

稀土和过渡离子 自旋哈密顿参量的微扰理论

XITU HE GUODU LIZI
ZIXUAN HAMIDUN CANLIANG DE WEIRAO LILUN

董会宁 邬劭轶 著



江南大学出版社

■ 作出版基金资助

稀土和过渡离子自旋哈密顿 参量的微扰理论

董会宁 邬劭轶 // 著

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

内容简介

本书在前人工作基础上简要介绍了电子顺磁共振的基本原理、概念、理论描述以及自旋哈密顿理论,叙述了量子力学中微扰理论和方法。针对具有最低 Kramers 双重态的稀土离子和立方下具有轨道单重基态的过渡离子等体系,建立了不同对称下自旋哈密顿参量的微扰公式,并应用于含这些杂质离子的相关功能材料,而涉及这些应用的工作大多引自作者近年发表的相关学术论文。全书共分为 11 章。第 1 章介绍晶体场理论和电子顺磁共振的基本理论。第 2 章介绍稀土离子光谱和自旋哈密顿理论。第 3~7 章介绍稀土离子微扰公式及其应用。第 8~11 章介绍过渡离子的高阶微扰理论及其应用。本书可供从事稀土或过渡离子材料研究的科技人员参考,也可供高等院校凝聚态物理、化学、材料科学及相关专业教师与研究生使用。

图书在版编目(CIP)数据

稀土和过渡离子自旋哈密顿参量的微扰理论 / 董会宁, 郭劭铁著. —成都: 西南交通大学出版社, 2018.9
ISBN 978-7-5643-6417-5

I. ①稀… II. ①董… ②郭… III. ①自旋哈密顿参量—研究 IV. ①O482.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 211026 号

稀土和过渡离子自旋哈密顿参量的微扰理论

董会宁 郭劭铁 / 著

责任编辑 / 牛 君

封面设计 / 何东琳设计工作室

西南交通大学出版社出版发行

(四川省成都市二环路北一段 111 号西南交通大学创新大厦 21 楼 610031)

发行部电话: 028-87600564 028-87600533

网址: <http://www.xnjdcbs.com>

印刷: 成都蓉军广告印务有限责任公司

成品尺寸 185 mm × 260 mm

印张 11.5 字数 287 千

版次 2018 年 9 月第 1 版

印次 2018 年 9 月第 1 次

书号 ISBN 978-7-5643-6417-5

定价 58.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562



前 言

过渡和稀土元素是元素周期表中很特殊的族群，分别对应未满的 3d 和 4f 壳层，具有丰富的电子能级并表现出独特的光学跃迁，而其未配对电子呈现的顺磁性也使它们成为基于电子顺磁共振技术的材料结构分析探针。因此，过渡和稀土离子是很多功能材料（如光学晶体、磁性材料、高温超导材料和生物蛋白质等）中的激活离子，其电子能级和局部结构性质与材料的性能密切相关，被誉为新材料的宝库。电子顺磁共振谱具有灵敏度和可靠性高、分析简便的优点，其实验结果常用自旋哈密顿参量描述，包括零场分裂、 g 因子和超精细结构常数等。对这些谱学参量的理论分析通常需要借助剑桥学派建立的自旋哈密顿理论。在自旋哈密顿理论中，一般采用完全对角化和微扰方法进行自旋哈密顿参量的计算，本书主要针对后者进行介绍。微扰方法的特点是微扰哈密顿中各种相互作用贡献的不同阶次可近似用解析式给出，便于分析主要贡献及其变化规律。

本书首先在前人工作基础上简要介绍了电子顺磁共振的基本原理和自旋哈密顿理论的基本知识，以及微扰理论的基本步骤和方法。其次，针对具有最低 Kramers 双重态的稀土离子（包括 $4f^1$ 、 $4f^3$ 、 $4f^5$ 、 $4f^9$ 、 $4f^{11}$ 、 $4f^{13}$ 等）体系，采用 Abragam 等基于基态 $^{2S+1}L_J$ 光谱支项的微扰方法建立了三角、四角和斜方对称下各向异性 g 因子和超精细结构常数的微扰公式；针对立方下具有轨道单重基态的过渡离子（包括八面体中的 $3d^3$ 、 $3d^8$ 、 $3d^5$ 和四面体中的 $3d^2$ 、 $3d^7$ 、 $3d^5$ 等）体系，采用 Macfarlane 强场微扰方法建立了立方、三角、四角、斜方或正交对称下零场分裂、 g 因子和超精细结构常数等的微扰公式，并在前人工作基础上考虑了配体（s 和 p）轨道以及旋轨耦合作用的贡献，同时对部分强共价体系（如 II~VIB 族半导体中的 $3d^2$ 、 $3d^7$ 和 $3d^5$ 等）还计入了电荷转移机制的影响。最后，将上述公式应用于含这些杂质离子的相关功能材料，满意地解释了相关材料中过渡和稀土离子电子顺磁共振实验结果，并获得了上述杂质的局部结构信息。这些具体实例大多引自作者近年发表的相关学术论文以及课题组研究生的学位论文，涉及光学晶体、稀有矿物、高温超导材料以及稀磁半导体等材料。

本书与已有的专著相比，具有如下特点：首先是系统性。本书同时包含主要的过渡和稀土离子体系，涉及立方、轴对称（三角和四角）以及斜方（或正交）等各种不同对称性，并对零场分裂、 g 因子、超精细结构常数和超超精细结构参量等各种自旋哈密顿参量进行了分析，

