

本书得到重庆理工大学优秀著作出版基金资助

晶体场理论及其在材料科学中的应用

冯文林 郑文琛 刘虹刚 著

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

内 容 简 介

晶体场（包括配位场）理论是研究晶体中过渡及稀土金属离子电子态、能级、光谱与电子顺磁共振谱的重要工具。

本书主要介绍晶体场理论及其在材料科学中的应用，包括晶体场理论概论、晶体场能量矩阵、晶体场能级计算与光谱、电子顺磁共振谱和自旋哈密顿参量、晶体场理论在光学材料中的应用以及晶体场理论在固体缺陷研究中的应用。

本书可作为高等院校材料物理与化学、物理（尤其是光学）、化学及相关专业本科生和研究生的教学参考书，也可作为从事材料科学、物理学、化学、矿物学、激光学和固体谱学等的科技人员的参考书。

前 言

晶体场（包括配位场）理论是研究晶体中过渡及稀土金属离子电子态、电子能级并以此作为基础分析和解释其光谱与电子顺磁共振谱的理论。它在物理、化学、激光学、材料科学、矿物学、生物学等领域有着广泛的应用，是一门重要的边缘学科。

本书的内容包括晶体场理论概论，晶体场能量矩阵，晶体场能级计算与光谱，电子顺磁共振谱和自旋哈密顿参量，晶体场理论在光学材料中的应用及在固体缺陷研究中的应用。因此，本书可作为从事晶体场理论、过渡及稀土金属离子性质研究和应用的教学和科技人员的参考书。

本书有如下特点：

（1）对建立在晶体场理论的各方法和公式作了较为详细和具体的介绍，便于读者用于分析和计算材料的光谱和电子顺磁共振谱，并从中获得材料的一些微观信息。

（2）除介绍晶体场理论的内容和知识外，特别突出了晶体场理论在材料科学中的应用，尤其是近年发展的晶体场工程〔指通过调控晶体中过渡及稀土金属离子中心的对称性和化学组成来改变光谱线的位置（即频段）、线型、线宽，增大辐射跃迁几率，减少无辐射跃迁损耗及激发态吸收，以改进光学材料，特别是激光材料的性质〕在光学材料中的应用。

（3）注重了晶体场理论及应用在近年来的新进展，其中包括我国学者及我们近年来的一些研究工作。

本书第1章由四川大学材料科学系刘虹刚博士执笔，第2和第3章由重庆理工大学光电信息学院冯文林博士执笔，第4至第6章由四川大学材料科学系郑文琛教授完成；全书由冯文林博士统稿。重庆理工大学科研处和西南交通大学出版社的有关同志也为本书的出版花费了不少心血，在此对本书作出贡献的所有同志表示感谢！

由于作者水平所限及编写时间匆忙，难免出现疏漏和不妥之处，欢迎读者批评指正。

编 者

2010年11月

目 录

第 1 章 晶体场理论概论	1
1.1 自由离子的电子结构	1
1.2 晶体场理论简介	12
参考文献	26
第 2 章 晶体场能量矩阵	30
2.1 晶体场能级	30
2.2 旋-轨耦合系数	36
2.3 强场基函数的构造	37
2.4 库仑静电矩阵元的计算	40
2.5 晶场势矩阵元的计算	45
2.6 旋-轨耦合矩阵元的计算	54
2.7 Trees 修正和 Racah 修正	57
2.8 d^N 离子完全能量矩阵的建立	60
2.9 Jahn-Teller 效应	66
2.10 谱的指认	67
参考文献	68
第 3 章 晶体场能级计算与光谱	70
3.1 概 述	70
3.2 部分晶体场势的具体表示	70
3.3 有关的计算模型	72
3.4 Sugano-Tanabe 谱图	80
3.5 过渡金属离子的晶场参量拟合实例	83
3.6 稀土离子的晶场参量拟合实例	87
参考文献	92

第 4 章 电子顺磁共振谱和自旋哈密顿参量	97
4.1 电子顺磁共振 (EPR) 谱简介	97
4.2 自旋哈密顿参量	102
4.3 自旋哈密顿参量的微扰法计算	104
4.4 微扰方法的进展 —— 双旋-轨参量模型	110
4.5 微扰方法的进展 —— 双机制模型	117
4.6 完全对角化能量矩阵 (CDM) 方法	130
4.7 完全对角化能量矩阵方法的进展	134
参考文献	137
第 5 章 晶体场理论在光学材料中的应用	140
5.1 晶体场及晶体场工程	140
5.2 宝石和矿物的颜色	143
5.3 红宝石固定频率激光器	144
5.4 掺 Cr^{3+} 的可调谐激光晶体	146
5.5 掺 Ti^{3+} 的可调谐激光晶体	152
5.6 $1.1 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 近红外可调谐激光晶体	154
5.7 中红外可调谐激光晶体	156
5.8 上转换发光和激光材料	161
参考文献	166
第 6 章 晶体场理论在固体缺陷研究中的应用	168
6.1 杂质-配体距离	168
6.2 杂质中心的轴对称畸变	170
6.3 杂质中心的缺陷结构	175
6.4 杂质中心的局部性质	180
6.5 杂质在晶体中的占位	183
6.6 杂质中心的缺陷模型	187
6.7 杂质中心的局部相变行为	190
6.8 杂质中心的 Jahn-Teller 畸变	193
参考文献	194

第 4 章 电子顺磁共振谱和自旋哈密顿参量

前面讲过过渡金属离子的轨道能级（和轨道简并）在晶体电场（即晶体场）中发生分裂（简并消除），这些分裂的能级间的跃迁（d-d 跃迁）是分析和解释过渡金属离子光谱的基础。过渡金属离子系统还有自旋能级，其自旋能级的分裂（或自旋简并度的解除）一般需要磁场。在外磁场作用下，过渡金属离子的 d 电子的自旋能级发生分裂，形成磁亚能级。这些磁亚能级的大小与磁场的大小有关。当一束入射的电磁波（一般在射频和微波频段）的频率正好等于外磁场引起的磁亚能级间的能量间隔时，就会发生由自旋能级跃迁引起的共振吸收，这就是电子自旋共振（ESR）。

ESR 通常指的是电子自旋磁矩的磁共振，但严格地讲，由于旋-轨相互作用，这种磁共振往往必须考虑电子轨道磁矩的贡献，因此称之为电子顺磁共振（EPR）更为适当和普遍。

4.1 电子顺磁共振（EPR）谱简介

发生电子自旋共振的基本条件是电子系统要有自旋简并度，电子系统的自旋简并度为 $2S+1$ 。因此，电子系统的总自旋 $S \neq 0$ 。这就要求所研究的系统一定要有未偶（即未配对）的电子。比如物质中的自由基（有一个未配对电子）、双基（有两个未配对电子，它们相距较远，相互作用微弱），固体中的某些局部缺陷（如色心等），含有未满 d 电子壳层的过渡金属离子和含有未满 f 壳层的稀土离子，镧系离子等。从电子顺磁共振谱测得的参数和线型，可以获得这些未偶电子所处位置，周围环境情况及能态等信息。故它是研究和探索含未偶电子物质的微观结构和运动状态的重要手段^[1-5]。因此，电子顺磁共振谱在物理、化学、材料、矿物、生物和医学等领域有重要的应用。下面我们主要讲过渡金属离子的电子自旋共振谱。

对自由电子系统， $S = \frac{1}{2}$ ，在外磁场 \mathbf{H} 中，磁相互作用的哈密顿量可写为

$$H_m = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (4.1)$$

其中 g_e (≈ 2.0023) 是自由电子的朗德因子， μ_B 为玻尔磁子。这个磁相互作用导致自旋系统分裂（塞曼分裂）为

$$E_{\pm} = \begin{cases} \frac{1}{2} g_e \mu_B H & m_s = \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} g_e \mu_B H & m_s = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (4.2)$$

磁偶极跃迁的选择定则是 $\Delta m_s = \pm 1$ ，因此入射微波导致共振吸收的条件为：

$$h\nu = \Delta E = E_+ - E_- = g_e \mu_B H \quad (4.3)$$

即发生了图 4.1 所示的电子顺磁共振吸收。

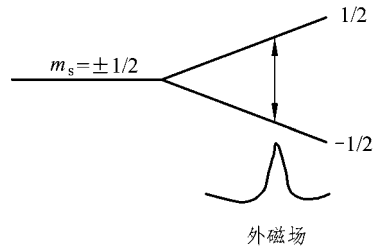


图 4.1 电子在磁场中的能级分裂图谱

当电子处于自由原子（或离子）中时，由于轨道磁矩的影响，朗德因子不仅与电子自旋运动有关，也与电子轨道运动有关。电子的轨道运动会产生一个内磁场 H_r ，它叠加在外磁场 H 上后，会使电子感受到的磁场不同于外磁场。类似于人们用不同于自由电子质量 m 的有效质量 m^* 来反映晶体中电子所受到的内场效应，人们也用不同于自由电子朗德因子 g_e 的朗德因子 g 来反映电子轨道运动产生的内磁场效应。对自由离子，朗德因子可由朗德公式给出

$$g_J = 1 + 1.0023 \left[\frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right] \quad (4.4)$$

这里， L 为轨道角动量， $J = L + S$ 为总自旋角动量。可以看出，在自由电子，即纯自旋的情况， $L = 0$ ， $J = S$ ，则 $g_J = g_e \approx 2.0023$ 。

如该离子置于晶体中，由于晶体电场对轨道角动量 L 的部分猝灭，朗德因子就在 g_e 和 g_J 之间变化。这样式 (4.3) 就变为：

$$h\nu = g \mu_B H \quad (4.5)$$

因此，由上式测量的晶体中离子的朗德因子 g 可以反映被研究离子周围环境的情况。

由式 (4.5) 可知，满足共振条件有两种方式：

(1) 扫频法。固定磁场 H ，改变入射电磁波频率，这样，得到的共振条件的单位是 Hz

(赫兹)，它与波谱学中常用的能量单位 cm^{-1} 的关系为：

$$1 \text{ Hz} \approx 3.3356 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \quad (4.6)$$

(2) 扫场法。固定入射电磁波频率，改变磁场 H ，由此达到共振条件的单位为 Gauss (高斯，简称为 G)。

$$1 \text{ G} \approx 0.9348 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (4.7)$$

由于磁场 H 易于均匀、连续和微小地改变，故常用的 EPR 谱仪均采用扫场法。目前，常用的扫场法 EPR 谱仪的典型参数 (频率、波长和相应磁场) 列于表 4.1。

表 4.1 EPR 谱仪的典型参数

波段名称	典型频率/ 10^9Hz	典型波长/cm	$g = 2$ 时的共振磁场/Gs
S	3.2	9.4	1 140
X	9.5	3.2	3 390
K	25	1.2	8 930
Q	35	0.86	12 500

并非所有的自旋能级分裂都必须由外磁场引起。对有的自旋系统，如 $S > 1/2$ 的过渡金属离子系统，在晶体电场 (主要是低对称场) 和旋-轨耦合作用的共同作用下，即使没有外磁场存在，自旋能级也会发生分裂，这就是零场分裂 (即零外磁场下的分裂)。过渡金属离子系统的零场分裂一般在 $0.1 \sim 1 \text{ cm}^{-1}$ 数量级。其能量远小于光学跃迁 ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$)，因此不能用光学方法 (如吸收，发射光谱) 测量。但此能量相当于 EPR 谱中射频光子能量的数量级 (如表 4.1 中 9.4 cm 典型波长射频对应约 1 cm^{-1} ， 3.2 cm 典型波长射频对应约 0.3 cm^{-1})，因此可以用 EPR 谱测量。下面我们就以晶体中过渡金属 d^8 和 d^3 离子系统来说明零场分裂。

图 4.2 和图 4.3 表示的是 d^8 ($S=1$) 和 d^3 ($S=3/2$) 离子在轴对称晶体场中的零场分裂。

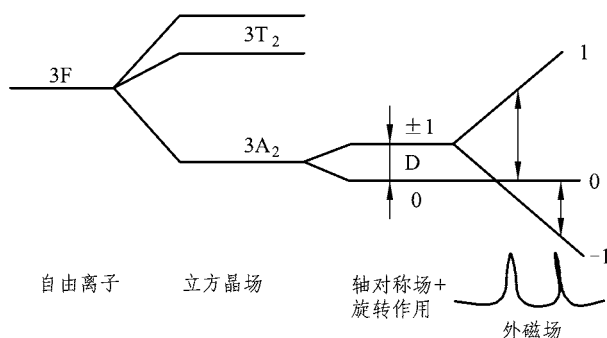


图 4.2 d^8 ($S=1$) 离子在轴对称晶体场中的零场分裂

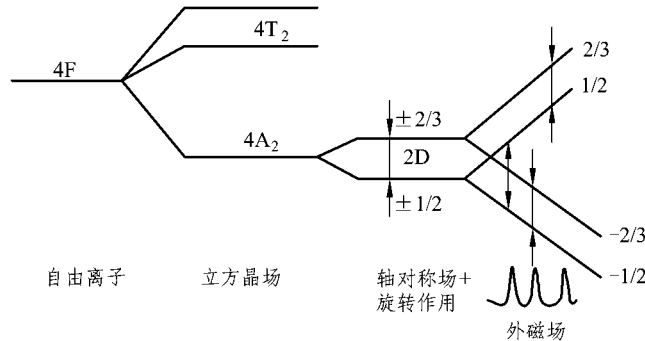


图 4.3 d^3 ($S=3/2$) 离子在轴对称晶体场中的零场分裂

从图中可以看出，由于轴对称晶体场和旋-轨相互作用共同作用。 d^8 和 d^3 离子系统的自旋能级发生了部分分裂，这种分裂用零场分裂 D 表征。这时，满足选择定则 $\Delta m_s = \pm 1$ 的共振条件就不止一个。于是在外磁场下出现了两个或多个共振吸收带，从这些带的位置可以求得零场分裂。

值得指出的是，如果晶体场的对称性进一步降低，如由轴对称晶体场变为斜方对称晶体场，则原来未完全分裂的自旋能级（如 d^8 离子系统中的 $m_s = \pm 1$ 和 d^3 离子系统中的 $m_s = \pm 3/2$ 和 $\pm 1/2$ 能级）将进一步分裂，出现一个用 E 表示的新零场分裂。因此，零场分裂的大小和数目与低对称晶体场的强弱和对称性密切相关。由于零场分裂是与电子系统的旋-轨耦合有关，类同于光谱，它被叫做 EPR 谱的精细结构。

过渡金属离子的核还有核自旋 I ，即核的本征转矩。且因为核有电荷，所以也有核磁矩。这个核磁矩会与 d 电子的电子磁矩发生相互作用而使电子自旋能级发生附加的弱分裂，这种分裂在 EPR 谱中产生超精细结构。

EPR 谱超精细结构的本质是：核磁矩也会产生局部磁场 H'_r ，它叠加在外磁场 H 上后也会形成一有效磁场 H_{eff} ，

$$H_{\text{eff}} = H + H'_r \quad (4.8)$$

一个核自旋量子数为 I 的磁性核，在外磁场中有 $(2I+1)$ 个可能取向，即可取 $(2I+1)$ 个值。这使电子的每一个塞曼能级会进一步分裂成 $(2I+1)$ 个子能级。此时电子能量的表达式为：

$$E = g\mu_B H M_s + A M_s M_I \quad (4.9)$$

其中， A 为超精细结构常数，它的大小取决于电子自旋和核自旋相互作用的强弱。 $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ ，共 $(2I+1)$ 个值。

以晶体中 d^9 离子为例，此类离子 $S=1/2$ ，核自旋对 Ag^{2+} 为 $I=1/2$ ，对 Cu^{2+} 则为 $I=3/2$ 。图 4.4 (a) 和 (b) 分别表示了 Ag^{2+} 和 Cu^{2+} 的超精细结构。

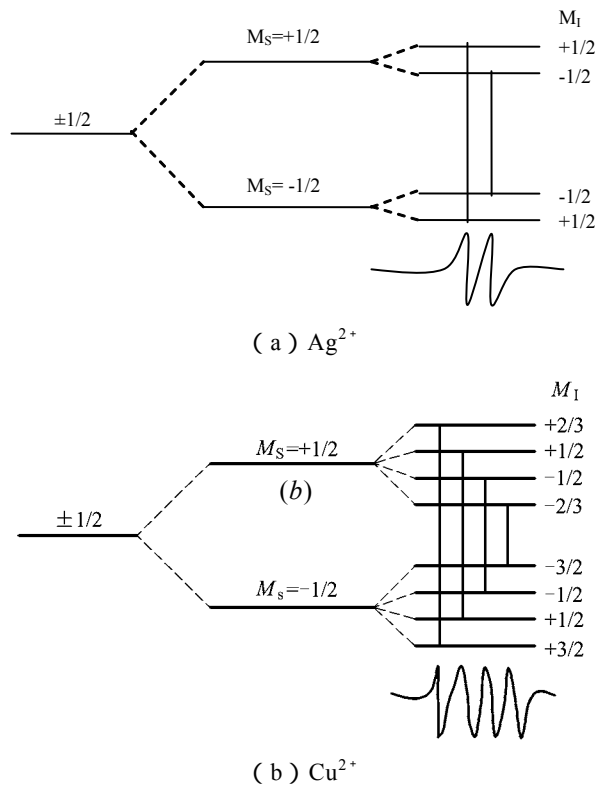


图 4.4 超精细结构

图 4.4 中，选择定则要求允许跃迁满足 $\Delta m_s = \pm 1$ ， $\Delta m_l = 0$ 。

超精细分裂与过渡金属离子所处的环境（如晶场强弱和对称性，键的共价性等）有关。

电子顺磁共振谱主要测量共振吸收谱线。和光谱一样，EPR 谱线也有一定宽度。谱线越宽，越难以准确决定谱线位置和共振条件；特别是导致不能观察到精细结构，影响 EPR 谱测量的准确性。因此应尽量避免谱线增宽。使谱线增宽的基本原因有两个^[1-5]：

