Delta_0 F_0(\mathbf{k}) J_{k_{\perp}} - \beta \Delta_0 \frac{1}{N} \sum_{p_{\perp}} F_0(k_{\perp}, p_{\perp}) J_{p_{\perp}} \right. \\ &\quad \left. + \beta \Delta_1 F_1(\mathbf{k}) J_{k_{\perp}} - \beta \Delta_1 \frac{1}{N} \sum_{p_{\perp}} F_1(k_{\perp}, p_{\perp}) J_{p_{\perp}} \right\rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

上式对 I, N, A 相均适用.