目 录

1	晶体场理论和电子顺磁共振的基本理论	1
1.1	晶体场理论	1
1.2	电子顺磁共振基本理论	10
1.3	自旋哈密顿理论	15
2	稀土离子光谱和自旋哈密顿理论	19
2.1	稀土材料研究的意义	19
2.2	稀土离子光谱特点	21
2.3	稀土离子的光谱理论	24
2.4	稀土离子的自旋哈密顿理论	28
3	$4f^1$ 或 $4f^{13}$ 离子的自旋哈密顿参量的微扰公式及其应用	31
3.1	轴对称晶场中 $4f^1$ 或 $4f^{13}$ 离子的自旋哈密顿参量微扰公式	31
3.2	应 用	33
4	$4f^3$ 离子的自旋哈密顿参量微扰公式及其应用	48
4.1	三角和四角场中 $4f^3$ 离子的 EPR 参量微扰公式	48
4.2	应 用	50
5	$4f^5$ 离子的自旋哈密顿参量微扰公式及其应用	54
5.1	轴对称晶场中 $4f^5$ 离子的自旋哈密顿参量微扰公式	54
5.2	应 用	57
6	$4f^9$ 离子的自旋哈密顿参量微扰公式及其应用	61
6.1	轴对称 (三角和四角) 场中 $4f^9$ 离子的自旋哈密顿参量微扰公式	61
6.2	应 用	64
7	$4f^{11}$ 离子的自旋哈密顿参量微扰公式及其应用	75
7.1	轴对称 (三角和四角) 场中 $4f^{11}$ 离子的自旋哈密顿参量微扰公式	75
7.2	应 用	77

8 过渡离子的高阶微扰理论..... 87

8.1 过渡离子自旋哈密顿参量的基本特点 87

8.2 Macfarlane 强场微扰方法简介..... 88

9 八面体中的 $3d^3$ 和四面体中的 $3d^7$ 离子自旋哈密顿参量的微扰公式 92

9.1 八面体中的 $3d^3$ 离子 92

9.2 四面体中的 $3d^7$ 离子 111

10 八面体中的 $3d^8$ 离子和四面体中的 $3d^2$ 离子自旋哈密顿参量的微扰公式123

10.1 八面体中的 $3d^8$ 离子 123

10.2 四面体中的 $3d^2$ 离子 132

11 八面体和四面体中的 $3d^5$ 离子自旋哈密顿参量的微扰公式141

11.1 八面体中的 $3d^5$ 离子 141

11.2 四面体中的 $3d^5$ 离子 155

参考文献167

1 晶体场理论和电子顺磁共振的基本理论

1.1 晶体场理论

1.1.1 晶体场理论的发展

晶体场理论是研究掺过渡金属离子、稀土金属离子、铜族离子的晶体及络合物光、热、磁学性质的有效方法，作为一门重要的边缘学科，它在物理、化学、固体波谱学，材料学，矿物学等诸多领域有着广泛的应用。

1923—1935 年 Bethe 和 Becquerel 将群论和量子力学的结果应用于纯静电理论，他们把中心离子看成是有结构的，并且考虑到引入晶体场后，中心离子周围的配体所产生的电场对中心离子外层电子结构的作用，并假设金属离子与配体之间无电荷转移，从而发展出晶体场理论^[1-3]。

Kramers 提出并证明了“Kramers 简并”的概念，即在任意电场但不存在外磁场时，奇数电子体系的所有态仍应具有偶数简并度，也就是说，用任何形式的电场作用都不能消除奇数电子体系的偶数简并度^[4]。例如对 $4f^1(\text{Ce}^{3+})$ 电子组态，不管环境对称性多低，其能级至少保持二重简并度，即 Kramers 双重态。对镧系离子，具有 Kramers 双重态的稀土 RE^{3+} 包括 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 等。“Kramers 简并”的概念与 Bethe 的“双群”概念是密切相关的。

1932 年，Van Vleck 将晶体场理论应用于解释铁族络合物的顺磁性性质，其中考虑了晶场引起的轨道角动量淬灭。Jordah 和 Schlapp 等分别对外磁场中络离子的能级精细结构做了进一步的研究。Gorter 论证了规则四面体晶体场下络离子能级分裂与八面体相同，但次序相反。1937 年，Van Vleck 提出了无机络合物吸收带跃迁强度的方法，次年又用 Jahn-Teller 原理研究了 MX_6 型八面体分子的畸变。

这段时期的物理模型是点电荷模型，常被称为晶体场理论。到了 20 世纪五六十年代，由于光谱技术、核磁共振技术以及激光技术等迅速发展，大量的实验数据促使人们重新关注配位场理论的应用。1952 年之后晶体场理论便被应用于过渡金属化学的许多方面，曾用它解释和预测过渡金属化合物的晶体化学、动力学与反应机理、磁学与光谱学性质以及热力学数据。1959 年，晶体场理论在地质上得到了应用，Williams 用它成功地解释了 Skaergaard 侵入体中岩浆分异结晶时过渡金属离子的相对富集问题。之后晶体场理论便被大量应用于地球化学和矿物学问题的研究中^[5]。

与此同时，在理论方面，采用了自由离子理论，逐步建立了 Racah 的不可约张量方法和 Slater 方法，强烈地影响着物质结构理论的各个方面，使晶场理论发展到一个新的阶段^[6-7]。Tanabe 和 Sugano 应用了 Racah 的方法建立了 $3d^n$ 组态的强场耦合方案计算方法；Griffith 和

Sugano 的了系统的总结,使理论计算进一步标准化。另一方面,对于弱场耦合方案,则是将矩阵元还原为以自由离子矩阵元为基础进行计算。随着群分解链关系进一步明确,建立了强场和弱场耦合方案下各种群分解链关系以及对应的耦合系数,同时在晶体场理论计算标准化方面也因 V 系数和 W 系数的系统和全面的处理而得到很大发展。这些工作使晶体场理论在实验和理论上得到了发展和完善^[8-10]。

70 年代以后,随着从头算法 (*ab initio*) 的发展,人们试图用它来取代晶体场理论,但很不成功,目前流行的方法是晶体场近似与分子轨道近似相结合,这种修正的晶体场理论又称作配位场理论^[11]。