(1) 寿命增宽。此因素使任何谱线都有一定宽度。原因是电子不能静止地固定在某一能级（尤其是激发态），而是不停地在两个能级间跃迁，达到动态平衡。因此，电子停留在某一能级的寿命 $\Delta\tau$ 就必为一有限值。据量子力学测不准关系：

$$\Delta E \cdot \Delta\tau \sim h \tag{4.10}$$

$\Delta\tau$ 的有限导致谱线宽度 ΔE 不能无限小，而是一有限值。能使两个电子自旋能级之间跃迁（或转换）速度增加的任何过程都会使寿命 $\Delta\tau$ 减少而使谱线增宽，过渡金属离子会与所处环境（即晶格）发生相互作用，即自旋-晶格相互作用。这种相互作用会使电子在某一自旋态的寿命变短而使谱线增宽。温度越高，自旋-晶格相互作用就越强，导致谱线增宽越大，因此，不

少固体中过渡金属离子的 EPR 谱需要在低温（如液氮甚至液氦）下测量，以减少自旋-晶格相互作用引起的寿命增宽。

(2) 久期增宽。样品中一般不只一个小磁体（如过渡金属离子），而会有许多小磁体，这些小磁体间的相互作用叫自旋-自旋相互作用。因此，在 EPR 谱中，每个小磁体除受到外磁场作用外，还会受到其他小磁体产生的局部磁场作用，由于热运动，小磁体产生的局部磁场会随时间变化，且每个小磁体与邻近的其他小磁体间的相对位置也会不同，导致局部磁场随空间变化，这些都可导致 EPR 谱线增宽，因此，EPR 谱要求过渡金属离子在样品中的浓度不能过高。如果浓度过高，要用同晶形的逆磁物质进行稀释，才能测得狭的 EPR 谱线。

4.2 自旋哈密顿参量

过渡金属离子的 EPR 谱由上述的 g 因子，零场分裂 B_m^n （精细结构）和超精细结构常数 A 表征，这些参量叫自旋哈密顿参量。解释 EPR 谱的理论叫自旋哈密顿理论。全面描述晶体中过渡金属离子的电子自旋在磁场中的行为可用有效自旋哈密顿量 H_s 表示^[3]。

$$H_s = g\beta H + \sum B_m^n O_m^n + ASI \quad (4.11)$$

塞曼分裂
零场分裂
超精细结构
(由磁场引起)
(精细结构)
(由与核磁矩相互作用引起)

其中的 O_m^n 为不可约张量算符，其余符号均为通常定义。

由于晶体性质的各向异性，这些自旋哈密顿参量应是一个张量，张量中独立张量元的数目依赖于晶体中过渡金属离子系统的对称性。对 g 因子和 A 因子，在一些常见的对称性中的独立张量元为：

立方对称	g	A
轴（四角或三角）对称	g_{\parallel}, g_{\perp}	A_{\parallel}, A_{\perp}
斜方对称	g_x, g_y, g_z	A_x, A_y, A_z

对精细结构，情况要复杂一些，因为它与过渡金属离子系统的自旋有关。具体情况见表 4.2。

一般说来，四级零场分裂 B_4^n 远小于二级零场分裂 B_2^n 。

零场分裂也可由符号 b_m^n 和 D, E, D_{ij} 等表示，它们与 B_m^n 的关系如下：

$$b_2^n = 3B_2^n, \quad b_4^n = 60B_4^n,$$

$$D = 3B_2^0, \quad E = B_2^2, \quad D_{xy} = B_2^{-2}, \quad D_{xz} = \frac{1}{2}B_2^1, \quad D_{yz} = \frac{1}{2}B_2^{-1} \quad (4.12)$$

表 4.2 不同自旋和对称性中零场分裂 B_m^n 的可能性^[3]

d 电子		$S = 2 ; 5/2$						
$S = 1 ; 3/2$								
对称性	B_2^0	B_2^1	B_2^2	B_4^0	B_4^1	B_4^2	B_4^3	B_4^4
立方对称				+				+
三方对称	+			+				
四方对称	+			+				+
斜方和单斜对称	+		+	+		+		+
单斜对称 C_S	+	+	+	+		+	+	+
三斜对称 C_i	+		+	+		+		+
三斜对称 C_l	+	+	+	+	+	+	+	+

对 d^5 离子，在立方对称，四级零场分裂常用符号 a 表示。它与上述符号的关系为：

$$a = 24B_4^4 = 120B_4^0 = \frac{2}{5}b_4^4 = 2b_4^0 \quad (4.13)$$

利用张量算符，自旋哈密顿量还可写成其他形式。例如，对 d^5 ($S=5/2$) 离子在立方对称（无超精细作用）的自旋哈密顿为：

$$H_s = g\beta S \cdot H + \frac{a}{6} \left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \quad (4.14)$$

零场分裂 a 与 $3d^5$ 离子基态分裂的关系为

$$3a = E_{\Gamma_8} + E_{\Gamma_7} \quad (4.15)$$

因此，可从 EPR 谱测得的基态分裂求得 a 因子。

又比如对 d^3 ($S=3/2$) 离子在斜方对称（无超精细结构）的自旋哈密顿为：

$$H_s = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) + E(S_x^2 - S_y^2) \right] + g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + g_z \beta H_z S_z \quad (4.16)$$

当磁场 $\mathbf{H} // Z$ 轴时，其能级为^[1, 2]：

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= g_z \beta H / 2 + \sqrt{(g_z \beta H + D)^2 + 3E^2} \\ E_2 &= g_z \beta H / 2 - \sqrt{(g_z \beta H + D)^2 + 3E^2} \\ E_3 &= -g_z \beta H / 2 + \sqrt{(g_z \beta H - D)^2 - 3E^2} \\ E_4 &= -g_z \beta H / 2 - \sqrt{(g_z \beta H - D)^2 - 3E^2} \end{aligned} \right\} \quad (4.17)$$

对 $\mathbf{H} // X$ 轴, 上式中 g_z 变为 g_x , E 变为 $-1/2 (E+D)$ 。对 $\mathbf{H} // Y$ 轴, g_z 变为 g_y , 且 E 变为 $-1/2 (D-E)$ 。如果斜方对称退化为四角对称, 则在上式中, $E=0$, $g_x=g_y=g_{\perp}$, $g_z=g_{\parallel}$ 。这样, 据 EPR 谱测得的能量分裂, 就可求得自旋哈密顿参量。

4.3 自旋哈密顿参量的微扰法计算

在晶体场理论框架内, 自旋哈密顿参量的理论计算方法分为两大类, 一类是量子力学中常用的微扰理论方法 (PTM), 一类是完全对角化能量矩阵方法 (CDM) [6]。微扰法由于只考虑了部分激发态与基态的相互作用, 它没有完全对角化方法准确, 是一种近似方法。但微扰法能够比较清楚地看出各激发态和物理量对自旋哈密顿参量的贡献, 而且相对简单易算, 也是人们常采用的方法。下面先介绍微扰理论方法。

4.3.1 晶体中的 d^1 和 d^9 离子

此类系统的哈密顿量可写为:

$$H = H_0 + H_{CF} + H_{SO} + H_{ze} + H_{hf}, \quad (4.18)$$

其中, H_0 为自由离子项, H_{CF} 为晶场相互作用项, H_{SO} 为旋-轨相互作用项。塞曼和超精细相互作用项 H_{ze} 和 H_{hf} 可写为:

$$H_{ze} = \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (4.19)$$

$$H_{hf} = P \left\{ \mathbf{L} + \left(\frac{4}{7} - \kappa \right) \mathbf{S} - \frac{1}{7} [(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \mathbf{L} + \mathbf{L} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})] \right\} \cdot \mathbf{I} \quad (4.20)$$

一般取式 (4.18) 中的头两项为零级哈密顿项, 后三项为微扰项, 进行高阶微扰计算, 所得的微扰公式与 d^1/d^9 离子系统的对称性和基态有关。下面是部分 d^1/d^9 离子系统的微扰公式:

(1) d^9 离子在四角伸长八面体, 基态为 ${}^2B_2(|d_{x^2-y^2}\rangle)$, 则三阶微扰公式为[7]:

$$g_{//} = g_e + \frac{8k\zeta}{E_1} - \frac{4\zeta^2 k}{E_1 E_3} - \frac{\zeta^2 (k + g_e)}{E_3^2}$$

$$g_{\perp} = g_e + \frac{2\zeta k}{E_3} + \frac{\left(k - \frac{1}{2}g_e\right)\zeta^2}{E_3^2} - \frac{2g_e\zeta^2}{E_1^2} \quad (4.21)$$

$$A_{//} = P\left(-\kappa - \frac{4}{7}\right) + P\left[(g_{//} - g_e) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - g_e)\right]$$

$$A_{\perp} = P\left(-\kappa + \frac{2}{7}\right) + \frac{11}{14}P(g_{\perp} - g_e) \quad (4.22)$$

上式中 ζ 为旋-轨耦合参量, k 为轨道缩减因子, P 为偶极超精细结构常数, k 为芯极化常数。能量间隔 E_i 可表为:

$$E_1 = E(^2B_2) \rightarrow E(^2B_1) = 10D_q$$

$$E_2 = E(^2B_2) \rightarrow E(^2A_1) = 4D_s + 5D_t$$

$$E_3 = E(^2B_2) \rightarrow E(^2E) = 10D_q + 3D_s - 5D_t. \quad (4.23)$$

d^1 离子与 d^9 离子是互补的, 因此对 d^1 离子在伸长的四面体, 基态也为 $^2B_2(|d_{x^2-y^2}\rangle)$ 。因此也可用上述公式计算, 但旋-轨耦合系数 ζ 应变号。

(2) d^9 离子在四角压缩的八面体。基态为 $^2A_1(|d_{z^2}\rangle)$ 。其三阶微扰公式为^[7]:

$$g_{//} = g_e + \frac{3\zeta^2(k - g_e)}{E_2^2}$$

$$g_{\perp} = g_e + \frac{6\zeta k}{E_2} - \frac{3\left(k + \frac{1}{2}g_e\right)\zeta^2}{E_2^2} \quad (4.24)$$

$$A_{//} = P\left(-\kappa + \frac{4}{7}\right) + P\left[(g_{//} - g_e) - \frac{1}{7}(g_{\perp} - g_e)\right]$$

$$A_{\perp} = P\left(-\kappa - \frac{2}{7}\right) + \frac{15}{14}P(g_{\perp} - g_e) \quad (4.25)$$

其中能量间隔为:

$$E_1 = E(^2A_1) \rightarrow E(^2B_1) = 4D_s + 5D_t$$

$$E_2 = E(^2A_1) \rightarrow E(^2E) = 10D_q - D_s - 10D_t$$

$$E_3 = E(^2A_1) \rightarrow E(^2B_2) = 10D_q - 4D_s - 5D_t \quad (4.26)$$

(3) d^9 离子在四角压缩的四面体, 基态为 $^2B_1(|d_{xy}\rangle)$, 这时的三阶微扰公式为^[8]:

$$g_{\perp} = g_e + \frac{2k\zeta}{E_2} - \frac{\left(\frac{g_e\zeta^2}{2} - \zeta^2 k\right)}{E_2^2} - \frac{2g_e\zeta^2}{E_1^2} \quad (4.27)$$

$$g_{\parallel} = g_e + \frac{8k\zeta}{E_1} - \frac{(g_e + k)\zeta^2}{E_2^2} - \frac{4k\zeta^2}{E_1 E_2}$$

其中的能量间隔 E_i 为:

$$E_1 \approx 10D_q, \quad E_2 \approx -3D_s + 5D_t \quad (4.28)$$

(4) d^1 离子在三角压缩的八面体, 基态 $^2A_1(|d_{xy}\rangle)$ 。 g 因子的三阶微扰公式为^[9]:

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{(g_e + k)\zeta^2}{E_2^2}$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{2k\zeta}{E_2} - \frac{4k\zeta}{E_1} - \frac{(g_e - 2k)\zeta^2}{2E_2^2} \quad (4.29)$$

其中的能量间隔为:

$$E_1 = 5D_q + \frac{5}{2}D_{\sigma} + \frac{15}{2}D_{\tau} + \frac{1}{2}\sqrt{Q}$$

$$E_2 = 5D_q + \frac{5}{2}D_{\sigma} + \frac{15}{2}D_{\tau} - \frac{1}{2}\sqrt{Q} \quad (4.30)$$

且

$$Q = (10D_q)^2 - \frac{20}{3}D_q(3D_{\sigma} - 5D_{\tau}) + (3D_{\sigma} - 5D_{\tau})^2 \quad (4.31)$$

4.3.2 轨道为非简并基态的 F 态离子

这里指的是 d^3 离子和 d^8 离子在八面体场 (以及互补的 d^7 离子和 d^2 离子在四面体场), 其基态分别为 4F 和 3F 项分裂出的 4A_2 和 3A_2 。它们的微扰公式一般由 Macfarlane 的微扰圈方法^[10, 11]获得。在这方法中, 系统哈密顿量可写为:

$$H = H_{\text{coul}}^a(B.C) + H_{\text{cub}}(D_q) + H_{\text{coul}}^b(B.C) + H_{\text{low}} + H_{\text{SO}} + H_{\text{ze}} \quad (4.32)$$

上式将静电 (库伦) 相互作用项分成对角元部分 H_{coul}^a 和非对角元部分 H_{coul}^b 。晶场相互作用项 H_{CF} 成立方场部分 H_{cub} 和低对称场部分 H_{low} 。以头二项为零级哈密顿量 H_0 , 后四项为微扰哈密顿。采用 Macfarlane 的微扰圈方法, 可推得 d^3 和 d^8 离子在低对称 (如轴对称) 的八

面体（及互补的 d^7 离子和 d^2 离子在低对称四面体）晶场中的零场分裂和 g 因子。

(1) d^3 离子在立方八面体中的 g 因子高阶微扰公式^[11]:

$$g = g_e - \frac{8\zeta k}{3D_1} - \frac{2\zeta^2}{3D_2^2}(k + g_e) + \frac{4\zeta^2}{9D_3^2}(k - 2g_e) + \frac{8\zeta^2}{9D_1^2}(k - 2g_e) - \frac{4\zeta^2 k}{3D_1 D_4} + \frac{4\zeta^2 k}{9D_1 D_3} + \frac{4\zeta^2 k}{3D_2 D_3} \quad (4.33)$$

其中，零级能级间隔 D_i 为:

$$D_1 = \Delta = 10D_q, \quad D_2 = 15B + 5C, \quad D_3 = \Delta + 9B + 3C, \quad D_4 = \Delta + 12B \quad (4.34)$$

(2) d^3 离子在三角八面体中的自旋哈密顿参量的高阶微扰公式^[10]:

$$D = \frac{2}{9}\zeta^2 v \left(\frac{1}{D_1^2} - \frac{1}{D_3^2} \right) - \sqrt{2}\zeta^2 v' \left(\frac{2}{3D_1 D_4} + \frac{1}{D_2 D_3} + \frac{1}{3D_3 D_4} + \frac{1}{D_2 D_4} \right) - \sqrt{2}\zeta^2 v' \left(\frac{4\sqrt{2}B}{D_1 D_4 D_5} + \frac{4B}{D_3 D_4 D_5} + \frac{9B}{2D_2^2 D_3} \right) \quad (4.35)$$

$$g_{\parallel} = g_s - \frac{8\zeta k}{3D_1} - \frac{2\zeta^2}{3D_2^2}(k + g_s) + \frac{4\zeta^2}{9D_3^2}(k - 2g_s) + \frac{8\zeta^2}{9D_1^2}(k - 2g_s) - \frac{4\zeta^2 k}{3D_1 D_4} + \frac{4\zeta^2 k}{9D_1 D_3} + \frac{4\zeta^2 k}{3D_2 D_3} + \frac{8\zeta k}{9D_1^2} v - \frac{8\sqrt{2}\zeta k}{3D_1 D_4} v' \\ g_{\perp} = g_{\parallel} - \frac{4\zeta k}{3D_1^2} v + \frac{4\sqrt{2}\zeta k}{D_1 D_4} v' \quad (4.36)$$

其中， v 和 v' 为三角晶场参量。

(3) d^3 离子在四角晶场中的自旋哈密顿量高阶微扰公式^[11]:

$$D = \frac{35}{9} D_t \xi^2 \left[\frac{1}{D_1^2} - \frac{1}{D_3^2} \right] - \frac{35BD_t \xi^2}{D_2 D_3^2} \\ g_{\parallel} = g_e - \frac{8k\xi}{3D_1} - \frac{2\xi(kC + 2g_e \xi)}{9D_1^2} + \frac{4\xi^2(k - 2g_e)}{9D_3^2} - \frac{2\xi^2(k + g_e)}{3D_2^2} + \frac{4k\xi^2}{9D_1 D_3} - \frac{4k\xi^2}{3D_1 D_2} + \frac{4k\xi^2}{3D_2 D_3} + \frac{140k\xi D_t}{9D_1^2} \\ g_{\perp} = g_{\parallel} - (210k\xi D_t)/9D_1^2 \quad (4.37)$$

其中， D_t 为四角场参量，零级能量间隔 D_i 同公式 (4.34)。

(4) d^8 离子在立方八面体中的 g 因子高阶微扰公式^[12]:

$$g = g_e + \frac{4k\zeta}{E_1} - \frac{(g_e + k/2)\zeta^2}{E_1^2} - \frac{(g_e - k/2)\zeta^2}{E_5^2} - \frac{k\zeta^2}{E_1E_5} \quad (4.38)$$

其中，零级能级间隔 E_i 为：

$$\begin{aligned} E_1 &= 100D_q, \quad E_2 = 3B + 20D_q, \quad E_3 = 12B + 10D_q, \\ E_4 &= 9B + 2C + 20D_q, \quad E_5 = 8B + 2C + 10D_q \end{aligned} \quad (4.39)$$

(5) d^8 离子在三角八面体中的自旋哈密顿参量的高阶微扰公式^[12]：

$$\begin{aligned} D &= -\frac{1}{2}\zeta^2v\left(\frac{1}{E_5^2} - \frac{1}{E_1^2}\right) + \frac{3\sqrt{2}}{2}\zeta^2v'\left(\frac{1}{E_3E_5} - \frac{1}{E_1E_3}\right) + \\ &\quad 6\sqrt{2}Bv'\zeta^2\left(\frac{1}{E_4E_5^2} + \frac{1}{E_3E_4E_5} - \frac{3}{E_1E_2E_3} - \frac{3}{E_2E_3E_5}\right) \\ g_{\parallel} &= g_e + \frac{4k\zeta}{E_1} - \frac{(g_e + k/2)\zeta^2}{E_1^2} - \frac{(g_e - k/2)\zeta^2}{E_5^2} - \frac{k'\zeta^2}{E_1E_5} + \frac{4\sqrt{2}v'k\zeta}{E_1E_3} - \frac{4kv\zeta}{3E_1^2} \\ g_{\perp} &= g_{\parallel} - \frac{6\sqrt{2}v'k\zeta}{E_1E_3} + \frac{2kv\zeta}{E_1^2} \end{aligned} \quad (4.40)$$

其中，零级能量间隔 E_i 同公式 (4.39)。

(6) d^8 离子在四角八面体中的自旋哈密顿参量的高阶微扰公式：

$$\begin{aligned} D &= \frac{35}{4}\zeta^2D_t\left(\frac{1}{E_2^2} - \frac{1}{E_4^2}\right) + \frac{9}{8}\zeta^3(4D_s + 5D_t)\left(\frac{1}{E_1E_2E_4} - \frac{1}{E_1E_2^2}\right) + \\ &\quad \frac{3}{16}\zeta^2(4D_s + 5D_t)^2\left(\frac{1}{E_1E_2^2} - \frac{1}{E_3E_4^2}\right) - \frac{1225}{48}\zeta^2D_t^2\left(\frac{1}{E_2^3} - \frac{1}{E_4^3}\right) - \\ &\quad \frac{35}{8}\zeta^3D_t\left(\frac{1}{E_4E_2^2} - \frac{2}{E_2E_4^2} + \frac{1}{E_2^3}\right) \\ g_{\parallel} &= g_e + \frac{4k\zeta}{E_2} - \frac{(g_e + k/2)\zeta^2}{E_2^2} - \frac{(g_e - k/2)\zeta^2}{E_4^2} - \frac{k\zeta^2}{E_2E_4} - \frac{70k\zeta}{3E_2^2}D_t \\ g_{\perp} &= g_{\parallel} + \frac{35k\zeta}{E_2^2}D_t \end{aligned} \quad (4.41)$$

其中， D_s 和 D_t 为四角场参量，零级能量间隔 E_i 的表达式为：

$$\begin{aligned} E_1 &= 12B + 10D_q, \quad E_2 = 10D_q, \\ E_3 &= 12B + 2C + 10D_q, \quad E_4 = 8B + 2C + 10D_q \end{aligned} \quad (4.42)$$

4.3.3 S 态离子零场分裂的高阶微扰公式

S 态离子指的是 d^5 离子，它们的基项为 S 态，故此命名。由于没在轨道角动量，其自旋哈密顿参量的微观机制及理论计算比其他 d^N 离子更为复杂。且由于第一激发项 4G （对 $3d^5$ 离子）在自由离子时远离基态 6S （其间隔约为 $30\,000\text{ cm}^{-1}$ 数量级），对基态的影响较小，因此其 g 因子偏离自由电子值 g_e （ ≈ 2.0023 ）很小，零场分裂也很小，四级零场分裂就更小。因此我们在下面主要讨论二级零场分裂 D 和 E 。

有多种机制对 S 态离子的零场分裂有贡献，其中主要的有旋-轨偶合机制^[13, 14]，自旋-自旋相互作用机制^[13, 15]，相对论机制^[16, 17]，共价和重叠机制^[18]，一般认为旋-轨偶合机制是起主导作用的^[13, 14]。

一共有三种基于旋-轨偶合机制的微扰法方案，我们分别写作 SO-I，SO-II 和 SO-III。

1. SO-I 方案

这种微扰方法最先由 Blume 和 Orbach^[19] 建议，故也叫 BO 机制。其思路是将自由离子哈密顿量 H_f 和晶场 H_{CF} 中的立方场部分 V_C 作为零级波函数，以旋-轨相互作用 H_{SO} 和晶场中的低对称场部分作微扰项，即：

$$H_0 = H_f + V_C, \quad H' = H_{SO} + V_{loc} \quad (4.43)$$

由此求得零场分裂的高阶微扰公式，Sharma 等^[13] 据此求得了三角对称时的零场分裂的三阶微扰公式：

$$D_{SO-I} = \frac{3\sqrt{5}}{4} \zeta^2 P_{\alpha\beta} P_{\alpha\gamma} B_{20} + \frac{\sqrt{5}}{63} \zeta^2 P_{\alpha\gamma} (7P_{\alpha\alpha} + 4P_{\alpha\beta}) \left(B_{40} - \sqrt{\frac{7}{10}} B_{43} \right) \quad (4.44)$$

及斜方对称时的零场分裂：

$$\begin{aligned} D_{SO-I} &= -\frac{\sqrt{5}}{12} \zeta^2 P_{\alpha\gamma} (2P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta}) \left(B_{40} - \sqrt{\frac{7}{10}} B_{44} \right) \\ E_{SO-I} &= \frac{\sqrt{2}}{6} \zeta^2 P_{\alpha\gamma} (2P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta}) B_{42} \end{aligned} \quad (4.45)$$

在上述公式中， B_{kl} 为前述的晶场参量，参量 $P_{\alpha\alpha}$ ， $P_{\alpha\gamma}$ 和 $P_{\alpha\beta}$ 的计算方法及一些经典的 S 态离子的值可见文献^[13]。上述斜方对称公式也可用于四角对称，此时 $B_{42} = 0$ 。

2. SO-II 方案

此种方案是近年由我国学者^[14] 发展而成，它取自由离子项 H_f 和静电（库伦）相互作用项 H_{cou} 为零级波函数，旋-轨偶合相互作用和晶场相互作用项为微扰项，即

$$H_0 = H_f + H_{\text{cou}}, \quad H' = H_{SO} + H_{CF} \quad (4.46)$$

由此获得三角对称时的零场分裂的四阶微扰公式：

$$D_{\text{SO-II}} = \frac{3\zeta^2}{70P^2D}(-B_{20} - 21\zeta)B_{20} + \frac{\zeta^2}{126P^2G}(-10B_{40}^2 + 7B_{43}^2) \quad (4.47)$$

和斜方（也包括四角，此时 $B_{42} = B_{22} = 0$ ）对称时的公式

$$\begin{aligned} D_{\text{SO-II}} &= \frac{3\zeta^2}{70P^2D}(-B_{20}^2 - 21\zeta B_{20} + 2B_{22}^2) + \frac{\zeta^2}{63P^2G}(-5B_{40}^2 - 4B_{42}^2 + 14B_{44}^2) \\ E_{\text{SO-II}} &= \frac{\sqrt{6}\zeta^2}{70P^2D}(2B_{20} - 21\zeta)B_{22} + \frac{\zeta^2}{63P^2G}(3\sqrt{10}B_{40} + 2\sqrt{7}B_{44})B_{42} \end{aligned} \quad (4.48)$$

其中能量间隔：

$$P = 7B + 3C, \quad G = 10B + 5C, \quad D' = 17B + 5C \quad (4.49)$$

式中 B 和 C 为拉长参量。

3. SO-III 方案

这种方案类同于 F 态离子中用的 Macfarlane 微扰圈^[10, 11]方法。其零级及微扰哈密顿量分别为：

$$H_0 = H_f + H_{\text{cou}}^a + V_C, \quad H' = H_{SO} + H_{\text{cou}}^b + V_{\text{low}} \quad (4.50)$$

由此得到的最低（三阶）微扰公式为^[14]

$$\begin{aligned} D_{\text{SO-III}} &= -\frac{1}{12}\zeta^2 \left(B_{40} \pm \sqrt{\frac{14}{5}}B_{44} \right) \left(\frac{1}{E_1^2} - \frac{1}{E_2^2} \right) \\ E_{\text{SO-III}} &= \frac{\sqrt{2}}{6}\zeta^2 B_{42} \left(\frac{1}{E_1^2} - \frac{1}{E_2^2} \right) \end{aligned} \quad (4.51)$$

其中能量间隔为：

$$E_1 = 10B + 6C - 10D_q, \quad E_2 = 10B + 6C + 10D_q \quad (4.52)$$

4.4 微扰方法的进展 I —— 双旋-轨参量模型

上节讲到的微扰公式，是建立在传统的晶体场理论上。它只考虑了中心金属离子旋-

轨耦合系数对自旋哈密顿参量的贡献，因此可以叫做单旋-轨参量模型。这种模型只适于过渡金属离子在离子晶体和弱共价晶体，其中共价效应对自旋哈密顿参量的贡献是采用一种很简单的处理方式，即假设拉卡参量 B , C 及 $3d^n$ 离子的旋-轨耦合参量 ζ 小于它们各自在自由离子时的值 B_0 , C_0 和 ζ_d^0 , 轨道缩减因子 k 小于 1。这些参量常都被取作可调参量。为减少可调参量数目，有的文献引入一平均共价缩减因子 N , 则^[20]

$$B \approx N^4 B_0, \quad C \approx N^4 C_0, \quad \zeta \approx N^2 \zeta_d^0, \quad k \approx N^2 \quad (4.53)$$

上述方法（单旋-轨参量模型）中，共价效应对自旋哈密顿参量的影响是考虑得很不充分的，特别是，它没有考虑到配体的旋-轨耦合参量 ζ_p^0 通过共价效应对自旋哈密顿参量的贡献。事实上，配体的旋-轨耦合系数 ζ_p^0 随原子序数的增加而增加。表 4.3 列出了某些配体的旋-轨耦合系数 ζ_p^0 , 从中可清楚地看出这一点。

表 4.3 某些配体的旋-轨耦合参量 (单位: cm^{-1})^[21]

N^{3-}	(75)	O^{2-}	(120, 150)	F^-	(220)
P^{3-}	(250)	S^{2-}	(365)	Cl^-	(587)
As^{3-}	(1256)	Se^{2-}	(1659)	Br^-	(2460)
		Te^{2-}	(3384)	I^-	(5060)

当配体的旋-轨耦合系数较大时，忽略配体旋-轨耦合系数通过共价效应对自旋哈密顿参量的贡献就不合理了。Mcperson 等人^[22]曾就 $3d^N$ 系统的配体 $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ 系列指出，由于配体的旋-轨耦合系数 ζ_p^0 随原子序数的增加而增加，如不考虑配体的旋-轨耦合系数 ζ_p^0 的贡献，无法合理地解释这些系统的 g 因子；特别是对 $3d^3$ 离子 V^{2+} 在 CsMgX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体，其 g 因子移动 $\Delta g = g - g_e$ 随原子序数的增加可由负变正 [即由 -0.0283 ($\text{X} = \text{Cl}^-$) $\rightarrow -0.0043$ ($\text{X} = \text{Br}^-$) $\rightarrow 0.0377$ ($\text{X} = \text{I}^-$)], 这是不可能在上述单旋-轨参量模型框架内靠改变可调参量予以合理解释的。因此，除中心金属离子的旋-轨耦合系数外，还须考虑配体旋-轨耦合对自旋哈密顿参量的贡献，这就是双旋-轨参量模型^[22-24]。近年来，我国学者推导了各种情况下基于双旋-轨参量模型的自旋哈密顿参量的高阶微扰公式^[22-35]。

在双旋-轨参量模型中，旋-轨相互作用哈密顿参量由原来（单旋-轨参量模型）只考虑中心过渡金属离子旋-轨相互作用

$$H_{so}(d) = \sum_i \zeta_d(r_i d) l_i \hat{s}_i \quad (4.54)$$

变为同时考虑中心过渡金属离子和配体的旋-轨相互作用，即

$$H_{SO} = H_{SO}(d) + H_{SO}(p) = \sum_i \zeta_d(r_i d) l_i \hat{s} + \sum_i \zeta_p(r_{ip} d) l_i \hat{s} \quad (4.55)$$

单电子基函数就应由原来单一的 d 轨函

$$|\psi_\gamma\rangle = |d_\gamma\rangle \quad (4.56)$$

变为包括 d 轨函和配体 p 轨函的分子轨道。

对 d^n 离子八面体基团，分子轨道可写为

$$|\phi_\gamma\rangle = N_\gamma (|d_\gamma\rangle + \lambda_\gamma |P_\gamma\rangle) \quad (4.57)$$

这里下标 $\gamma = t_g$ 或 e_g 是 O_h 群的不可约表示， $|P_\gamma\rangle$ 是配体的 p 轨道函数， N_γ 和 λ_γ 分别为归一化系数和轨道混合系数，统称为分子轨道系数。它们可由据 (4.57) 得的归一化关系

$$N_\gamma^2 [1 + 2\lambda_\gamma S_{dp}(\gamma) + \lambda_\gamma^2] = 1 \quad (4.58)$$

和一个近似关系^[22]

$$f = N_\gamma^4 [1 + 2\lambda_\gamma S_{dp}(\gamma) + \lambda_\gamma^2 S_{dp}^2(\gamma)] \quad (4.59)$$

联系和计算，这里 f 表示晶体中的拉卡参量与自由离子拉卡参量的比，可以写成 $f = B/B_0$ 或者 $(B/B_0 + C/C_0)/2$ 。对 d^1/d^9 离子，由于没有拉卡参量， f 可取作可调参量。上式中 $S_{dp}(\gamma)$ 为群重叠积分，可以写作：

$$S_{dp}(\gamma) = \langle d_\gamma | P_\gamma \rangle \quad (4.60)$$

群重叠积分可由 Slater 型自洽场 ((SCF) 轨函结合金属-配体间距离进行计算。

这样，单电子旋-轨耦合参量，轨道缩减因子及偶极超精细结构常数也由原来的一个变为两个，即

$$\left. \begin{aligned} \zeta &= (N_t)^2 [\zeta_d^0 + (\lambda_t)^2 \zeta_p^0 / 2] \\ \zeta' &= N_e N_t (\zeta_d^0 - \lambda_t \lambda_e \zeta_p^0 / 2) \\ k &= (N_t) [1 + 2\lambda_t S_{dp}(t) + (\lambda_t)^2 / 2] \\ k' &= N_t N_e [1 + \lambda_t S_{dp}(t) + \lambda_e S_{dp}(e) - \lambda_t \lambda_e / 2] \\ P &= N_t^2 P_0, \quad P' = (N_t N_e) P_0 \end{aligned} \right\} \quad (4.61)$$

此处 ζ , k 和 P 与 t_2 态之间的相互作用有关。 ζ' , k' 和 P' 与 t_2 和 e_g 态之间的相互作用有关。

对 d^n 四面体基团, 单电子基函数则应写为^[34, 35]

$$\left. \begin{aligned} |\psi_e\rangle &= N_e (|d_e\rangle + \sqrt{3}\lambda_\pi |\pi_e\rangle) \\ |\psi_t\rangle &= N_t (|d_t\rangle + \lambda_\sigma |\sigma_t\rangle + \lambda_\pi |\pi_t\rangle) \end{aligned} \right\} \quad (4.62)$$

这里 $|\pi_t\rangle$ 和 $|\sigma_t\rangle$ 是配体 p 轨道函数。由上式, 归一化关系为:

$$\left. \begin{aligned} N_e &= [1 + 3\lambda_\pi^2 + 6\lambda_\pi S_{dp}(\pi)]^{-1/2} \\ N_t &= [1 + \lambda_\sigma^2 + \lambda_\pi^2 + 2\lambda_\sigma S_{dp}(\sigma) + 2\lambda_\pi S_{dp}(\pi)]^{-1/2} \end{aligned} \right\} \quad (4.63)$$

近似关系为:

$$\left. \begin{aligned} f_e &= N_e^4 [1 + 6\lambda_\pi S_{dp}(\pi) + 9\lambda_\pi^2 S_{dp}^2(\pi)] \\ f_t &= N_t^4 [1 + 2\lambda_\sigma S_{dp}(\sigma) + 2\lambda_\pi S_{dp}(\pi) + 2\lambda_\sigma S_{dp}(\sigma)\lambda_\pi S_{dp}(\pi) + (\lambda_\sigma)^2 S_{dp}^2(\sigma) + (\lambda_\pi)^2 S_{dp}^2(\pi)] \end{aligned} \right\} \quad (4.64)$$

这里 $S_{dp}(\pi) = \langle d_t | \pi_t \rangle = \langle d_e | \pi_e \rangle / \sqrt{3}$ 和 $S_{dp}(\sigma) = \langle d_t | \sigma_t \rangle$ 为群重叠积分, 仍可由 Slater 型自洽场波函数结合金属-配体距获得。