1.1.2 晶体场理论的基本假设

晶体场理论模型把络合物中心的中心金属离子与配体的相互作用近似看作类似离子晶体中正负离子的静电作用,而中心金属离子未满 d 或 f 轨道受到配体负电荷静电场的微扰作用,使原来简并的 d 或 f 轨道发生的能级分裂,按微扰理论可计算其分裂能的大小。作为近似,可将配体视为按一定对称性排布的点电荷,并与中心金属离子未满 d 或 f 轨道电子云产生排斥作用。这样, d 或 f 轨道的电子是在核和其他电子产生的平均中心势场以及配体产生的静电势场中运动^[12-13]。晶体场理论能成功地解释配位化合物的结构、光谱、稳定性及磁性等一系列性质。但该理论只按静电作用进行处理,相当于只考虑了离子键作用而忽略了中心金属离子与配体之间的轨道混合即共价性的影响。传统的晶体场理论仅考虑了中心过渡离子的旋轨耦合作用的贡献,忽视了其他(如配体的)旋轨耦合作用的贡献。

晶体场理论将络合物体系分成两个部分:以 d 电子为例,未填满壳层的 d 电子作为量子体系处理;非基本部分是金属离子的配位体,作为经典电荷体系处理,它们产生静电场,作用在金属离子的 d 电子上,这就是晶体场近似。这样体系的 Hamilton 算符表示为:

$$\hat{H} = \hat{H}_0(\text{自由离子}) + \hat{V}_{\text{cf}}(\text{晶体场势能}) \tag{1-1}$$

它的能量本正方程为:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{cf}})\psi = E\psi \tag{1-2}$$

其中, $\hat{V}_{\text{cf}}$ 为配位体的中心金属离子的 d 电子所处的静电势能,是单电子算符之和,称为晶体场势能算符。络合物的中心过渡金属离子处在周围配体的晶体场中,对于不同对称性的晶体场, V_{cf} 有不同的形式,从而影响自由能级的不同分裂,造成简并的解除。由于配位体的排列具有一定的对称性,所以晶体场 V_{cf} 对晶体对称群 G 中所有对称操作元 A 是不变量,即

$$AV_{\text{cf}}A^{-1} = V_{\text{cf}} \quad (A \in G) \tag{1-3}$$

需要指出的是,后来出现的配位场理论是对晶体场理论的继承和发展,借用了分子轨道理论的观点来处理中心金属离子与配体的成键作用。在配体电场的作用下,中心离子和配体的轨道将按晶体电场对称性构成满足对称性匹配条件的分子轨道。该理论既保留了晶体场理论突出主要矛盾的优点,又避免了纯粹分子轨道理论的冗长计算。配位场理论允许考虑配位体的电子结构,旋轨耦合作用,以及配体与中心离子的共价作用。它是在晶体场的假设和处

理方法基本不变的情况下,通过调整一些与金属离子中电子相互作用有关的参数,如 Racah 参数 B 、 C 和旋轨耦合常数 ζ 等,即用配合物中的参数值代替自由离子的相应数值,以弥补传统晶体场理论带来的偏差。其适用于共价性较强的晶体或配体的旋—轨耦合系数较大的络合物。简单来说,配位场近似为:配体除作为电荷体系产生晶场势能外,它们还是一个量子体系,因而在做微扰计算时,金属离子的价电子轨道应为 LCAO-MO 轨道^[14],即

$$|\varphi\rangle = N(|\varphi_M + \lambda|\varphi_L) \quad (1-4)$$

其中, $|\varphi_M$ 为纯金属离子的价电子轨道, $|\varphi_L$ 为配位体的成键轨道, N 为归一化常数, λ 为混合系数或称共价系数。由此可见,配位场近似为晶体场近似和分子轨道近似的混合,不是一种彻底的分子轨道近似。

分子轨道近似中,把中心金属离子和配位体同样看成量子体系,按量子力学的多体问题处理,所用轨道为 LCAO-MO 轨道。这是一种从头计算方法,令人遗憾的是,目前还未与实验相符合的定量结果^[12]。

1.1.3 耦合图像

nI^N 电子组态离子在中心场近似基础上,其体系的哈密顿量可写为:

$$\hat{H} = \hat{H}_f + \hat{H}_{\text{Coul}} + \hat{H}_{\text{so}} + \hat{H}_{\text{CF}} + \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{EN}} \quad (1-5)$$

其中, $\hat{H}_f = \sum [-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m + U(r_i)]$, $\hat{H}_{\text{Coul}} = \sum e^2 / r_{ij}$, $\hat{H}_{\text{so}} = \sum \zeta_d(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$, 三项分别代表自由离子中电子的动能和势能之和、电子间的库仑排斥能以及旋轨耦合相互作用能。 $\hat{H}_{\text{CF}} = \sum_{l,m} A_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 为晶场相互作用, $\hat{H}_Z = \mu_B (\hat{L} + g_e \hat{S}) \cdot \hat{H}$ 为外磁场下的 Zeeman 项, $\hat{H}_{\text{EN}} = -g_e g_N \hat{N}$ 为电子-核间超精细相互作用。对微扰起决定作用的是 $\sum e^2 / r_{ij}$ 、 H_{CF} 、 $\sum \zeta_d(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$ 三项,根据它们对体系中能量贡献的相对大小,分步进行微扰处理,将产生弱场、中间场和强场三种耦合图像^[7,11]。

(1) 弱场耦合图像

当 $(\sum e^2 / r_{ij} > \sum \zeta_d(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i) > H_{\text{CF}}$ 时,可将零级近似哈密顿选取为 $H_0 = \sum e^2 / r_{ij}$, 选择 $|I^N SLJM_J\rangle$ 为基函数,该耦合方案适用于 $4f^n$ 、 $5f^n$ 稀土络合物。本书将采用该方案来处理晶体中 $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ 、 $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$ 、 $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$ 、 $\text{Dy}^{3+}(4f^9)$ 、 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 等离子的能级。