两个旋-轨耦合系数, 轨道缩减因子及偶极超精细结构常数则可写成

$$\left. \begin{aligned} \zeta &= \left(\zeta_d^0 + \left(\sqrt{2}\lambda_\pi\lambda_\sigma - \frac{(\lambda_\pi)^2}{2} \right) \zeta_p^0 \right) N_t^2 \\ \zeta' &= \left(\zeta_d^0 + \left(\frac{\lambda_\pi\lambda_\sigma}{\sqrt{2}} + \frac{(\lambda_\pi)^2}{2} \right) \zeta_p^0 \right) N_t N_e \\ k &= N_t^2 \left(1 - \frac{(\lambda_\pi)^2}{2} + \sqrt{2}\lambda_\pi\lambda_\sigma + 2\lambda_\pi S_{dp}(\pi) + 2\lambda_\sigma S_{dp}(\sigma) \right) \\ k' &= \left(1 + \frac{(\lambda_\pi)^2}{2} + \frac{\lambda_\pi\lambda_\sigma}{\sqrt{2}} + 4\lambda_\pi S_{dp}(\pi) + \lambda_\sigma S_{dp}(\sigma) \right) N_t N_e \\ P &= N_t^2 P_0, \quad P' = (N_t N_e) P_0 \end{aligned} \right\} \quad (4.65)$$

下面就介绍一些建立在双旋-轨参量模型基础上的 d^N 系统高阶微扰公式 (注意: 下面各公式中能量间隔 E_i 或 D_i 的公式与基于单旋-轨参量模型的对应公式中的相同)。

4.4.1 d¹/d⁹ 离子

1. d⁹ 离子在四角伸长八面体基团，基态为 $|d_x^2 - y^2\rangle$

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel} &= g_e + \frac{8k'\zeta'}{E_1} - \frac{4k\zeta\zeta'}{E_1E_2} - \frac{(k' + g_e/2)\zeta'^2}{E_2^2} \\ g_{\perp} &= g_e + \frac{2k'\zeta'}{E_2} + \frac{2k\zeta'^2 - 2k'\zeta\zeta'}{E_1E_2} - \frac{g_e\zeta'^2 - k'\zeta\zeta'}{E_2^2} - \frac{2g_e\zeta'^2}{E_1^2} \\ A_{\parallel} &= P\left(-\kappa - \frac{4}{7}\right) + P'\left[(g_{\parallel} - g_e) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - g_e)\right] \\ A_{\perp} &= P\left(\frac{2}{7} - \kappa\right) + \frac{11}{14}P'(g_{\perp} - g_e) \end{aligned} \right\} \quad (4.66)$$

上述公式中的 E_i 与对应的单旋-轨参量模型中的表示相同，类同于在单旋-轨参量模型，这些公式也用于互补的 d¹ 离子在四角伸长的四面体基团时，只需在上述公式中将 $\zeta \rightarrow -\zeta$ ， $\zeta' \rightarrow -\zeta'$ 即可（后面的公式也有类似性质，以后不再一一指出）。

2. d⁹ 离子在压缩八面体，基态为 $|d_z^2\rangle$

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel} &= g_e + \frac{3k\zeta'^2}{E_1E_2} - \frac{3g_e\zeta'^2}{2(E_1)^2} - \frac{3g_e\zeta'^2}{2(E_2)^2} \\ g_{\perp} &= g_e + \frac{6\zeta'k'}{E_2} - \frac{3\zeta\zeta'k'}{E_1E_2} - \frac{3\zeta'^2g_e}{2(E_1)^2} \end{aligned} \right\} \quad (4.67)$$

3. d⁹ 离子在压缩四面体，基态为 $|d_{xy}\rangle$

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel} &= g_e + \frac{8k'\zeta'}{E_1} - \frac{(g_e + k)\zeta^2}{E_2^2} - \frac{4k'\zeta\zeta'}{E_1E_2} \\ g_{\perp} &= g_e + \frac{2k\zeta}{E_2} - \frac{2\zeta'^2k - 2\zeta\zeta'k'}{E_1E_2} - \frac{\left(\frac{g_e\zeta^2}{2} - \zeta^2k\right)}{E_2^2} - \frac{2g_e\zeta'^2}{E_1^2} \end{aligned} \right\} \quad (4.68)$$

4. d¹ 离子在压缩的三角八面体^[30, 31]，基态为 $|d_{xy}\rangle$

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel} &= g_s - (g_s + k)\zeta^2 / E_1^2 \\ g_{\perp} &= g_s - 2k\zeta / E_2 - 4k'\zeta' / E_1 - (g_s - 2k)\zeta^2 / (2E_2^2) \end{aligned} \right\} \quad (4.69)$$

4.4.2 F 态离子

1. d³ 离子在立方八面体^[23]

$$\begin{aligned}
 g &= g_e - 8\zeta'k'/3D_1 - 2\zeta(2k'\zeta - k\zeta' + 2g_e\zeta')/9D_1^2 + 4\zeta'^2(k - 2g_e)/9D_3^2 - \\
 &2\zeta^2(k + g_e)/3D_2^2 - 4\zeta\zeta'k'/3D_1D_2 + \\
 &4\zeta\zeta'k'/9D_1D_3 + 4\zeta\zeta'k'/3D_2D_3
 \end{aligned} \quad (4.70)$$

2. d³ 离子在三角的八面体^[25]

$$\begin{aligned}
 D &= (2/9)\zeta'^2v(1/D_1^2 - 1/D_3^2) - \sqrt{2}\zeta\zeta'v'(2/3D_1D_4 + 1/D_2D_3 + 1/3D_3D_4 + 1/D_2D_4 + \\
 &4\sqrt{2}B/D_1D_4D_5) - \sqrt{2}\zeta'^2Bv'(4/D_3D_4D_5 + 9/2D_2^2D_3) \\
 g_{\parallel} &= g_e - 8\zeta'k'/3D_1 - 2\zeta(2k'\zeta - k\zeta' + 2g_e\zeta')/9D_1^2 + 4\zeta'^2(k - 2g_e)/9D_3^2 - \\
 &2\zeta^2(k + g_e)/3D_2^2 - 4\zeta\zeta'k'/3D_1D_2 + 4\zeta\zeta'k'/9D_1D_3 + 4\zeta\zeta'k'/3D_2D_3 + \\
 &8\zeta'k'v/9D_1^2 - 4\sqrt{2}(k'\zeta + k\zeta')v'/3D_1D_4 \\
 g_{\perp} &= g_{\parallel} - 4\zeta'k'v/3D_1^2 + 4\sqrt{2}(2k\zeta' + k'\zeta)v'/3D_1D_4
 \end{aligned} \quad (4.71)$$

该公式也还用于互补的 d⁷ 离子在三角的四面体，只需将公式中的 $\zeta \rightarrow -\zeta$ ， $\zeta' \rightarrow \zeta'$ 即可。

3. d³ 离子在四角八面体^[28]

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{35D_1\zeta'^2}{9D_1^2} - \frac{35D_1\zeta'^2}{9D_3^2} - \frac{35BD_1\zeta\zeta'}{9D_2D_3^2} \\
 g_{\parallel} &= g_e - \frac{8k'\zeta'}{3D_1} - \frac{4k'\zeta\zeta'}{9D_1^2} + \frac{2k\zeta'^2}{9D_1^2} - \frac{4g_e\zeta'^2}{9D_1^2} + \frac{4k\zeta'^2}{9D_3^2} - \frac{8g_e\zeta'^2}{9D_3^2} - \frac{2k\zeta'^2}{3D_2^2} - \\
 &\frac{2g_e\zeta'^2}{3D_2^2} + \frac{4k'\zeta\zeta'}{9D_1D_3} - \frac{4k'\zeta\zeta'}{3D_1D_2} + \frac{4k'\zeta\zeta'}{3D_2D_3} + \frac{140k'\zeta'D_t}{9D_1^2} \\
 g_{\perp} &= g_{\parallel} - \frac{210k'\zeta'D_t}{9D_1^2}
 \end{aligned} \quad (4.72)$$

4. d⁸ 离子在立方八面体^[24]

$$g = g_e + \frac{4k'\zeta'}{E_1} - \frac{k'\zeta\zeta'}{E_1^2} - \frac{(g_e - k/2)\zeta'^2}{E_1^2} - \frac{(g_e - k/2)\zeta'^2}{E_5^2} - \frac{k'\zeta\zeta'}{E_1E_5} \quad (4.73)$$

5. d^8 离子在三角的八面体

$$\begin{aligned}
 D &= -\frac{1}{2}\zeta'^2v\left(\frac{1}{E_5^2}-\frac{1}{E_1^2}\right)+\frac{3\sqrt{2}}{2}\zeta\zeta'v'\left(\frac{1}{E_3E_5}-\frac{1}{E_1E_3}\right)+ \\
 &\quad 6\sqrt{2}Bv'\zeta'^2\left(\frac{1}{E_4E_5^2}+\frac{1}{E_3E_4E_5}-\frac{3}{E_1E_2E_3}-\frac{3}{E_2E_3E_5}\right) \\
 g_{\parallel} &= g_e + \frac{4k'\zeta'}{E_1} - \frac{k'\zeta\zeta'}{E_1^2} - \frac{(g_e - k/2)\zeta'^2}{E_1^2} - \frac{(g_e - k/2)\zeta'^2}{E_5^2} - \\
 &\quad \frac{k'\zeta\zeta'}{E_1E_5} + \frac{2\sqrt{2}v'(k'\zeta + k\zeta')}{E_1E_3} - \frac{4k'v\zeta'}{3E_1^2} \\
 g_{\perp} &= g_{\parallel} - \frac{3\sqrt{2}v'(k'\zeta + k\zeta')}{E_1E_3} + \frac{2k'v\zeta'}{E_1^2} \tag{4.74}
 \end{aligned}$$

6. d^8 离子在四角八面体^[26]

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{35}{4}\zeta'^2D_t\left(\frac{1}{E_2^2}-\frac{1}{E_4^2}\right)+\frac{9}{8}\zeta\zeta'^2(4D_s+5D_t)\left(\frac{1}{E_1E_2E_4}-\frac{1}{E_1E_2^2}\right)+ \\
 &\quad \frac{3}{16}\zeta'^2(4D_s+5D_t)^2\left(\frac{1}{E_1E_2^2}-\frac{1}{E_3E_4^2}\right)-\frac{1225}{48}\zeta'^2D_t^2\left(\frac{1}{E_2^3}-\frac{1}{E_4^3}\right)- \\
 &\quad \frac{35}{8}\zeta\zeta'^2D_t\left(\frac{1}{E_4E_2^2}-\frac{2}{E_2E_4^2}+\frac{1}{E_2^3}\right) \\
 g_{\parallel} &= g_e + \frac{4k'\zeta'}{E_2} - \frac{k'\zeta\zeta'}{E_2^2} - \frac{(g_e + k/2)\zeta'^2}{E_2^2} - \frac{(g_e - k/2)\zeta'^2}{E_4^2} - \frac{k'\zeta\zeta'}{E_2E_4} - \frac{70k'\zeta'}{3E_2^2}D_t \\
 g_{\perp} &= g_{\parallel} + \frac{35k'\zeta'}{E_2^2}D_t \tag{4.75}
 \end{aligned}$$

在所有的双旋-轨参量模型的高阶微扰公式中，如果不计配体旋-轨耦合参量的贡献，即令 $\lambda_t = \lambda_e = 0$ ，那么 $N_t = N_e = N$ ，则 $\zeta = \zeta'$ ， $k = k'$ 且 $P = P'$ ，上述公式就退化为前述的单旋-轨参量模型公式。

上述这些公式被广泛地用于研究配体旋-轨耦合系数较大的 d^N 离子系统的自旋哈密顿参量，并取得了和实验一致的结果。文献^[24]就给出了用基于双旋-轨参量模型的高阶微扰公式计算的 Ni^{2+} ， V^{2+} 和 Cr^{3+} （近似立方中心）在 $CsMgX_3$ （ $X = Cl, Br, I$ ）系列化合物中的 g 因子移动 $\Delta g = g - g_e$ （见表 4.4）。计算中，作者将高阶微扰公式拆分成纯过渡金属离子旋-耦合参量的贡献 $\Delta g(\zeta_d)$ （可视为单旋-轨参量模型的结果），纯配体旋-轨耦合参量的贡献 $\Delta g(\zeta_p)$ 和

金属离子及配体旋-耦合参量共同的贡献 Δg (ζ_d , ζ_p)。可以看出：配体旋-耦合参量对 g 移动的贡献随配体原子序数的增加而增加，在大原子序数（如 Γ^- 和 Br^- ）时，导致 V^{2+} 和 Cr^{3+} 的 g 移动 Δg 由负变正，合理地解释了实验事实。

表 4.4 Ni^{2+} , V^{2+} 和 Cr^{3+} 在 CsMgX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列化合物中的 g 因子移动 $\Delta g = g - g_e$

化合物	计算值			实验值	
	$\Delta g(\zeta_d)$	$\Delta g(\zeta_p)$	$\Delta g(\zeta_d, \zeta_p)$	Δg	Δg
$\text{CsMgCl}_3 : \text{Ni}^{2+}$	0.268	-0.016	1.43×10^{-3}	0.254	0.2467 ± 0.006
$\text{CsMgBr}_3 : \text{Ni}^{2+}$	0.255	-0.088	8.50×10^{-3}	0.176	0.2277 ± 0.01
$\text{CsMgI}_3 : \text{Ni}^{2+}$	0.257	-0.183	1.76×10^{-2}	0.092	0.1577 ± 0.02
$\text{CsMgCl}_3 : \text{V}^{2+}$	-0.0390	0.0074	6.02×10^{-4}	-0.0315	-0.0283 ± 0.0006
$\text{CsMgBr}_3 : \text{V}^{2+}$	-0.0412	0.0361	3.38×10^{-4}	-0.0048	-0.0048 ± 0.002
$\text{CsMgI}_3 : \text{V}^{2+}$	-0.0422	0.0946	1.02×10^{-4}	0.0535	0.0377 ± 0.01
$\text{CsMgCl}_3 : \text{Cr}^{3+}$	-0.024	0.01	5.34×10^{-4}	-0.013	-0.0183 ± 0.002
$\text{CsMgBr}_3 : \text{Cr}^{3+}$	-0.024	0.044	6.39×10^{-4}	0.021	0.0087 ± 0.01
$\text{CsMgI}_3 : \text{Cr}^{3+}$	-0.023	0.092	2.20×10^{-4}	0.069	—

4.5 微扰方法的进展 II —— 双机制模型

d^N 离子基团的共价性除上一节讲的随配体序列（如 $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ 和 $\text{S}^{2-} - \text{Se}^{2-} - \text{Te}^{2-}$ 系列）的原子序数增加而增加外，还会随等电子的中心金属离子序列（如 $3d^3$ 离子 $\text{V}^{2+} - \text{Cr}^{3+} - \text{Mn}^{4+} - \text{Fe}^{5+}$ 序列）的价态的增加而增加。这种共价性的增加也会对自旋哈密顿参量产生大的影响，Muller 等人^[36]早就发现， Cr^{3+} , Mn^{4+} 和 Fe^{5+} 离子在 SrTiO_3 晶体中的 g 移动 Δg ，类同配体序列原子序数增加一样，也会随 $3d^3$ 离子价态（或原子序数）的增加而逐渐由负变正，即 Δg 由 -0.0243 ($M=\text{Cr}^{3+}$) $\rightarrow -0.0083$ ($M=\text{Mn}^{4+}$) $\rightarrow 0.0108$ ($M=\text{Fe}^{5+}$)。这种类似的 g 移动变化显然不能用传统晶体场理论，即使是最近发展的双旋-轨参量模型来解释。因为配体 O^{2-} 的旋-轨耦合系数 ζ_p 只有 150 cm^{-1} ，它不会对自旋哈密顿参量产生较大的影响，因此，必须考虑另外的因素。

早在 1971 年，Muller 等人^[36]就将上述 Cr^{3+} , Mn^{4+} 和 Fe^{5+} 在 SrTiO_3 中的 g 移动变化归因于电荷转移 [简称荷移 (CT)] 能级（或激发态）的贡献。事实上，自旋哈密顿参量与激发态与基态相互作用密切相关。激发态分晶场 (CF) 激发态（与 $d-d$ 跃迁有关）和荷移激发态（与荷移光谱有关）。下面就荷移能级（或激发态）作一简单介绍。

荷移跃迁涉及电子在相邻离子间的迁移，比如电子从金属移向配体 (MLCT) 或从配体移

向金属 (LMCT) [37]。由于其基态和激发态的电荷分布不同, 故不同于 d-d 跃迁, 荷移跃迁不受宇称禁戒等对称性限制, 因此吸收系数大。荷移激发态与基态能差较大 (因此在传统的晶体场理论中, 荷移能级对自旋哈密顿参量的贡献不予考虑), 一般出现在紫外或近紫外区, 少数出现在可见光区。荷移能级可用光谱学方法测量, 但人们常用一种经验方法定量预测荷移谱带位置。这种经验方法与金属和配体的光学电负性 $\chi(M)$ 和 $\chi(L)$ 有关[37]。

$$\begin{aligned} \text{对 LMCT, } \nu_{CT} &= 30\,000[\chi(L) - \chi(M)] \text{ cm}^{-1} \\ \text{对 MLCT, } \nu_{CT} &= 30\,000[\chi(M) - \chi(L)] \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (4.76)$$

表 4.5 和表 4.6 分别给出了某些金属离子和配体的光学电负性数据[37]。

表 4.5 某些配体的光学电负性数据

配位体	π	σ	配位体	π	σ
F ⁻	3.9	(4.4)	Cl ⁻	3.0	3.4
Br ⁻	2.8	3.3	I ⁻	2.5	3.0
H ₂ O	3.5		CN ⁻	2.8	
二乙基硫代磷酸根 ⁻	2.7		二硒代磷酸根	2.6	
PYNO	0.5 (π^*)		乙酰丙酮	2.7	
O ₂ ⁻	(3.2)		SO ₄ ²⁻	3.2	
N ₃ ⁻	2.8		NCO ⁻	3.0	
NH ₃		3.3	RNH ₂		3.2
ROH	3.1		S ²⁻	2.5	
R ₃ P		(2.6)	R ₃ As		2.5
R ₂ S	2.9		S ₂ PPh ₂	2.6	
NCS ⁻	2.9		SCN	2.6	
NCS ⁻	2.8		SeCN ⁻	2.85	
*R (1) S ⁻	2.79		*R (2) S ⁻	2.87	
*R (3) S ⁻	2.95		PYZSH	2.4	

* R (1) S⁻ = EtO₂C (NH₂) CHCH₂S⁻; R (2) S⁻ = [SC₆H₄NO₂]⁻; R (3) S⁻ = C₆F₅S⁻

表 4.6 某些金属离子的光学电负性数据

离子	八面体	四面体	离子	八面体	四面体
Ti (IV)	2.05	1.8	V (III)	1.9	2.1
Cr (III)	1.8~1.9		V (IV)	2.6	
Cr (IV)	2.65				
Mn (IV)	2.7~3.0		Mn (III)	2.0L	
Fe (III)	2.1L, 2.5H	2.4~2.5	Fe (II)		1.8

续表 4.6

离 子	八面体	四面体	离 子	八面体	四面体
Co (III)	2.3L		Co (II)		1.8~1.9
Ni (II)		2.0~2.1	Ni (III)	3.05	
Ni (IV)	3.4		Zn (II)		1.2
Cu (III)	3.5		Cu (II)		2.3~2.4
Hg (II)	1.5		Bi (III)	1.7	
Nb (V)	1.85		Ta (V)	1.80, 1.62	
Mo (III)	1.7		Mo (IV)	1.95	
Mo (V)	2.0		Mo (VI)	2.1	
W (V)	1.95		W (VI)	2.0	
Re (IV)	2.1		Re (VI)	2.0~2.1	
Ru (IV)	2.45		Ru (III)	2.0~2.1L	
Rh (IV)	2.65		Rh (III)	2.3~2.4L	
Ir (III)	2.25		Ir (IV)	2.3~2.4L	
Os (III)	1.95		Os (IV)	2.2	
Os (VI)	2.6		Tc (IV)	2.25	
Pt (II)		2.3L	Pt (IV)	2.62.7L	
Pt (V)	3.0		Pt (VI)	3.2L	
Pd (IV)	2.75		Pd (II)		2.2~2.4L
Zr (IV)	1.6		Ni (II)		2.2L
U (VI) O ₂	1.8		Np (VI)	2.6	
U (VI)	2.4		Pu (VI)	2.85	
Au (III)		2.9L			

上表中 H 指高自旋, L 指低自旋。表中用括号括起的数据表示可靠性较差。

用公式 (4.76) 计算荷移能级时还须考虑与 d 壳层电子排斥变化有关的自旋成对能, 它用自旋成对能参数 D 表征, 对 d 电子, 如设拉卡参量 $C \approx 3.5B$, 则有:

$$D = \frac{7}{6} \left[\frac{5}{2} B + C \right] \approx 7B \quad (4.77)$$

荷移跃迁还与晶场参量 $10D_q$ 有关。据文献^[37]所给原理, 八面体络合物 (或基团) 的 LMCT 谱带为^[37]:

d^N	跃迁至 t_{2g}	跃迁至 e_g
0	$30[\chi(L) - \chi(M)]$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q$
1	$30[\chi(L) - \chi(M)] - (2/3)D$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q - (2/3)D$
2	$30[\chi(L) - \chi(M)] - (4/3)D$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q - (4/3)D$
3	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 2D$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q - 2D$
4H	$30[\chi(L) - \chi(M)] + (7/3)D$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q - (8/3)D$
4L	$30[\chi(L) - \chi(M)] + (4/3)D$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q - (5/3)D$
5H	$30[\chi(L) - \chi(M)] + (8/3)D$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q + (8/3)D$
5L	$30[\chi(L) - \chi(M)] + (2/3)D$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q - (4/3)D$
6H	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 2D$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q + 2D$
6L		$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q - D$
7H	$30[\chi(L) - \chi(M)] + (4/3)D$	$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q + (4/3)D$
7L		$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q - (5/3)D$
8		$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q + (2/3)D$
9		$30[\chi(L) - \chi(M)] + 10D_q$

(4.78)

类似分析可得八面体络合物的 MLCT 谱带^[37]:

d^N	$t_{2g} \rightarrow \pi^*$	$e_g \rightarrow \pi^*$
1	$30[\chi(M) - \chi(L)]$	
2	$30[\chi(M) - \chi(L)] + (2/3)D$	
3	$30[\chi(M) - \chi(L)] + (4/3)D$	
4H	$30[\chi(M) - \chi(L)] + 2D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 10D_q + 2D$
4L	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 2D$	
5H	$30[\chi(M) - \chi(L)] + (8/3)D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 10D_q + (8/3)D$
5L	$30[\chi(M) - \chi(L)] - (4/3)D$	
6H	$30[\chi(M) - \chi(L)] - (8/3)D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 10D_q + (7/3)D$
6L	$30[\chi(M) - \chi(L)] - (2/3)D$	
7H	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 2D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 10D_q + 2D$
7L	$30[\chi(M) - \chi(L)] - D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 10D_q - D$
8	$30[\chi(M) - \chi(L)] - (4/3)D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 10D_q + (5/3)D$
9	$30[\chi(M) - \chi(L)] - (2/3)D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 10D_q - (2/3)D$
10	$30[\chi(M) - \chi(L)]$	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 10D_q$

(4.79)

而四面体络合物的 LMCT 谱带为^[37]:

d^N	跃迁至 t_2	跃迁至 e
0	$30[\chi(M) - \chi(L)]$	$30[\chi(M) - \chi(L)] + 10D_q$
1	$30[\chi(M) - \chi(L)] - (2/3)D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] + 10D_q - (2/3)D$
2	$30[\chi(M) - \chi(L)] - (4/3)D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] + 10D_q + (5/3)D$
3	$30[\chi(M) - \chi(L)] - 2D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] + 10D_q + 2D$
4	$30[\chi(M) - \chi(L)] - (8/3)D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] + 10D_q + (7/3)D$
5	$30[\chi(M) - \chi(L)] + (8/3)D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] + 10D_q + (8/3)D$
6	$30[\chi(M) - \chi(L)] + 2D$	$30[\chi(M) - \chi(L)] + 10D_q + 2D$
7	$30[\chi(M) - \chi(L)] + (4/3)D$	
8	$30[\chi(M) - \chi(L)] + (2/3)D$	
9	$30[\chi(M) - \chi(L)]$	

(4.80)

从上述分析可以看出, 等电子的过渡金属离子的 $\chi(M)$ 随原子序数的增加而增加, 这导致荷移能级降低。

在传统的晶体场理论(包括最近发展的双旋-轨参量模型)中, 只计入了晶场激发态对基态自旋哈密顿参量的贡献(即晶场机制), 荷移激发态由于能级较高, 它们对基态自旋哈密顿参量的相互作用或贡献是不予考虑的, 因此被称作单机制(晶场机制)模型。但正如前述, 荷移能级随 d^N 离子系统共价性的增加而降低。对等电子的 d^N 离子系统(如 $3d^3$ 系统 Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+}), 共价性随 d^N 离子价态的增加而增加, 故荷移能级随 d^N 价态的增加而减少。因此, 在高价态 d^N 离子系统(也包括其他强共价性 d^N 系统), 荷移能级的贡献就不应忽略^[38-42]。这时就应采用既包括广泛采用的晶场激发态贡献(晶场机制), 又包括荷移激发态贡献(荷移机制)的微扰公式, 即建立在双机制(晶场 CF 和荷移 CT)模型上的高阶微扰公式^[21, 40-50]来研究 d^N 离子系统的自旋哈密顿参量。

在双旋-轨参量模型中, 描述单电子基函的分子轨道只考虑了反键轨道, 而如果要考虑荷移激发态, 则还应包括成键轨道, 这样在双机制模型中, 单电子基函对 d^N 八面体基团应写为^[21]:

$$|\psi_\gamma\rangle = N_\gamma^x (|d_\gamma\rangle + \lambda_\gamma^x |p_\gamma\rangle) \quad (4.81)$$

上式中上标 $x=a$ 或 b , 分别表示与荷移机制有关的成键轨道和与晶场机制有关的反键轨道联系的参量, 下标 γ 和其他参量的定义同双旋-轨参量模型。据上式, 可获得归一化关系:

$$N_\gamma^x [1 + 2\lambda_\gamma^x S_{dp}(\gamma) + (\lambda_\gamma^x)^2]^{1/2} = 1 \quad (4.82)$$

和正交关系:

$$\lambda_\gamma^b = -\frac{1 + \lambda_\gamma^a S_{dp}(\gamma)}{\lambda_\gamma^a + S_{dp}(\gamma)} \quad (4.83)$$

同时也有双旋-轨参量模型中应用的近似公式（只涉及反键轨道）：

$$f_\gamma = (N_\gamma^a)^4 [1 + (\lambda_\gamma^a S_{dp}(\gamma))^2 + 2\lambda_\gamma^a S_{dp}(\gamma)] \quad (4.84)$$

以 $f_\gamma = B/B_0$ 或做一可调参量，可以据公式 (4.82) ~ (4.84) 求得所有 (8 个) 分子轨道系数 N_γ^x 和 λ_γ^x 。鉴于在双旋-轨参量模型中发现 λ_t^a 和 λ_e^a 相差不大^[23, 24]，有时也用 $\lambda_t^a \approx \lambda_e^a \approx \lambda_\gamma^a$ 做可调参量，由式 (4.82) 和式 (4.83) 来求其余 6 个分子轨道系数。

由式 (4.83) 表示的单电子轨道函数，在双机制模型中，旋-轨参量、轨道缩减因子和偶极超精细结构常数就应各为 4 个，即[21]：

$$\left. \begin{aligned} \zeta_{CF} &= (N_t^a)^2 [\zeta_d^0 + (\lambda_t^a)^2 \zeta_p^0 / 2] \\ \zeta'_{CF} &= N_e^a N_t^a (\zeta_d^0 - \lambda_t^a \lambda_e^a \zeta_p^0 / 2) \\ \zeta_{CT} &= N_t^a N_t^b (\zeta_d^0 + \lambda_t^a \lambda_t^b \zeta_p^0 / 2) \\ \zeta'_{CT} &= N_e^b N_t^a (\zeta_d^0 - \lambda_t^a \lambda_e^b \zeta_p^0 / 2) \\ k_{CF} &= (N_t^a)^2 [1 + 2\lambda_t^a S_{dp}(t) + (\lambda_t^a)^2 / 2] \\ k'_{CF} &= N_t^a N_e^a [1 + \lambda_t^a S_{dp}(t) + \lambda_e^a S_{dp}(e) - \lambda_t^a \lambda_e^a / 2] \\ k_{CT} &= N_t^a N_t^b [1 + (\lambda_t^a + \lambda_t^b) S_{dp}(t) + \lambda_t^a \lambda_t^b / 2] \\ k'_{CT} &= N_t^b N_e^b [1 + \lambda_e^b S_{dp}(e) + \lambda_t^a S_{dp}(t) - \lambda_t^a \lambda_e^b / 2] \\ P_{CF} &= (N_t^a)^2 P_0 \\ P'_{CF} &= N_t^a N_e^a P_0 \\ P_{CT} &= N_t^a N_t^b P_0 \\ P'_{CT} &= N_t^b N_e^b P_0 \end{aligned} \right\} \quad (4.85)$$

对 d^n 四面体集团，双机制模型中的单电子基函数为^[40-42]：

$$\left. \begin{aligned} \psi_e^x &= N_e^x (|d_e\rangle + \sqrt{3}\lambda_\pi^x |\pi_e\rangle) \\ \psi_t^x &= N_t^x (|d_t\rangle + \lambda_\sigma^x |\sigma_t\rangle + \lambda_\pi^x |\pi_t\rangle) \end{aligned} \right\} \quad (4.86)$$

对应的归一化关系为：

$$\left. \begin{aligned} N_t^x &= [1 + (\lambda_\sigma^x)^2 + (\lambda_\pi^x)^2 + 2\lambda_\sigma^x S_{dp}(\sigma) + 2\lambda_\pi^x S_{dp}(\pi)]^{-1/2} \\ N_e^x &= [1 + 3(\lambda_\sigma^x)^2 + 6\lambda_\pi^x S_{dp}(\pi)]^{-1/2} \end{aligned} \right\} \quad (4.87)$$

正交关系为：

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\pi}^b &= -\frac{1+3\lambda_{\pi}^a S_{dp}(\pi)}{3[\lambda_{\pi}^a + S_{dp}(\pi)]} \\ \lambda_{\sigma}^b &= -\frac{1+\lambda_{\pi}^a \lambda_{\pi}^b + (\lambda_{\pi}^a + \lambda_{\pi}^b) S_{dp}(\pi) + \lambda_{\sigma}^a S_{dp}(\sigma)}{\lambda_{\sigma}^a + S_{dp}(\sigma)} \end{aligned} \right\} \quad (4.88)$$

近似关系为:

$$\left. \begin{aligned} f_e &= (N_e^a)^4 [1 + 6\lambda_{\pi}^a S_{dp}(\pi) + 9(\lambda_{\pi}^a)^2 S_{dp}^2(\pi)] \\ f_t &= (N_e^a)^4 [1 + 2\lambda_{\sigma}^a S_{dp}(\sigma) + 2(\lambda_{\pi}^a) S_{dp}(\pi) + 2\lambda_{\sigma}^a \lambda_{\pi}^a S_{dp}(\sigma) S_{dp}(\pi) + (\lambda_{\sigma}^a)^2 S_{dp}^2(\sigma) + (\lambda_{\pi}^a)^2 S_{dp}^2(\pi)] \end{aligned} \right\} \quad (4.89)$$

如假设 $f_e \approx f_t \approx B/B_0$ 或以 $f_e \approx f_t \approx f$ 作可调参量, 据公式 (4.87) ~ (4.89) 就可求得 8 个分子轨道系数。对应晶场和荷移机制的旋-轨参量, 轨道缩减因子和偶极超精细结构常数为^[40-42]:

$$\left. \begin{aligned} \zeta_{CF} &= N_t^{a2} \left[\zeta_d^0 + \left(\sqrt{2} \lambda_{\pi}^a \lambda_{\sigma}^a - \frac{\lambda_{\pi}^{a2}}{2} \right) \zeta_p^0 \right] \\ \zeta'_{CF} &= N_t^a N_e^a \left[\zeta_d^0 + \left(\frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\sigma}^a}{\sqrt{2}} + \frac{\lambda_{\pi}^{a2}}{2} \right) \zeta_p^0 \right] \\ \zeta_{CT} &= N_t^a N_e^a \left[\zeta_d^0 + \left(\frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\sigma}^b + \lambda_{\pi}^b \lambda_{\sigma}^a}{\sqrt{2}} - \frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\pi}^b}{2} \right) \zeta_p^0 \right] \\ \zeta'_{CF} &= N_t^b N_e^a \left[\zeta_d^0 + \left(\frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\sigma}^b}{\sqrt{2}} + \frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\pi}^b}{2} \right) \zeta_p^0 \right] \\ k_{CF} &= N_t^{a2} \left[1 - \frac{\lambda_{\pi}^{a2}}{2} + \sqrt{2} \lambda_{\pi}^a \lambda_{\sigma}^a + 2\lambda_{\sigma}^a S_{dp}(\sigma) + 2\lambda_{\pi}^a S_{dp}(\pi) \right] \\ k'_{CF} &= N_t^a N_e^a \left[1 + \frac{\lambda_{\pi}^{a2}}{2} + \frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\sigma}^a}{\sqrt{2}} + 4\lambda_{\pi}^a S_{dp}(\pi) + 2\lambda_{\sigma}^a S_{dp}(\sigma) \right] \\ k_{CT} &= N_t^a N_t^b \left[1 + \left(\frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\sigma}^b + \lambda_{\pi}^b \lambda_{\sigma}^a}{\sqrt{2}} - \frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\pi}^b}{2} \right) + (\lambda_{\sigma}^a + \lambda_{\sigma}^b) S_{dp}(\sigma) + (\lambda_{\pi}^a + \lambda_{\pi}^b) S_{dp}(\pi) \right] \\ k'_{CT} &= N_e^a N_t^b \left[1 + \left(\frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\sigma}^b}{\sqrt{2}} - \frac{\lambda_{\pi}^a \lambda_{\pi}^b}{2} \right) + \lambda_{\sigma}^b S_{dp}(\sigma) + (3\lambda_{\pi}^a + \lambda_{\pi}^b) S_{dp}(\pi) \right] \\ P_{CF} &= N_t^{a2} P_0 \\ P'_{CF} &= N_t^a N_e^a P_0 \\ P_{CT} &= N_t^b N_t^a P_0 \\ P'_{CT} &= N_e^a N_t^b P_0 \end{aligned} \right\} \quad (4.90)$$