(2) 中间场耦合图像

当 $(\sum e^2 / r_{ij} > H_{\text{CF}} > \sum \zeta_d(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i)$ 时,可以将零级近似哈密顿选取为 $H_0 = V + \sum e^2 / r_{ij}$, 其中 $V = \sum [-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m + U(r_i)]$, 体系的基函数选为 $|I^N \alpha S L M_s M_L\rangle$ 。该耦合方案适用于 $3d^n$ 过渡金属离子。

(3) 强场耦合图像

当 $(H_{\text{CF}} > \sum e^2 / r_{ij} > \sum \zeta_d(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i)$ 时,可将零级近似哈密顿选取为 $H_0 = V + H_{\text{CF}}$, 取 $|I^N \Gamma \gamma S M_s\rangle$ 为点群不可约基函,与弱场图像的微扰次序相反。该耦合方案适用于第一、二、三过渡族金属离子。

1.1.4 晶场模型

计算晶场参量 B_{kq} 时, 需要知道中心金属离子周围环境离子的电荷分布 $\rho(R, \theta, \varphi)$, 以及金属离子价电子的径向波函数 $R_{3d}(r)$ 或 $R_{4f}(r)$, 因为晶体中所有离子都有相互作用, $\rho(R, \theta, \varphi)$ 很难得到精确值, 因此必须将 $\rho(R, \theta, \varphi)$ 作合理的近似, 从而减少拟合参量的数目。晶场参量的计算主要有点电荷模型、点电荷-偶极子模型和重叠模型^[12]。

1.1.4.1 点电荷-模型

点电荷模型是把杂质中心离子周围的环境近似看作带有一定电量的点电荷。若处于 R_m 处的离子有效电荷为 q_m , 则晶体场参量 B_{kq} 表达式可表示为:

$$B_{kq} = \langle B_{kq}(r) \rangle = A_k^q \langle r^k \rangle = (-1)^{q+1} e \sum_m \frac{q_m}{R_m^{k+1}} C_{-q}^k(\theta_m, \phi_m) \quad (1-6)$$

其中, $\langle r^k \rangle$ 为径向波函数的期望值, 求和遍及所有环境离子。当只考虑与金属离子成键的最近邻配体贡献时, 该模型被称作最近邻点电荷模型。该模型物理图像清晰, 已广泛应用于过渡金属离子的研究中。

1.1.4.2 点电荷-偶极模型

处于晶体场中的杂质离子, 一般说来要受到配体离子的点电荷、电偶极子、电四极子等的作用^[15]。对某些情况, 只考虑点电荷贡献显得不足, 还需计及电偶极子的贡献。设第 m 个离子的电偶极矩为 μ_m , 则点电荷、电偶极子对 A_k^q 的贡献为:

$$B_{kq} = A_k^q \langle r^k \rangle = (-1)^{q+1} e \sum_m \frac{q_m}{R_m^{k+1}} [1 + (1+k) \frac{\mu_m}{R_m}] C_{-q}^k(\theta_m, \phi_m) \langle r^k \rangle \quad (1-7)$$

其中, μ_m 为电偶极矩。

1.1.4.3 重叠模型

重叠模型是一个唯象的模型^[16-17]。其基本假设是: 晶场主要是由中心离子周围近邻的配体所产生, 晶体场参量 B_{kq} 是单个配体的贡献的叠加:

$$B_{kq} = \sum_m B_{kq}(m) \quad (1-8)$$

$$B_{kq}(m) = \bar{A}_k(R_m) (-1)^q C_{-q}^k(\theta_m, \phi_m) S_k^{-1}$$

这里 $S_2=1/2$, $S_3=1/8$, $S_6=1/16$ 。 $\bar{A}_k(R_m) \bar{A}_k(R_m)$ 只与第 m 个配位体与金属离子的距离有关, 通常假定 $\bar{A}_k(R_m)$ 符合指数定律, 即 $\bar{A}_k(R_m) = \bar{A}_k(R_0)(R_0/R_m)^{t_k}$, 其中 t_k 为指数律系数, $\bar{A}_k(R_0)$ 称为内禀参量或本征参量, 它与中心金属离子的性质、配体的性质及中心金属离子与配体之间的距离有关, R_0 是某个参考距离, 通常取为所有 R_m 的平均值。

点电荷模型、点电荷-偶极子模型和重叠模型是目前广泛应用的三种晶场模型, 利用这些模型可以建立起自旋哈密顿参量与晶体结构的定量关系, 因而可以用来研究掺杂晶体的结构, 杂质占位, 缺陷态以及光学和磁学性质。重叠模型和点电荷模型在应用上的区别是, 叠加模

型把 $\bar{A}_k$ 和 t_k 都作为可调的拟合参量处理, 而点电荷模型则只把有效电荷 q 作为拟合参量。因此, 重叠模型的拟合参量数目比点电荷模型多。

应当指出, 对于过渡金属离子, 点电荷模型(或点电荷-偶极模型)和重叠模型在解释 $3d^N$ 离子能级结构方面都是成功的, 尤其是 Newman 等建立的重叠模型, 获得了有关参量的一般规律, 即对以共价结合为主的八面体场中 $3d^N$ 离子, 指数律系数 $t_2 \approx 3$, $t_4 \approx 5$, 本征参量 $\bar{A}_4 = (3/4)Dq$, $\bar{A}_2 = (9 \sim 12)\bar{A}_4$, 从而大大提高了理论的严密性和实用性。但是对较复杂的稀土离子体系, 情况则不那么简单, 通常有 t_2 、 t_4 、 t_6 、 $\bar{A}_2$ 、 $\bar{A}_4$ 、 $\bar{A}_6$ 六个调节参量。考虑到点电荷模型中在处理稀土离子时, 会忽略其他如电荷穿透、四极极化、共价和电荷交换等重要机制, 因而难以对稀土离子晶场参量做出满意解释, 因此对稀土离子晶场参量的处理往往采用重叠模型。