据上述单电子轨道函数并考虑与荷移机制相关的旋-轨、塞曼和超精细相互作用项, 可

以推得基于双机制模型的高阶微扰公式。

4.5.1 对 d^1/d^9 系统

1. d^9 在伸长八面体，基态为 $|d_{x^2-y^2}\rangle$ ^[45]

$$\begin{aligned}
g_{\parallel} &= g_e + \Delta g_{\parallel}^{CF} + \Delta g_{\parallel}^{CT} \\
\Delta g_{\parallel}^{CF} &= \frac{8k'_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1^{CF}} - \frac{\left(\frac{g_e}{2} + k'_{CF}\right)\zeta_{CF}^{\prime 2}}{(E_2^{CF})^2} - \frac{4k_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1^{CF}E_2^{CF}} \\
\Delta g_{\parallel}^{CT} &= \frac{8\zeta_{CT}k_{CT}}{E_1^{CT}} - \frac{6\zeta_{CT}\zeta'_{CT}k'_{CT}}{(E_2^{CT})^2} \\
g_{\perp} &= g_e + \Delta g_{\perp}^{CF} + \Delta g_{\perp}^{CT} \\
\Delta g_{\perp}^{CF} &= \frac{2k'_{CF}\zeta'_{CF}}{E_2^{CF}} + \frac{2\zeta_{CF}^{\prime 2}k_{CF} - 2\zeta_{CF}\zeta'_{CF}k'_{CF}}{E_1^{CF}E_2^{CF}} - \frac{\left(\frac{g_e\zeta_{CF}^{\prime 2}}{2} - \zeta'_{CF}\zeta_{CF}k'_{CF}\right)}{(E_2^{CF})^2} - \frac{2g_e\zeta_{CF}^{\prime 2}}{(E_1^{CF})^2} \\
\Delta g_{\perp}^{CT} &= \frac{2\zeta_{CT}k_{CT}}{E_1^{CT}} - \frac{3\zeta_{CT}^{\prime 2}k'_{CT}}{E_2^{CT}E_1^{CT}} \tag{4.91} \\
A_{\parallel} &= A_{\parallel}^{(1)} + A_{\parallel}^{(2)CF} + A_{\parallel}^{(2)CT}, \quad A_{\parallel}^{(1)} = P_{CF} \left(-\kappa - \frac{4}{7} \right) \\
A_{\parallel}^{(2)CF} &= P'_{CF} \left[(g_{\parallel}^{CF} - g_e) + \frac{3(g_{\perp}^{CF} - g_e)}{7} \right], \quad A_{\parallel}^{(2)CT} = P'_{CT} \left(\frac{8\zeta_{CT}k'_{CT}}{E_1^{CT}} \right) \\
A_{\perp} &= A_{\perp}^{(1)} + A_{\perp}^{(2)CF} + A_{\perp}^{(2)CT}, \quad A_{\perp}^{(1)} = P_{CF} \left(-\kappa + \frac{2}{7} \right) \\
A_{\perp}^{(2)CF} &= P'_{CF} \frac{11(g_{\perp}^{CF} - g_e)}{14}, \quad A_{\perp}^{(2)CT} = P'_{CT} \left(\frac{2\zeta_{CT}k_{CT}}{E_2^{CT}} \right) \tag{4.92}
\end{aligned}$$

上式中的上标和下标 CF 及 CT 分别表示与晶场和荷移机制相关的参量(其中晶场能量间隔 E_i^{CF} 的公式与基于单或双旋-轨参量模型的对应公式中的相同，下同)。注意在 A 因子表示中，一阶微扰项只涉及基态。

2. d^9 在压缩八面体，基态 $|d_z^2\rangle$ ^[50]

$$g_{\parallel} = g_e + \Delta g_{\parallel}^{CF} + \Delta g_{\parallel}^{CT}$$

$$\begin{aligned}
\Delta g_{\parallel}^{CF} &= \frac{3\zeta_{CF}'^2 k_{CF}}{E_1^{CF} E_2^{CF}} - \frac{3g_e \zeta_{CF}'^2}{2(E_1^{CF})^2} - \frac{3g_e \zeta_{CF}'}{2(E_2^{CF})^2} \\
\Delta g_{\parallel}^{CT} &= \frac{3\zeta_{CT}'^2 k_{CT}'}{E_1^{CT} E_2^{CT}} \\
g_{\perp} &= g_e + \Delta g_{\perp}^{CF} + \Delta g_{\perp}^{CT} \\
\Delta g_{\perp}^{CF} &= \frac{6\zeta_{CF}' k_{CF}'}{E_2^{CF}} - \frac{3\zeta_{CF}' \zeta_{CF}' k_{CF}'}{E_1^{CF} E_2^{CF}} - \frac{3\zeta_{CF}'^2 g_e}{2(E_1^{CF})^2} \\
\Delta g_{\perp}^{CT} &= \frac{6\zeta_{CT}' k_{CT}'}{E_2^{CT}}
\end{aligned} \tag{4.93}$$

3. d^1 离子在压缩八面体，基态 $|d_{xy}\rangle$ ^[47]

$$\begin{aligned}
g_{\parallel} &= g_e + \Delta g_{\parallel}^{CF} + \Delta g_{\parallel}^{CT} \\
\Delta g_{\parallel}^{CF} &= -\frac{8k_{CF}' \zeta_{CF}'}{E_1^{CF}} - \frac{(g_e + k_{CF}') \zeta_{CF}'^2}{(E_2^{CF})^2} - \frac{4k_{CF}' \zeta_{CF}' \zeta_{CF}'}{E_1^{CF} E_2^{CF}} \\
\Delta g_{\parallel}^{CT} &= \frac{8\zeta_{CT}' k_{CT}'}{E_1^{CT}} \\
g_{\perp} &= g_e + \Delta g_{\perp}^{CF} + \Delta g_{\perp}^{CT} \\
\Delta g_{\perp}^{CF} &= -\frac{2k_{CF}' \zeta_{CF}'}{E_2^{CF}} - \frac{2\zeta_{CF}'^2 k_{CF}' - 2\zeta_{CF}' \zeta_{CF}' k_{CF}'}{E_1^{CF} E_2^{CF}} - \frac{(g_e \zeta_{CF}'^2 - \zeta_{CF}'^2 k_{CF}')}{2(E_2^{CF})^2} - \frac{2g_e \zeta_{CF}'^2}{(E_1^{CF})^2} \\
\Delta g_{\perp}^{CT} &= \frac{2\zeta_{CT}' k_{CT}'}{E_2^{CT}} \\
A_{\parallel} &= A_{\parallel}^{(1)} + A_{\parallel}^{(2)CF} + A_{\parallel}^{(2)CT} \\
A_{\parallel}^{(1)} &= P_{CF} \left[-\kappa - \frac{4}{7} \right] \\
A_{\parallel}^{(2)CF} &= P'_{CF} \left[(g_{\parallel}^{CF} - g_e) + \frac{3(g_{\perp}^{CF} - g_e)}{7} \right] \\
A_{\parallel}^{(2)CT} &= P'_{CT} \left(\frac{8\zeta_{CT}' k_{CT}'}{E_1^{CT}} \right) \\
A_{\perp} &= A_{\perp}^{(1)} + A_{\perp}^{(2)CF} + A_{\perp}^{(2)CT} \\
A_{\perp}^{(1)} &= P_{CF} \left[-\kappa + \frac{2}{7} \right] \\
A_{\perp}^{(2)CF} &= P'_{CF} \frac{11(g_{\perp}^{CF} - g_e)}{14}
\end{aligned}$$

$$A_{\perp}^{(2)CT} = P'_{CT} \left(\frac{2\zeta'_{CT} k'_{CT}}{E_2^{CT}} \right) \quad (4.94)$$

4.5.2 F 态离子

1. d³ 离子在立对称八面体^[21]

$$\begin{aligned} g &= g_e + \Delta g_{CF} + \Delta g_{CT} \\ \Delta g_{CF} &= -\frac{8k'_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_1} - \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{9E_1^2} + \frac{2k_{CF}\zeta_{CF}^2}{9E_1^2} - \frac{4g_s\zeta_{CF}^2}{9E_1^2} + \frac{4k_{CF}\zeta_{CF}^2}{9E_3^2} - \frac{8g_s\zeta_{CF}^2}{9E_3^2} \\ &\quad - \frac{2k_{CF}\zeta_{CF}^2}{3E_2^2} - \frac{2g_s\zeta_{CF}^2}{3E_2^2} + \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{9E_1E_3} - \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_1E_2} + \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_2E_3} \\ \Delta g_{CT} &= \frac{8k'_{CT}\zeta'_{CT}}{3E_n} \end{aligned} \quad (4.95)$$

上式中, E_i 对应上述单、双旋-轨耦合参量模型公式中的 D_i , E_n 为荷移能级 (下同)。

2. d³ 离子在三角对称八面体^[51]

$$\begin{aligned} D &= D_{CF} + D_{CT} \\ D^{CF} &= \frac{2\zeta_{CF}^2\nu}{9E_1^2} - \frac{2\zeta_{CF}^2\nu}{9E_3^2} - \frac{2\sqrt{2}\nu'\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_1E_4} - \frac{\sqrt{2}\nu'\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{E_2E_3} - \frac{\sqrt{2}\nu'\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_3E_4} \\ &\quad - \frac{\sqrt{2}\nu'\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{E_2E_4} - \frac{8\nu'\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1E_4E_5} - \frac{4\sqrt{2}\nu'B_4\zeta_{CF}^2}{E_3E_4E_5} - \frac{9\sqrt{2}\nu'B_4\zeta_{CF}^2}{2E_2^2E_3} \\ D_{CT} &= -\frac{2\zeta_{CT}^2\nu}{9E_n^2} \\ g_{\parallel} &= g_e + \Delta g_{\parallel}^{CF} + \Delta g_{\parallel}^{CT} \\ \Delta g_{\parallel}^{CF} &= -\frac{8k'_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_1} - \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{9E_1^2} + \frac{2k_{CF}\zeta_{CF}^2}{9E_1^2} - \frac{4g_s\zeta_{CF}^2}{9E_1^2} + \frac{4k_{CF}\zeta_{CF}^2}{9E_3^2} - \\ &\quad - \frac{8g_s\zeta_{CF}^2}{9E_3^2} - \frac{2k_{CF}\zeta_{CF}^2}{3E_2^2} - \frac{2g_s\zeta_{CF}^2}{3E_2^2} + \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{9E_1E_3} - \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_1E_2} + \\ &\quad + \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_2E_3} + \frac{8k'_{CF}\zeta'_{CF}\nu}{9E_1^2} - \frac{4\sqrt{2}k'_{CF}\zeta_{CF}\nu'}{3E_1E_4} - \frac{4\sqrt{2}k_{CF}\zeta'_{CF}\nu'}{3E_1E_4} \\ \Delta g_{\parallel}^{CT} &= \frac{8k'_{CT}\zeta'_{CT}}{3E_n} + \frac{8k'_{CT}\zeta'_{CT}\nu}{9E_n^2} \\ g_{\perp} &= g_e + \Delta g_{\perp}^{CF} + \Delta g_{\perp}^{CT} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta g_{\perp}^{CF} &= g_{\parallel} - \frac{4k'_{CF}\zeta'_{CF}v}{9E_1^2} + \frac{4\sqrt{2}k'_{CF}\zeta_{CF}v'}{3E_1E_4} + \frac{8\sqrt{2}k_{CF}\zeta'_{CF}v'}{3E_1E_4} \\
\Delta g_{\perp}^{CT} &= g_{\parallel}^{CT} - \frac{12k'_{CT}\zeta'_{CT}v}{9E_n^2}
\end{aligned} \tag{4.96}$$

3. d^3 离子在四角对称八面体^[44]

$$\begin{aligned}
D &= D^{CF} + D^{CT} \\
D^{CF} &= \frac{35D_t\zeta_{CF}^{\prime 2}}{9E_1^2} - \frac{35D_t\zeta_{CF}^{\prime 2}}{9E_3^2} - \frac{35BD_t\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{9E_2E_3} \\
D^{CT} &= \frac{4(3D_s - 5D_t)\zeta_{CT}^{\prime 2}}{9E_n^2} \\
g_{\parallel} &= g_e + \Delta g_{\parallel}^{CF} + \Delta g_{\parallel}^{CT} \\
\Delta g_{\parallel}^{CF} &= -\frac{8k'_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_1} - \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{9E_1^2} + \frac{2k_{CF}\zeta_{CF}^{\prime 2}}{9E_1^2} - \frac{4g_e\zeta_{CF}^{\prime 2}}{9E_1^2} + \frac{4k_{CF}\zeta_{CF}^{\prime 2}}{9E_3^2} - \\
&\quad \frac{8g_e\zeta_{CF}^{\prime 2}}{9E_3^2} - \frac{2k_{CF}\zeta_{CF}^2}{3E_2^2} - \frac{2g_e\zeta_{CF}^2}{3E_2^2} + \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{9E_1E_3} - \\
&\quad \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_1E_2} + \frac{4k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_2E_3} + \frac{140k'_{CF}\zeta_{CF}D_t}{9E_1^2} \\
\Delta g_{\parallel}^{CT} &= \frac{8k'_{CT}\zeta'_{CT}}{3E_n} - \frac{8k'_{CT}\zeta'_{CT}(2D_s + 6D_t)}{3E_n^2} \\
g_{\perp} &= g_e + \Delta g_{\perp}^{CF} + \Delta g_{\perp}^{CT} \\
\Delta g_{\perp}^{CF} &= \Delta g_{\parallel}^{CF} - \frac{210k'_{CF}\zeta'_{CF}D_t}{9E_1^2} \\
\Delta g_{\perp}^{CT} &= \Delta g_{\parallel}^{CT} + \frac{8k'_{CT}\zeta'_{CT}(3D_s - 5D_t)}{3E_n^2}
\end{aligned} \tag{4.97}$$

4. d^8 离子在立方对称的八面体^[43]

$$\begin{aligned}
g &= g_e + \Delta g^{CF} + \Delta g^{CT} \\
\Delta g^{CF} &= \frac{4k'_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1} + \frac{(k_{CF} - 2g_e)\zeta_{CF}^{\prime 2}}{2E_1^2} + \frac{(k_{CF} - 2g_e)\zeta_{CF}^{\prime 2}}{2E_5^2} - \frac{k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1E_5} - \frac{k_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1^2} \\
\Delta g^{CT} &= \frac{4k'_{CT}\zeta'_{CT}}{E_n}
\end{aligned} \tag{4.98}$$

5. d^8 离子在三角对称的八面体^[46]

$$g_{\parallel} = g_e + \Delta g_{\parallel}^{CF} + \Delta g_{\parallel}^{CT}$$

$$\begin{aligned}
\Delta g_{\parallel}^{CF} &= \frac{4k'_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1} - \frac{k'_{CF}\xi_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1^2} - \frac{(g_e - k_{CF}/2)\zeta'^2_{CF}}{E_1^2} - \frac{(g_e - k_{CF}/2)\zeta'^2_{CF}}{E_5^2} - \\
&\quad \frac{k'_{CF}\xi_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1E_5} + \frac{2\sqrt{2}v'(k'_{CF}\xi_{CF} + k_{CF}\zeta'_{CF})}{E_1E_3} - \frac{4k'_{CF}v\zeta'_{CF}}{3E_1^2} \\
\Delta g_{\parallel}^{CT} &= \frac{4k'_{CT}\zeta'_{CT}}{E_n} + \frac{(k_{CT} - 2g_e)\zeta'^2_{CT}}{2E_n^2} - \frac{4k'_{CT}v\zeta'_{CT} + 3k'_{CT}\zeta_{CT}\zeta'_{CT}}{3E_n^2} \\
g_{\perp} &= g_s + \Delta g_{\perp}^{CF} + \Delta g_{\perp}^{CT} \\
\Delta g_{\perp}^{CF} &= \Delta g_{\parallel}^{CF} - \frac{3\sqrt{2}v'(k'_{CF}\zeta_{CF} + k_{CF}\zeta'_{CF})}{E_1E_3} + \frac{2k'_{CF}v\zeta'_{CF}}{E_1^2} \\
\Delta g_{\perp}^{CT} &= \Delta g_{\parallel}^{CT} + \frac{2k'_{CT}\zeta'_{CT}v}{E_n^2} \\
D &= D^{CF} + D^{CT} \\
D^{CF} &= \frac{3\sqrt{2}}{2}\xi_{CF}\zeta'_{CF}v'\left(\frac{1}{E_3E_5} - \frac{1}{E_1E_3}\right) - \frac{1}{2}\zeta'^2_{CF}v\left(\frac{1}{E_5^2} - \frac{1}{E_1^2}\right) + \\
&\quad 6\sqrt{2}Bv'\zeta'^2_{CF}\left(\frac{1}{E_4E_5^2} + \frac{1}{E_3E_4E_5} - \frac{3}{E_1E_2E_3} - \frac{3}{E_2E_3E_5}\right) \\
D^{CT} &= \frac{\zeta'^2_{CT}v}{2E_n^2} - \frac{\zeta'^2_{CT}v^2}{12E_n^3}
\end{aligned} \tag{4.99}$$

6. d⁸ 离子在四角对称的八面体^[52]

$$\begin{aligned}
D &= D^{CF} + D^{CT} \\
D^{CF} &= \frac{35}{4}\zeta'^2_{CF}D_t\left(\frac{1}{E_2^2} - \frac{1}{E_4^2}\right) + \frac{9}{8}\xi_{CF}\zeta'^2_{CF}(4D_s + 5D_t)\left(\frac{1}{E_1E_2E_4} - \frac{1}{E_1E_2^2}\right) + \\
&\quad \frac{3}{16}\zeta'^2_{CF}(4D_s + 5D_t)^2\left(\frac{1}{E_1E_2^2} - \frac{1}{E_3E_4^2}\right) - \frac{1225}{48}\zeta'^2_{CF}D_t^2\left(\frac{1}{E_2^3} - \frac{1}{E_4^3}\right) - \\
&\quad \frac{35}{8}\xi_{CF}\zeta'^2_{CF}D_t\left(\frac{1}{E_4E_2^2} - \frac{2}{E_2E_4^2} + \frac{1}{E_2^3}\right) \\
D^{CT} &= \frac{35}{4}\zeta'^2_{CT}D_t\frac{1}{E_n^2} - \frac{1225}{48}\zeta'^2_{CT}D_t^2\frac{1}{E_n^3} \\
g_{\parallel} &= g_e + \Delta g_{\parallel}^{CF} + \Delta g_{\parallel}^{CT} \\
\Delta g_{\parallel}^{CF} &= \frac{4k'_{CF}\zeta'_{CF}}{E_2} + \frac{(k_{CF} - 2g_e)\zeta'^2_{CF}}{2E_4^2} + \frac{(k_{CF} - 2g_e)\zeta'^2_{CF}}{2E_2^2} -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{k'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{E_2E_4} - \frac{70k'_{CF}\zeta'_{CF}}{3E_2^2} D_t - \frac{k_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{E_2^2} \\
\Delta g_{\parallel}^{CT} &= \frac{4k'_{CT}\zeta'_{CT}}{E_n} + \frac{(k_{CT} - 2g_e)\zeta_{CT}^2}{2E_n^2} - \frac{70k'_{CT}\zeta'_{CT}}{3E_n^2} D_t \\
g_{\perp} &= g_s + \Delta g_{\perp}^{CF} + \Delta g_{\perp}^{CT} \\
\Delta g_{\perp}^{CF} &= \Delta g_{\parallel}^{CF} + \frac{35k'_{CF}\zeta'_{CF}}{E_2^2} D_t \\
\Delta g_{\perp}^{CT} &= \Delta g_{\parallel}^{CT} + \frac{35k'_{CT}\zeta'_{CT}}{E_n^2} D_t \quad . \quad (4.100)
\end{aligned}$$

我们用上述 d^3 离子在立方对称中的双机制模型高阶微扰公式 [即公式 (4.95)] 计算了 $3d^3$ 等电子离子序列 Cr^{3+} , Mn^{4+} 和 Fe^{5+} 在 $SrTiO_3$ 中的 g 因子^[21]。计算中 Cr^{3+} , Mn^{4+} 和 Fe^{5+} 与 O^{2-} 组成的八面体基团的荷移能级 E_n 依次为 $56\,000\text{ cm}^{-1}$, $30\,000\text{ cm}^{-1}$, $20\,000\text{ cm}^{-1}$ (从中可看出荷移能级随 $3d^3$ 离子价态或原子序数的增加而减少)。计算结果列于表 4.7。可以看出, 荷移机制对 g 移动的贡献 Δg_{CT} 与晶场机制的贡献 Δg_{CF} 在符号上相反, 而荷移机制的相对重要性 $|\Delta g_{CT} / \Delta g_{CF}|$ 已随 $3d^3$ 离子价态 (或原子序数) 的增加而增加。对高价态的 Fe^{5+} 离子, 荷移机制导致的 g 移动 Δg_{CT} 已大于晶场机制的 Δg_{CF} , 这就合理地解释了 $3d^3$ 离子序列在 $SrTiO_3$ 晶体中 g 因子逐渐增大, 而在 Fe^{5+} 的情况, $g > g_e$ 的实验事实。

表 4.7 $3d^3$ 电子离子序列 Cr^{3+} , Mn^{4+} 和 Fe^{5+} 在 $SrTiO_3$ 中的 g 因子

	Δg_{CF}	Δg_{CT}	Δg (计算 1)	Δg (实验)
$SrTiO_3 : Cr^{3+}$	- 0.027 9	0.003 9	- 0.024 0	- 0.024 3 (70) [3, 26]
$SrTiO_3 : Mn^{4+}$	- 0.022 8	0.013 6	- 0.009 2	- 0.008 3 (10) [3, 27]
$SrTiO_3 : Fe^{5+}$	- 0.016 9	0.030 8	0.010 9	0.010 8 (8) [3]

我们还用 d^8 离子在三方对称中的双机制模型高阶微扰公式 [即公式 (4.99)] 计算了 Ni^{2+} 离子 $CsMgX_3$ ($X=Cl, Br, I$) 系列化合物中的自旋哈密顿参量 g_{\parallel} , g_{\perp} 和 D ^[53]。当配体由 $Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$ 时, 其光学电负性逐步减小, 荷移能级也逐步减小 (E_n 由 $39\,600 \rightarrow 30\,300 \rightarrow 20\,300\text{ cm}^{-1}$), 这导致荷移机制的相对重要性 Q^{CT} / Q^{CF} ($Q = \Delta g_{\parallel}$, Δg_{\perp} and D) 随配体原子序数的增加而增加 (见表 4.8)。在大原子序数 (如 I^-) 的情况, 荷移机制的贡献会超过晶场机制, 这时采用建立在传统的单机制 (晶场机制) 模型基础上的方法 (无论是微扰法, 还是完全对角化法) 就不合理了, 应该采用双机制模型。

事实上, 无论是 d^N 等电子离子序列, 还是等价的配体序列, 随着原子序数的增加, 金属-配体基团的共价性都会增加, 这导致更低的荷移能级和更大的荷移机制贡献。因此, 对无论

哪种情况引起的强共价性金属-配体基团，荷移机制的贡献都必须考虑。

表 4.8 Ni^{2+} 离子 CsMgX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列化合物中的自旋哈密顿参量 g_{\parallel} , g_{\perp} 和 D (D 的单位: cm^{-1})^[53]

	$\text{CsMgCl}_3 : \text{Ni}^{2+}$	$\text{CsMgBr}_3 : \text{Ni}^{2+}$	$\text{CsMgI}_3 : \text{Ni}^{2+}$
$\Delta g_{\parallel}^{CF}$	0.235 9	0.174 8	0.044 4
$\Delta g_{\parallel}^{CT}$	0.016 6	0.044 3	0.133 6
g_{\parallel} (计算)	2.255	2.221	2.218 0
g_{\parallel} (实验)	2.257 (5)	2.23 (1)	2.16 (2)
Δg_{\perp}^{CF}	0.225 3	0.186 1	0.045 0
Δg_{\perp}^{CT}	0.016 6	0.044 5	0.133 7
g_{\perp} (计算)	2.244	2.233	2.181
g_{\perp} (实验)	2.241 (8)	2.23 (1)	2.16 (2)
D^{CF}	- 1.979 0	1.623 4	0.025 7
D^{CT}	- 0.015 8	0.121 7	0.076 6
D (计算)	- 1.994 7	1.745	0.010 23
D (实验)	± 2.000 (8)	1.74 (2)	± 0.103 (5)

荷移机制在其他情况(如 d^N 离子在立方和低对称四面体基团的自旋哈密顿参量)时的贡献可参阅参考文献^[40-42, 47-49]。

4.6 完全对角化能量矩阵 (CDM) 方法

完全对角化能量矩阵方法 (CDM) 中的完全是指该能量矩阵包含了所有或完全的激发态。建立能量矩阵的方式有两种, 一种采用强场基函数, 另一种采用弱场基函数^[54]。前者应该更为普遍, 这是因为能量矩阵一般阶数较高, 如 d^2 离子系统为 45×45 阶, d^3 离子系统为 120×120 阶, 这里不再列举。用 CDM 计算自旋哈密顿参量有两种途径^[55]:

4.6.1 CDM- I

能量矩阵的哈密顿量为:

$$H = H_f + H_{\text{coul}} + H_{CF} + H_{SO} \quad (4.101)$$

对角化对应此哈密顿量的完全能量矩阵，可得到该矩阵的本征值和基态本征函数，利用微扰自旋哈密顿量理论，可以获得自旋哈密顿参量的表达式。

1. 对 d^1/d^9 离子在轴对称晶体^[7]

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel} = g_z &= 2 \left\langle \varepsilon, \frac{1}{2} \left| kL_z + g_e S_z \right| \varepsilon, \frac{1}{2} \right\rangle \\ g_{\perp} = g_x = g_y &= 2 \left\langle \varepsilon, \frac{1}{2} \left| kL_x + g_e S_x \right| \varepsilon, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \right\} \quad (4.102)$$

$$\left. \begin{aligned} A_{\parallel} = A_z &= 2P \left\langle \varepsilon, +\frac{1}{2} \left| L_z - \kappa S_z + \frac{4}{7} S_z + \frac{1}{7} [(L \cdot S) + (S \cdot L)] L_z \right| \varepsilon, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ A_{\perp} = A_x = A_y &= 2P \left\langle \varepsilon, +\frac{1}{2} \left| L_x - \kappa S_x + \frac{4}{7} S_x + \frac{1}{7} [(L \cdot S) + (S \cdot L)] L_x \right| \varepsilon, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \right\} \quad (4.103)$$

其中 $|\varepsilon, \pm 1/2\rangle$ 为对角化能量矩阵后获得的基态波函数。

2. 对 d^8 离子在轴对称八面体^[6, 56]

$$\begin{aligned} D &= E(|^3A_2(t_2^6e^2), \pm 1, e_2\rangle') - E(|^3A_2(t_2^6e^2), 0, e_2\rangle') \\ g_{\parallel} &= \langle ^3A_2(t_2^6e^2), 1, e_2 | kL_z + g_e S_z | ^3A_2(t_2^6e^2), 1, e_2 \rangle' \\ g_{\perp} &= \sqrt{2} \langle ^3A_2(t_2^6e^2), 1, e_2 | kL_x + g_e S_x | ^3A_2(t_2^6e^2), 0, e_2 \rangle' \end{aligned} \quad (4.104)$$

其中， $E(|^3A_2(t_2^6e^2), M_s\rangle')$ 和 $|^3A_2(t_2^6e^2), M_s\rangle'$ 是对角化后得到的基态分裂本征值和本征函数。

3. 对 d^3 离子在轴对称的八面体^[57]

$$\left. \begin{aligned} D &= \frac{1}{2} \left[E'' \left(\pm \frac{3}{2} \right) - E' \left(\pm \frac{1}{2} \right) \right] \\ g_{\parallel} &= 2 \langle \psi_i | kL_z + g_e S_z | \psi_i \rangle \\ g_{\perp} &= \langle \psi_i | kL_x + g_e S_x | \psi_j \rangle \end{aligned} \right\} \quad (4.105)$$

此处 $E''(\pm 3/2)$ 和 $E'(\pm 1/2)$ 是本征态 $|3/2, \pm 3/2\rangle$ 和 $|3/2, \pm 1/2\rangle$ 的零场 ($H=0$) 本征值。 $|\psi_i\rangle$ 和 $|\psi_j\rangle$ 是为上述两本征态的组态本征函数。

对 d^4/d^6 离子在低对称位置， d^5 离子在立方及轴对称位置，读者可参阅相关文献 (d^4/d^6 离子见文献[58-60]， d^5 离子见文献[61, 62])。

4.6.2 CDM- II

能量矩阵的哈密顿量为^[55, 63]:

$$H_C = H_f + H_{\text{coul}} + H_{CF} + H_{SO} + H_{ze} + H_{hf} \quad (4.106)$$

即将塞曼项 H_{ze} 和超精细相互作用项 H_{hf} 附加于传统的哈密顿量 [即公式 (4.101) 所示], 再对角化此哈密顿量对应的完全能量矩阵。对 d^1/d^9 离子系统, 由于没有零场分裂, 其自旋哈密顿参量可写为:

$$g_i = \Delta E_{ze}(i) / \mu_B H_i, \quad A_i = \Delta E_{hf}(i) / I, \quad i = x, y, z, \quad (4.107)$$

其中, $\Delta E_{ze}(i)$ 表示当外磁场 H 沿 i 方向的塞曼分裂, $\Delta E_{hf}(i)$ 表示在 $H=0$ 时, 超精细相互作用项 H_{hf} 中的算符沿 i 方向所得的超精细分裂。

对其他 d^n 离子为 F 态离子, 情况更复杂一些, 如 d^3 离子在斜方 (及四角) 对称中, 可用公式 (4.106), 再据对角化后得到的基态分裂能级 E_i [见式 (4.17)] 求得自旋哈密顿量 D 、 E 、和 $g_i (i = x, y, z)$ 。具体的推导可参见文献^[1]。

计算表明用这两种 CDM 方法求得的自旋哈密顿参量是几乎一致的。表 4.9 列出了用二种 CDM 方法求得的 V^{4+} 在 $MgNH_4PO_6 \cdot 6H_2O$ 中的自旋哈密顿参量^[55]就充分说明这一点。

表 4.9 V^{4+} 在 $MgNH_4PO_6 \cdot 6H_2O$ 中的自旋哈密顿参量

	计 算			实 验
	CDM-I	CDM-II	PTM	
g_{\parallel}	1.933 1	1.933 1	1.933 1	1.930 4
g_{\perp}	1.978	1.978	1.978	1.980
$A_{\parallel}(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	- 194	- 194	- 194	189 ^a
$A_{\perp}(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	- 73	- 73	- 73	76 ^a

完全对角化能量矩阵方法很好地检验和说明微扰理论方法的适应范围:

微扰理论表明, 微扰公式要快速收敛和近似有效, 要求微扰哈密顿 H' 要远小于零级哈密顿 H_0 。对 d^1/d^9 离子系统, 微扰项包含旋-轨耦合项, 但由于激发态数目较少, 因此对旋-轨耦合系数 ζ_d^0 较小的 $3d^1/3d^9$ 离子系统, PTM 算的和 CDM 算的结果相当接近。表 4.10 就列出了 $Ba_2ZnF_6: Cu^{2+}$ 晶体中 Cu^{2+} (I) 中心 (四角压缩八面体) 和 Cu^{2+} (II) 中心 (四角伸长八面体) 用两种方法算的自旋哈密顿参量^[7], 可以看出两种方法算的结果很接近。

但对某些旋-轨耦合系数很大的 d^1/d^9 离子系统, 两种方法计算的结果就会差别较大。如

自俘获的 $5d^1$ 离子 Ta^{4+} ($\zeta_d^0 \approx 2\,643\text{ cm}^{-1}$) 在 $LiTaO_3$ 晶体, 用 CDM 和 PTM 计算的 g_{\parallel} , A_{\parallel} 和 A_{\perp} 相差就较大^[64]。表 4.11 列出了两种方法计算的自旋哈密顿参量。

表 4.10 Ba_2ZnF_6 : Cu^{2+} 晶体中 Cu^{2+} (I) 中心 (四角压缩八面体) 和 Cu^{2+} (II) 中心 (四角伸长八面体) 的自旋哈密顿参量^[7]

	Cu^{2+} (I)			Cu^{2+} (II)		
	计算 ^a	计算 ^b	实验	计算 ^a	计算 ^b	实验
g_{\parallel}	1.986	1.988	1.990 (7)	2.441	2.437	2.430 (2)
g_{\perp}	2.360	2.357	2.360 (7)	2.063	2.064	2.070 (6)
A_{\parallel}	114	123	126	- 131	-129	- 148
A_{\perp}	- 18	- 14	22 ^c	- 16	-10	- 15 (2)

a 用 PTM 计算; b 用 CDM- I 计算 (原文中 A_{\perp} 误印为 - 4); c 前人估计的绝对值。

表 4.11 $5d^1$ 离子 Ta^{4+} 在 $LiTaO_3$ 晶体的自旋哈密顿参量^[64]

	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel}(\times 10^{-4}\text{ cm}^{-1})$	$A_{\perp}(\times 10^{-4}\text{ cm}^{-1})$
计算 ^a	1.0969	1.1307	-8.9	-266
计算 ^b	1.5027	1.1714	-6.8	-207
实验	1.503	1.172	~ 0	233 ^c

a 用 PTM 计算; b 用 CDM- II 计算; c 绝对值。

对 F 态离子, 由于晶场项的立方部分出现在零级哈密顿 H_0 , 晶场项的低对称部分和旋-轨相互作用出现在微扰项 H' , 因此只要立方场参量 D_q 较大, 低对称畸变及低对称晶场参量和旋-轨耦合参量较小, 用微扰方法计算的自旋哈密顿参量就比较接近用 CDM 算的结果。例如, 对 d^8 离子 Ni^{2+} 在三角对称, Rudowicz 等^[6]通过用 PTM 和 CDM 的数值计算发现, 当旋-轨耦合参量不太大, 如 $\zeta \approx 600\text{ cm}^{-1}$ 时, 用两者算的 g 因子 (g_{\parallel} 和 g_{\perp}) 差别不太大, 表明 g 因子主要与低激发态的贡献有关。但对零场分裂 D , 只有在 $D_q > 800\text{ cm}^{-1}$, $-1\,000\text{ cm}^{-1} < \nu' < 1\,000\text{ cm}^{-1}$, $-3\,000\text{ cm}^{-1} < \nu < 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 时, 用两种方法计算的 D 值才较接近, 用 PTM 方法才能给出合理的计算结果。我们也研究了用两种方法计算的零场分裂 D 的比值 D_{PTM}/D_{CDM} 随旋-轨耦合参量 ζ 的变化^[56], 其结果见图 4.5。从图 4.5 中可以看出, 比值 D_{PTM}/D_{CDM} 随旋-轨耦合参量的增加而增加。当旋-轨耦合参量 ζ 较大时, 即使 D_q 较大, 三角场参量 ν 和 ν' 非常小, 用两种方法计算的零场分裂也很不一致。这时, PTM 方法就不适用。对 d^3 离子在三角的八面体晶体, 文献^[65]也比较了 PTM 和 CDM 方法计算的自旋哈密顿参量 g_{\parallel} , g_{\perp} 和 D , 也发现对大的 D_q ($>900\text{ cm}^{-1}$) 及小的三角畸变时, 两种方法计算的自旋哈密顿参量很接近。