1.1.5 晶场劈裂

1.1.5.1 晶体场势

设金属离子的周围环境的电荷分布为 $\rho(R)$, 则它与金属离子的第 i 个价电子的静电相互作用势为:

$$V(r_i) = - \int \frac{e\rho(R)}{|R-r_i|} d\tau \quad (1-9)$$

其中, r_i 是第 i 个价电子的坐标矢量。对于 nl^N 组态, 总的晶场势为^[18]:

$$V = \sum_{i=1}^N V(r_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_{kq}(r_i) C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) \quad (1-10)$$

式中 Racah 张量算符 $C_q^{(k)}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{k}} Y_{kq}(\theta, \phi)$, 这里 $Y_{kq}(\theta, \phi)$ 为球谐函数, 由于晶场对称性限制, 所要考虑的 B_{kq} 的数目为很少的有限个。如果只在 l^N 壳层的波函数 $|l^N \alpha S L M_s M_L\rangle$ 或 $|l^N \alpha S L J M_J\rangle$ 上考虑, 则晶场矩阵元依赖于 $U^{(k)}$ 的约化矩阵元 $\langle l^N \alpha S L \| U^{(k)} \| l^N \alpha' S' L' \rangle$, 而对 k 的求和范围为 2 到 $2l$ 的偶数。这样, 在一级近似下, 晶场势的形式为

$$V = \sum_k \sum_{q=-k}^k B_{kq} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle U_q^{(k)} \quad (1-11)$$

$k=2, \dots, 2l$ 。对 d^N , 独立的 B_{kq} 最多为 14 个; 对 f^N , 则为 27 个。由于晶体的对称性的限制, 独立的 B_{kq} 的数目将进一步减少, 例如, 在 C_{4v} 对称晶场中, 组态为 $4f^5$ (Sm^{3+}) 的离子独立的 B_{kq} 为 5 个。

1.1.5.2 晶场分裂

1. 不考虑 H_{so} 的情形

当不考虑旋轨耦合相互作用时, 在电子间库仑势 H_{Col} 的作用下 nl^N 组态的能级分裂, 分裂的能级对应于不同的光谱项 $^{2S+1}_\alpha L$ 。当金属离子的外壳层价电子受到晶场 V 的作用时, 这些能

级还将进一步分裂为晶场能级。

在忽略自旋-轨道耦合时, 晶场能级对电子自旋 S 和晶体对称群的不可约表示 Γ 是对角化的, 且与 M_S 和 M_r 无关, 而相应的自旋简并度为 $2S+1$, 晶场简并度为 Γ 的维数。

2. 考虑 H_{s0} 的情形

在弱场图像中, 认为晶体中金属离子价电子的晶场能级 $^{2S+1}\Gamma(L)$ 是自由离子光谱项能级 ^{2S+1}L 在晶场 V 的作用下进一步分裂的结果。当进一步考虑自旋-轨道耦合作用的影响时, 则能级将进一步分裂成对应于不同 J 值的谱项 $^{2S+1}_\alpha L_J$, 这时有以下两种情况发生。

第一种情况: H_{s0} 远小于 V 。

此时 H_{s0} 将引起晶场能级 $^{2S+1}\Gamma$ 进一步分裂, 计算时可把 H_{s0} 作为 V 的微扰。

$^{2S+1}\Gamma$ 的波函数 $|l^N \alpha L \Gamma M_r S M_s\rangle$ 可写成轨道部分 $|l^N \alpha L \Gamma M_r\rangle$ 与自旋部分 $|S M_s\rangle$ 的乘积:

$$|l^N \alpha L \Gamma M_r S M_s\rangle = |l^N \alpha L \Gamma M_r\rangle |S M_s\rangle \quad (1-12)$$

这样, 在基函数 $|l^N \alpha L \Gamma M_r S M_s\rangle$ 上, $^{2S+1}\Gamma$ 在双值点群 G' 下约化为:

$$\Gamma \otimes \sum_i n_i \Gamma^{(i)} \rightarrow \sum_i m_i \Gamma^{(i)} \quad (1-13)$$

因此, 能级 $^{2S+1}\Gamma$ 分裂成 $\sum_i m_i$ 个对应于 $m_i \neq 0$ 的 $\Gamma^{(i)}$ 。对过渡金属离子的处理常常采用这种方式。

第二种情况: H_{s0} 远大于 V 。

此时可方便地认为能级是自由离子的自旋-轨道能级 $^{2S+1}L_J$ 在晶场作用下分裂的结果。为了求出能级分裂, 应把 V 当作为 H_{s0} 的微扰处理。在 H_{s0} 作用下, 光谱项 ^{2S+1}L 分裂成 $^{2S+1}L_J$, 这里 $J=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ 。光谱支项 $^{2S+1}L_J$ 将由 O_3' 群按晶场不可约表示进行约化, 由此可以判断 $^{2S+1}L_J$ 能级的分裂情况^[19]:

$$D^{J(\pm)} \rightarrow \sum_j n_j \Gamma^{(j)} \quad (1-14)$$

稀土离子就属于这种情况, 以下将采用这种方法来探讨晶体场中稀土 Kramers 离子(Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+}) 的能级分裂情况, 及其与最低 Kramers 双重态的自旋哈密顿参量的关系。

1.1.5.3 晶场矩阵元的计算

晶场矩阵元的计算是建立能量矩阵的关键性工作。为了计算考虑自旋-轨道耦合后的分裂能级, 应该把 H_c 、 V 和 H_{s0} 在 H_f 的基函数上的矩阵同时对角化。显然, 对稀土离子, 选取 $|l^N \alpha S L J M_J\rangle$ 为基是很方便的。或者把 $|l^N \alpha S L J M_J\rangle$ 进行适当的线形变换, 使之成为 G' 群的不可约表示的基, 并要求新的基函数是正交归一的。

对晶场矩阵元, 由矩阵正交性定理和 Wigner-Eckart 定理^[10,18], 有:

$$\begin{aligned} & |l^N \alpha S L J \Gamma M_r \Gamma' M'_r| V |l^N \alpha' S' L' J' \Gamma' M'_r\rangle \\ &= \sum_{M_r} \sum_{M'_r} C(\Gamma M_r M_J)^* C(\Gamma M_r M'_J) \langle l^N \alpha S L J M_J | V | l^N \alpha' S' L' J' M'_J \rangle \delta_{\Gamma M_r, \Gamma' M'_r} \end{aligned} \quad (1-15)$$

在同一光谱项 ^{2S+1}L 或 $^{2S+1}L_J$ 中计算晶场矩阵元时, 有一个非常方便的方法, 即等价算符方法。即在同一光谱项 ^{2S+1}L 中, 晶场势 $V = \sum_{kq} B_{kq} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle U_q^{(k)}$ 在 $|l^N \alpha S L M_S M_L\rangle$ 中的矩阵元与算符 $V' = \sum_{kq} B_{kq} \alpha_k (\alpha S L) O_q^{(k)}$ 在 $|L M_L\rangle$ 上的矩阵元相等, V' 称为 V 的等价算符。该方法被广泛地用于稀土离子的能级处理。

1.1.6 晶场哈密顿的表述

由于使用的符号系统不同, 不同的作者在文献中对晶场参量的描述不尽相同, 因而得到晶场哈密顿算符在形式上有很大的差别。为了避免引起歧义, 本书介绍文献中常见的一些表述, 并给出它们之间的关系^[20-21]。

1.1.6.1 晶场哈密顿的一般表示

一般地, 对 nl^N 组态, 由于对称性的限制, 四角对称独立晶场参量对 d 电子有 3 个, 对 f 电子有 5 个。四角对称 (C_{4v} , D_{4h} , D_4 , D_{2d} 等) 中的晶场哈密顿可写为^[18,19]:

$$\hat{H}_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4 (C_4^4 + C_{-4}^4) + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_4^6 + C_{-4}^6) \quad (1-16)$$

三角对称独立晶场参量对 d 电子有 3 个, 对 f 电子有 6 个。三角对称 (C_{3v} , D_{3d} 等) 中的晶场哈密顿可写为

$$\hat{H}_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_3^4 - C_{-3}^4) + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_3^6 - C_{-3}^6) + B_6^6 (C_6^6 + C_{-6}^6) \quad (1-17)$$

斜方对称 (D_2 , D_{2h} , C_{2v} 等) 独立晶场参量对 d 电子有 5 个, 对 f 电子有 9 个。斜方对称中的晶场哈密顿可写为

$$\begin{aligned} \hat{H}_{CF} = & B_0^2 C_0^2 + B_2^2 (C_2^2 + C_{-2}^2) + B_0^4 C_0^4 + B_2^4 (C_2^4 + C_{-2}^4) + B_4^4 (C_4^4 + C_{-4}^4) + \\ & B_0^6 C_0^6 + B_2^6 (C_2^6 + C_{-2}^6) + B_4^6 (C_4^6 + C_{-4}^6) + B_6^6 (C_6^6 + C_{-6}^6) \end{aligned} \quad (1-18)$$

这里, B_q^k 与前述 B_{kq} 等价, C_q^k 为 Racah 球张量算符。三角对称与四角对称常常又统称为轴对称。

1.1.6.2 晶场哈密顿的等价算符表示

如果只考虑同一谱项 $^{2S+1}L_J$ 内的晶场矩阵元而忽略不同谱项的晶场矩阵元, 在同一光谱项 ^{2S+1}L 或光谱支项 $^{2S+1}L_J$ 内计算晶场矩阵元时, 可使用等价算符方法。根据等价算符与轨道角动量 L 的对应关系, 将 k 阶球谐函数 $C^{(k)}$ 中的 $\frac{x}{r}$, $\frac{y}{r}$, $\frac{z}{r}$ 分别换成 L_x , L_y , L_z , 同时将 $L_i L_j$ 用 $\frac{1}{2}(L_i L_j + L_j L_i)$ ($i=z, j=\pm$) 来代替, 即可得到 k 阶角动量不可约张量算符。根据 Wigner-Eckart 定理有

$$\langle L M_L | O_q^{(k)} | L M_L' \rangle = (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L \\ -M_L & q & M_L' \end{pmatrix} \langle L \| O^{(k)} \| L \rangle \quad (1-19)$$

对同一光谱项 ^{2S+1}L 中晶体场势 V 的矩阵元可表示为:

$$\begin{aligned}
 & \langle l^N \alpha S L M_S M_L | V | l^N \alpha S L M_S M'_L \rangle \\
 &= \langle l^N \alpha S L M_S M_L | \sum_{ikq} B_{kq}(r_i) C^{(k)}(\theta_i, \phi_i) | l^N \alpha S L M_S M'_L \rangle \\
 &= \sum_{kq} B_{kq} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L \\ -M_L & q & M'_L \end{pmatrix} \langle l^N \alpha S \| U^{(k)} \| l^N \alpha S \rangle \\
 &= \sum_{kq} B_{kq} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L \\ -M_L & q & M'_L \end{pmatrix} \times \frac{\langle l^N \alpha S \| U^{(k)} \| l^N \alpha S \rangle}{\langle L \| O^{(k)} \| L \rangle} \langle L \| O^{(k)} \| L \rangle \\
 &= \sum_{kq} B_{kq} \langle L M_L | O_q^{(k)} | L M'_L \rangle \alpha_k(\alpha S L) \\
 &= \langle L M_L | \sum_{kq} B_{kq} O_q^{(k)} \alpha_k(\alpha S L) | L M'_L \rangle
 \end{aligned} \tag{1-20}$$