同样的结论也适用于 F 态离子在其他对称。因此，在满足微扰论条件 ($H_0 \gg H'$) 的情况下，PTM 方法仍可获得合理的自旋哈密顿参量的计算结果。

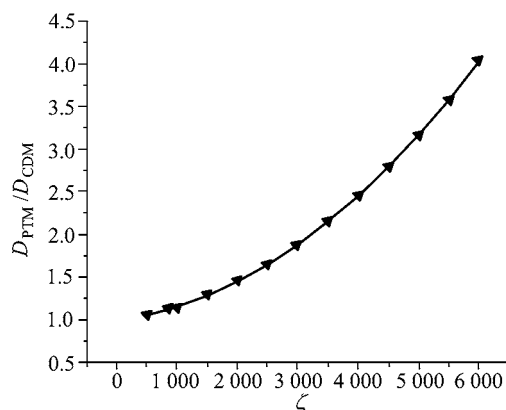


图 4.5 两种方法计算的 d^8 离子在少三角对称中的零场分裂 D 的比值 $D_{\text{PTM}}/D_{\text{CDM}}$ 与旋-轨耦合参量 ζ 的关系^[56]。(计算中, $\nu \approx -26.6$, $\nu' \approx 27.6$, $B \approx 220.2$, $C \approx 1227.7$, $Dq \approx 900$, 所有值的单位均为 cm^{-1})

4.7 完全对角化能量矩阵方法的进展

和微扰理论方法一样,近年来 CDM 方法也有一些进展,主要表现在:① 考虑更多的相互作用;② 考虑配体旋-轨耦合参量通过共价效应的贡献,即建立在双旋-轨参量模型上的 CDM。下面分别介绍这两方面的进展。

4.7.1 自旋哈密顿参量的自旋与自旋 (spin-spin SS) 磁相互作用及一个电子自旋与其他电子轨道 (spin-other-orbit, SOO) 之间的相互作用机制^[66, 67]

在传统的完全对角化能量矩阵方法中,上述 SS 和 SOO 相互作用是被忽略了的,但对更精确的计算,它们也应被考虑。这样,系统的总哈密顿量应写为:

$$H = H_{\text{coul}} + H_{CF} + H_{SO} + H_{SS}(M_0, M_2) + H_{\text{SOO}}(M_0, M_2) \quad (4.108)$$

其中, H_{SS} 和 H_{SOO} 中的 M_0 和 M_2 为耦合参量。它与 Marrin 参量 M^k ($k=0, 2$) 的关系为:

$$M_0 = M^0 / 7, \quad M_2 = M^2 / 49 \quad (4.109)$$

而 M^k 可由 d^N 离子径向波函数计算,

$$M^k = \frac{1}{4} \alpha^2 \iint_{r_i > r_j} R_{nl}^2(r_i) R_{nl}^2(r_j) \frac{r_i^k}{r_j^{k+3}} dr_i dr_j \quad (4.110)$$

哈密顿量 H_{SS} 及 H_{SOO} 可写为:

$$H_{SS} = \frac{1}{2} \alpha^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{3 \left(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij} \right) \left(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij} \right)}{r_{ij}^2} \right] \quad (4.111)$$

$$H_{SOO} = \frac{1}{2} \alpha^2 \sum_{i \neq j} \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \vec{P}_i \right) \cdot \left(\vec{S}_i + 2 \vec{S}_j \right) \quad (4.112)$$

H_{SS} 的矩阵元可用 3j 符号表示为:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha L S M_L M_S | H_{SS} | \alpha' L' S' M'_L M'_S \rangle \\ &= (-1)^{L-M_L+S-M_S} \langle \alpha L S \| T^{(22)} \| \alpha' L' S' \rangle \times \sum_{q=-2}^{+2} (-1)^q \times \\ & \quad \begin{pmatrix} S & 2 & S' \\ -M_S & q & M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & 2 & L' \\ -M_L & -q & M'_L \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.113)$$

H_{SOO} 可表示成两部分:

$$H_{SOO} = H_{SOO}^I + H_{SOO}^{II} \quad (4.114)$$

上式中的 H_{SOO}^I 的行为与 H_{SO} 类似, 可组合在一起计算, 即将 H_{SO} 矩阵元中的旋-轨耦合参量 ζ 换为 ζ' , 而

$$\zeta' = \zeta - 7(2N-3)M_0 + 42M_2 \quad (4.115)$$

用 3j 符号表示 H_{SOO}^{II} 矩阵元为:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha L S M_L M_S | H_{SOO}^{II} | \alpha' L' S' M'_L M'_S \rangle \\ &= (-1)^{L-M_L+S-M_S} \langle \alpha L S \| T^{(11)} \| \alpha' L' S' \rangle \times \sum_{q=-1}^{q=+1} (-1)^q \times \\ & \quad \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S & q & M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M_L & -q & M'_L \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.116)$$

公式 (4.113) 和 (4.114) 中的约化矩阵元 $\langle \alpha L S \| T^{(22)} \| \alpha' L' S' \rangle$ 和 $\langle \alpha L S \| T^{(11)} \| \alpha' L' S' \rangle$ 可查文献^[68, 69]。

计算表明 SS 和 SOO 机制对 g 因子贡献很小，但零场分裂贡献稍大。例如，对 V^{3+} 在 Al_2O_3 ，SS 和 SOO 机制对 g 因子的贡献小于 1%，对零场分裂 D 的贡献大约 7%^[66]。

4.7.2 基于双旋-轨参量模型的完全对角化能量矩阵方法

对过渡金属离子系统有强的共价性或配体有大的旋-轨耦合参量，配体的旋-轨耦合通过共价性对自旋哈密顿参量的贡献需要考虑。这样，同微扰法 (PTM) 一样，我们应采用建立在双旋-轨参量模型的完全对角化能量矩阵方法 (CDM)。在这种 CDM 中，矩阵元应采用强场基函数建立，其中与两个单电子旋-轨参量 ζ ， ζ' 有关的旋-轨相互作用矩阵元和两个轨道缩减因子 k 和 k' 有关的轨道角动量矩阵元与 d^N 系统的对称性有关。如对 d^N 离子在三角对称的四面体，据三角基函数，这些矩阵元示于表 4.12 和表 4.13^[70]。

表 4.12 单电子旋-轨参量 ζ ， ζ' 有关的旋-轨相互作用矩阵元

	x_0^+	x_0^-	x_+^+	x_+^-	x_-^+	x_-^-	u_+^+	u_+^-	u_-^+	u_-^-
x_0^+	0	0	0	$\zeta/\sqrt{2}$	0	0	0	$-\zeta'$	0	0
x_0^-	0	0	0	0	$\zeta/\sqrt{2}$	0	0	0	$-\zeta'$	0
x_+^+	0	0	$\zeta/2$	0	0	0	$\zeta'/\sqrt{2}$	0	0	ζ'
x_+^-	$\zeta/\sqrt{2}$	0	0	$-\zeta/2$	0	0	0	$-\zeta'/\sqrt{2}$	0	0
x_-^+	0	$\zeta/\sqrt{2}$	0	0	$-\zeta/2$	0	0	0	$-\zeta'/\sqrt{2}$	0
x_-^-	0	0	0	0	0	$\zeta/2$	$-\zeta'$	0	0	$\zeta'/\sqrt{2}$
u_+^+	0	0	$\zeta'/\sqrt{2}$	0	0	$-\zeta'$	0	0	0	0
u_+^-	$-\zeta'$	0	0	$-\zeta'/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0
u_-^+	0	$-\zeta'$	0	0	$-\zeta'/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0
u_-^-	0	0	ζ'	0	0	$\zeta'/\sqrt{2}$	0	0	0	0

表 4.13 轨道缩减因子 k 和 k' 有关的轨道角动量矩阵元

L_x	x_0	x_+	x_-	u_+	u_-	L_z	x_0	x_+	x_-	u_+	u_-
x_0	0	$-k/\sqrt{2}$	$-k/\sqrt{2}$	k'	k'	x_0	0	0	0	0	0
x_+	$-k/\sqrt{2}$	0	0	0	$-k'$	x_+	0	$-k$	0	$-\sqrt{2}k'$	0
x_-	$-k/\sqrt{2}$	0	0	k'	0	x_-	0	0	k	0	$\sqrt{2}k'$
u_+	k'	0	k'	0	0	u_+	0	$-\sqrt{2}k'$	0	0	0
u_-	k'	$-k'$	0	0	0	u_-	0	0	$\sqrt{2}k'$	0	0

利用基于双旋-轨参量模型的 CDM, 可较好地计算 d^N 离子在较强共价性晶体的自旋哈密顿参量。

我们用建立在双旋-轨参量模型的 CDM 和 PTM 计算了两个三角的 Ti^{3+} 中心(中心 1 和 3) 在 $LaMgAl_{11}O_{19}$ (LMA) 晶体^[70]以及四角的 Cu^{2+} 中心在 $C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (GASH) 晶体^[63]的自旋哈密顿参量。计算结果分别示于表 4.14 和表 4.15。从表中可以看出, 对 d^1/d^9 离子系统, 由于激发态数目较少, 建立在双旋-轨参量模型的这两种方法计算的自旋哈密顿参量不仅比较接近, 且都与实验值较好的符合, 因此它们都可用于研究自旋哈密顿参量。

表 4.14 两个三角的 Ti^{3+} 中心 (中心 1 和 3) 在 $LaMgAl_{11}O_{19}$ (LMA) 晶体的 g 因子^[70]

中 心	g_{\parallel}			g_{\perp}		
	计算 ^a	计算 ^b	实验值	计算 ^a	计算 ^b	实验值
3	1.965 1	1.959 7	1.962 3	1.810 9	1.736 5	1.796 2
1	2.000	2.000	1.999	1.956	1.946	1.958

a 用微扰法 (PTM) 计算; b 用对角化完全能量矩阵法 (CDM) 计算。

表 4.15 $C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (GASH): Cu^{2+} 的自旋哈密顿参量^[63]

	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel}(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$A_{\perp}(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$
计算 ^a	2.377	2.076	-149	34
计算 ^b	2.373	2.076	-127	41
实验值	2.373 (5)	2.077 (5)	127 (2) ^c	42 (2) ^c

a 用微扰法 (PTM) 计算; b 用对角化完全能量矩阵法 (CDM) 计算; c 实际为绝对值。

参考文献

- [1] 裘祖文. 电子自旋共振波谱. 北京: 科学出版社, 1980.
- [2] 徐元植. 实用电子磁共振波谱学. 北京: 科学出版社, 2008.
- [3] 马尔富宁. 矿物的谱学, 发光和辐射中心. 蔡秀成等译. 北京: 科学出版社, 1984.
- [4] Abragam A and Bleaney B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, London: Oxford University Press, 1970.
- [5] Pilbrow J R. Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance, London: Clarendon, 1990.
- [6] Rudowicz C, Yeung Y Y, Yang Z Y et al. J. Phys.: Condens. Matter 2002, 14: 5619.
- [7] Zhang D T, He L, Yang Y W et al. J. Lumin. 2009, 129: 1371.

- [8] Fang W, Zheng W C, and He L. *Spectrochim. Acta A*. 2008, 71: 513.
- [9] Zheng W C, Zhou Q, Wu X X. *Z. Naturforsch. A* 2006, 61: 286.
- [10] Macfarlane R M. *J. Chem. Phys.* 1967, 47: 2066.
- [11] Macfarlane R M. *Phys. Rev. B*. 1971, 1: 989.
- [12] Petrosyan A K and Mirzakhanyan A A. *Phys. Status Solidi B*. 1986, 133: 315.
- [13] Sharma R P, Orbach R, Das T P. *Phys. Rev.* 1966, 149: 257.
- [14] Yu W L and Zhao M G. *Phys. Rev. B*. 1988, 37: 9254.
- [15] Pryce M H L. *Phys. Rev.* 1950, 80: 1107.
- [16] Wybourne B G. *J. Chem. Phys.* 1965, 43: 4506.
- [17] Dreyordt W and Silber D. *Phys. Status Solidi B*. 1969, 34: 559.
- [18] Novak P and Veltrusky I. *Phys. Status Solidi B*. 1976, 73: 575.
- [19] Blume M and Orbach R. *Phys. Rev.* 1962, 127: 1587.
- [20] Zhao M G, Xu J A, Bai G R. *Phys. Rev. B*. 1983, 27: 1516.
- [21] Zheng W C, Liu H G, Jia G M et al. *Spectrochim. Acta A*. 2008, 71: 1551.
- [22] Mcpherson G L, Koch R C, Stucky G D. *J. Chem. Phys.* 1974, 60: 1424.
- [23] Du M L and Zhao M G. *Phys. Status Solidi. B*. 1989, 153: 249.
- [24] Chen J J, Du M L, Qin J. *Phys. Status Solidi B*. 1992, 174: K15.
- [25] Du M L and Rudowicz C. *Phys. Rev. B*. 1992, 46: 8974.
- [26] Chen J J, Du M L, Chen K S. *Phys. Status Solidi. B*. 1992, 170: 211.
- [27] Chen J J and Du M L. *Physica B*. 1996, 228: 409.
- [28] Wu S Y and Zheng W C. *Physica B*. 1997, 233: 84.
- [29] Wu S Y and Zheng W C. *J. Phys.: Condens. Matter* 1998, 10: 7545.
- [30] Zheng W C, Zhou Q, Feng W L et al. *Spectrochim. Acta A*. 2007, 66: 1312.
- [31] Wu S Y, Gao X Y, Yan W Z. *Spectrochim. Acta A*. 2004, 60: 2531.
- [32] Zheng W C, Fan Y J, Wu X X. *Z. Naturforsch. A*. 2005, 60: 433.
- [33] Zheng W C and Wu S Y. *Physica B*. 2001, 307: 28.
- [34] Zheng W C, Wu X X, Zhou Q. *Mater. Sci. Engin. B*. 2006, 130: 273.
- [35] Zheng W C and Wu S Y. *J. Phys. Chem. Solids* 1999, 60: 1725.
- [36] Muller K A, Waldkirch T von, Berlinger W et al. *Solid State Commun.* 1971, 9: 1097.
- [37] Lever A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Amsterdam: Elsevier, 1984.
- [38] Aramburu J A and Moreno M. *J. Chem. Phys.* 1985, 83: 6071.
- [39] Aramburu J A and Moreno M. *Solid State Commun.* 1987, 62: 513.
- [40] Zheng W C, Wu S Y, Gong M et al. *Phys. Rev. B*. 2002, 66: 245206.
- [41] Zheng W C, Wu S Y, Tang S et al. *J. Appl. Phys.* 2004, 95: 1945.

- [42] Zheng W C, Wu X X, Zhou Q et al. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 406: 192.
- [43] Zheng W C and Wu X X. *Spectrochim. Acta A.* 2006, 64: 628.
- [44] Zheng W C, Wu X X, Fang W. *J. Phys.: Condens. Matter* 2007, 19: 456214.
- [45] Mei Y, Zheng W C, He L. *Spectrochim. Acta A.* 2009, 72: 515.
- [46] Fang W, Wu X X, Zheng W C. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008, 320: 2784.
- [47] Zheng W C, Mei Y, Yang W Q. *Philoso. Mag.* 2009, 89: 1621.
- [48] Zheng W C, Mei Y, He L. *Philoso. Mag. Lett.* 2009, 89: 573.
- [49] Zheng W C, Yang W Q, Mei Y. *Mol. Phys.* 2009, 107: 2245.
- [50] Zheng W C, Mei Y, He L. *Philoso. Mag.* 2010, 90: 1701.
- [51] Wu X X, Fang W L, Zheng W C. *Phys. Status Solidi B.* 2008, 245: 756.
- [52] Fang W, Wu X X, Zheng W C. *Radiat. Eff. Def. Solids* 2009, 164: 125.
- [53] Fang W, Wu X X, Zheng W C. *Physics B.* 2008, 403: 2000.
- [54] Chakravarty A S. *Introduction to the Magnetic Properties of Solids*, New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [55] Zheng W C, He L, Fang W. *Physica B.* 2008, 403: 4171.
- [56] Feng W L, Wu X X, Zheng W C. *J. Alloys Compd.* 2009, 479: 711.
- [57] Yang Z Y, Rudowicz C, Yeung Y Y. *J. Phys. Chem. Solids* 2003, 64: 887.
- [58] Rudowicz C, Zhou Y Y. *J. Phys. Chem. Solids* 1994, 55: 745.
- [59] Rudowicz C, Du M L, Yeung Y Y et al. *Physica B.* 1993, 191: 323.
- [60] 殷春浩, 张国营, 尹钊. *原子与分子物理学报*, 2003, 20: 243.
- [61] Zhou K W, Xie J K, Ning Y M et al. *Phys. Rev. B.* 1991, 44: 7499.
- [62] Die, D, Kuang X Y, Wang H et al. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 418: 71.
- [63] Feng W L, Yang W Q, Zheng W C. *Physica B.* 2010, 405: 2018.
- [64] He L and Zheng W C. *J. Alloys Compd.* 2009, 477: 1.
- [65] Yu W L, Zhang X M, Yang L X. *Phys. Rev. B.* 1994, 50: 6756.
- [66] Yang Z Y, Hao Y, Rudowicz C et al. *J. Phys.: Condens. Matter* 2004, 16: 3481.
- [67] 杨子元, 魏群. *化学物理学报*, 2004, 17: 401.
- [68] Horie H. *Prog. Theor. Phys.* 1953, 10: 296.
- [69] Trees R E. *Phys. Rev.* 1953, 10: 29.
- [70] Zheng W C and Fang W. *J. Appl. Phys.* 2007, 101: 113908.