由此可见, 在同一光谱项 ^{2S+1}L 中晶体场势 $V = \sum_{kq} B_{kq} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle U_q^{(k)}$ 在 $|l^N \alpha S L M_S M_L\rangle$ 中的矩阵元与算符 $V' = \sum_{kq} B_{kq} \alpha_k(\alpha S L) O_q^{(k)}$ 在 $|L M_L\rangle$ 上的矩阵元相等。因此算符 V' 称为 V 的等价算符, 这种计算晶场矩阵元的方法叫作等价算符方法。等价算符方法常用于稀土离子, 对 f^N 组态, 由于 $H_{\text{col}} \gg H_{\text{so}} \gg V_{\text{CF}}$, 因而可以近似只考虑同一谱项 $^{2S+1}L_J$ 内的晶场矩阵元而忽略不同谱项的晶场矩阵元。类似于 ^{2S+1}L 的讨论, 上述方法也可用于具有相同 J 值的 $^{2S+1}L_J$ 态中, 即

$$\langle l^N \alpha S L J M_J | V | l^N \alpha S L J M'_J \rangle = \langle J M_J | V | J M'_J \rangle \tag{1-21}$$

其中

$$V' = \sum_{kq} B_{kq} \alpha_k(\alpha S L J) O_q^{(k)} \tag{1-22}$$

这里

$$\begin{aligned}
 \alpha_k(\alpha S L J) &= \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle \frac{\langle l^N \alpha S L J \| U^{(k)} \| l^N \alpha S L J \rangle}{\langle J \| O^{(k)} \| J \rangle} \langle l^N \alpha S L J \| U^{(k)} \| l^N \alpha S L J \rangle \\
 &= (-1)^{S+L+J+k} \begin{Bmatrix} J & k & J \\ L & S & L \end{Bmatrix} [J] \langle l^N \alpha S L \| U^{(k)} \| l^N \alpha S L \rangle \\
 \langle J \| O^{(k)} \| J \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{2J+k+1}{(2J-k)!} \right\}^{1/2}
 \end{aligned} \tag{1-23}$$

$4f^N$ 离子 $^{2S+1}L_J$ 基态的 α_k 值可查相关表格。而 $O_q^{(k)}$ 的矩阵元 $\langle J M_J | O_q^{(k)} | J M'_J \rangle$ 前人已经算出并列表。

用等价算符形式表示的晶体场哈密顿可写成:

$$\hat{H}_{\text{CF}} = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q \tag{1-24}$$

对四角对称, 有

$$\hat{H}_{\text{CF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^4 O_6^4 \tag{1-25}$$

对三角对称, 有

$$\hat{H}_{\text{CF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6 \quad (1-26)$$

斜方对称中的晶场哈密顿可写为

$$\hat{H}_{\text{CF}} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6 \quad (1-27)$$

1.1.6.3 晶场哈密顿的其他表示

近年的文献中, 为了分别突出晶场的立方部分和轴对称部分的贡献, 常将轴对称晶场哈密顿按以下形式给出。

对四角对称, 有

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{CF}} = & B_A^2 C_0^2 + B_A^4 [C_0^4 - \sqrt{7/10}(C_4^4 + C_{-4}^4)] + B_A^6 [C_0^6 + \sqrt{1/14}(C_4^6 + C_{-4}^6)] \\ & + B_C^4 [C_0^4 + \sqrt{5/14}(C_4^4 + C_{-4}^4)] + B_C^6 [C_0^6 - \sqrt{7/2}(C_4^6 + C_{-4}^6)] \end{aligned} \quad (1-28)$$

其中, 立方晶场哈密顿的贡献为

$$\hat{H}_{\text{Oh}} = B_C^4 [C_0^4 + \sqrt{5/14}(C_4^4 + C_{-4}^4)] + B_C^6 [C_0^6 + \sqrt{7/2}(C_4^6 + C_{-4}^6)] \quad (1-29)$$

对三角对称, 有

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{CF}} = & B_A^2 C_0^2 + B_A^4 [C_0^4 - \sqrt{7/10}/2(C_3^4 - C_{-3}^4)] \\ & + B_A^6 [\sqrt{11/42}(C_3^6 - C_{-3}^6) + \sqrt{5/12}(C_6^6 - C_{-6}^6)] \\ & + B_A^6 [C_0^6 + (4/7)\sqrt{10/21}(C_3^6 - C_{-3}^6) - (4/7)\sqrt{11/21}(C_6^6 - C_{-6}^6)] \\ & + B_C^4 [C_0^4 + \sqrt{10/7}(C_3^4 - C_{-3}^4)] \\ & + B_C^6 [C_0^6 - \sqrt{35/96}(C_3^6 - C_{-3}^6) + (1/8)\sqrt{77/3}(C_6^6 + C_{-6}^6)] \end{aligned} \quad (1-30)$$

其中, 立方晶场哈密顿的贡献为

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Oh}} = & B_C^4 [C_0^4 + \sqrt{10/7}(C_3^4 - C_{-3}^4)] \\ & + B_C^6 [C_0^6 - \sqrt{35/96}(C_3^6 - C_{-3}^6) + (1/8)\sqrt{77/3}(C_6^6 + C_{-6}^6)] \end{aligned} \quad (1-31)$$

其中张量的组合分别是在点群约化链 $\text{SO}_3 \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{D}_4 \rightarrow \text{C}_4$ 和 $\text{SO}_3 \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{D}_3 \rightarrow \text{C}_3$ 下的不变张量。这些哈密顿中的晶场参量可分为两组, 含 $B_C^{(k)}$ 的项代表立方对称哈密顿, 含 $B_A^{(k)}$ 的项代表四角对称和三角对称的非立方部分。它们与前述晶场参量的对应关系如下: 对四角对称有

$$\begin{aligned} B_0^2 &= B_A^2, \quad B_0^4 = B_A^4 + B_C^4, \quad B_0^6 = B_A^6 + B_C^6 \\ B_4^4 &= -\sqrt{7/10} B_A^4 + \sqrt{5/14} B_C^4, \quad B_4^6 = \sqrt{1/14} B_A^6 - \sqrt{7/2} B_C^6 \end{aligned} \quad (1-32)$$

对三角对称有

$$\begin{aligned} B_0^2 &= B_A^2, \quad B_0^4 = B_A^4 + B_C^4, \quad B_0^6 = B_A^6 + B_C^6 \\ B_3^4 &= -\sqrt{7/10}/2 B_A^4 + \sqrt{10/7} B_C^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_3^6 &= \sqrt{11/42} B_{A_6}^6 + (4/7) \sqrt{10/21} B_A^6 - \sqrt{35/96} B_C^6 \\ B_6^6 &= \sqrt{5/21} B_{A_6}^6 - (4/7) \sqrt{11/21} B_A^6 - (1/8) \sqrt{77/3} B_C^6 \end{aligned} \quad (1-33)$$

由此可见，这种表示方法能够较好反映晶场的轴对称畸变，缺点是晶场哈密顿形式较为复杂。

另外对四角晶场哈密顿，文献中还有其他一些表述^[22]，例如：

$$\begin{aligned} \hat{H}_{CF} &= \hat{H}_{axial} + \hat{H}_{octa} \\ \hat{H}_{axial} &= B_{(2)}^0 C_0^2 + B_{(4)}^0 C_0^4 + B_{(6)}^0 C_0^6 \\ \hat{H}_{octa} &= B^4 [C_0^4 + \sqrt{5/14} (C_4^4 + C_{-4}^4)] + B^6 [C_0^6 - \sqrt{7/2} (C_4^6 + C_{-4}^6)] \end{aligned} \quad (1-34)$$

其中， $\hat{H}_{axial}$ 和 $\hat{H}_{octa}$ 分别代表四角畸变和八面体对称部分。上述中的晶场参量与 (1.1.16) 式中参量的关系为：

$$\begin{aligned} B_0^2 &= B_{(2)}^0, \quad B_0^4 = B_{(4)}^0 + B^4, \quad B_0^6 = B_{(6)}^0 + B^6 \\ B_4^4 &= \sqrt{5/14} B^4, \quad B_4^6 = -\sqrt{7/2} B^6 \end{aligned} \quad (1-35)$$

体系哈密顿作用在基函数上便可得到与之对应的体系能量矩阵，其中晶体场算符 H_{CF} 对应的部分称为晶场矩阵。在一级近似下，对角化晶场矩阵即可得顺磁离子在 H_{CF} 作用所产生的能级分裂（即晶场分裂），以及各晶场能级所对应的波函数。

1.2 电子顺磁共振基本理论

1.2.1 电子顺磁共振简介

电子顺磁共振，主要研究外磁场作用下未配对电子自旋能级间的跃迁及其规律，是磁共振波谱学的一个重要分支，在物理、化学、化工、生物、医学等诸多领域有广泛的应用。它从各种体系中提取出顺磁中心电子态和周围的局部结构，以及有关分子运动等方面的动态行为的丰富信息，并具有很高的灵敏度^[23-24]。

通过对 EPR 谱图的分析能获得下列信息：① 待测元素的价态和组态；② 杂质离子周围晶体场的对称性；③ 由自旋哈密顿参量（零场分裂、各向异性 g 因子和超精细结构常数 A 因子等）了解成键情况。电子顺磁共振不仅是凝聚态物理、固体化学、自由基化学、放射化学、高分子化学等基础研究领域的有力工具，而且在超大规模集成电路的质量管理、食品管理、石油勘探、血液和活体组织的临床检验和免疫学等众多的应用研究领域也有着日益广泛的应用。在科研中通过测定顺磁物质的 EPR 数据，将获得与物质结构有关的大量信息。为了探索更多的信息，顺磁体系的谱线经常在不同的温度、频率或微波功率等环境下进行记录。在化学分析和结构分析方面，从研究谱线的超精细结构和 g 值的不对称性可鉴别出未知的过渡金属离子或晶格的缺陷，或判别同一离子的几种价态。在单晶测定中可鉴别出晶格的位置和顺

磁样品的对称性。此外,还可以从 EPR 研究中获得有关分子和晶体中的化学键、半导体中原子的有效质量和顺磁样品浓度的信息。从研究谱线的超精细结构还可以获得核自旋、核磁矩和核四极矩等数据。在动力学方面,例如,对三重态的检测可用来研究快速变动的情况。在实际应用方面也可以用来测量磁场强度(在 2~100 G)、检测杂质和研究辐照损伤等。此外 EPR 技术还在医学等方面有较多的应用。

1945 年 Zavoisky 首次观察到 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的射频吸收线,提出检测 EPR 信号的实验方法。随着应用科学发展的需要,对检测顺磁共振信号的灵敏度和分辨率等提出了越来越高的要求,从而推动电子顺磁共振的理论和实际应用都获得了极大的发展。例如,在发光物理、化学动力学和生物化学等方面都需要观察瞬态的 ESR 谱线,因而提出了快速记录等更高的要求。由于计算机技术的发展,利用电子计算机处理 EPR 数据,不仅可以成数量级地提高 EPR 波谱仪的灵敏度和分辨率,而且还解决了谱线随时间而变化的三维图像问题。值得指出的是,电子顺磁共振波谱法作为检测和分析生物自由基的最有效手段,已被广泛应用于生物医学研究等的许多方面,而随着自由基生物医学研究的深入开展,人们不仅需要了解各种生物活性自由基的性质与产额,并且还希望了解自由基等顺磁性物质在生物体特定组织、器官中或在生物整体中的空间分布,因此 EPR 成像技术已成为是目前世界各国致力发展的重要技术。当前 EPR 成像的主要是在微波波段,EPR 成像系统主要有 2D(平面)、3D(立体)和 4D(立体加波谱)几种形式;时间分辨的 EPR 成像系统主要采用脉冲自旋回波成像^[26-27]。

1.2.2 电子顺磁共振波谱仪

电子顺磁共振波谱仪主要由磁铁系统、微波系统、信号处理系统再加上低温系统等几部分组成^[27-28],如图 1-1 所示。

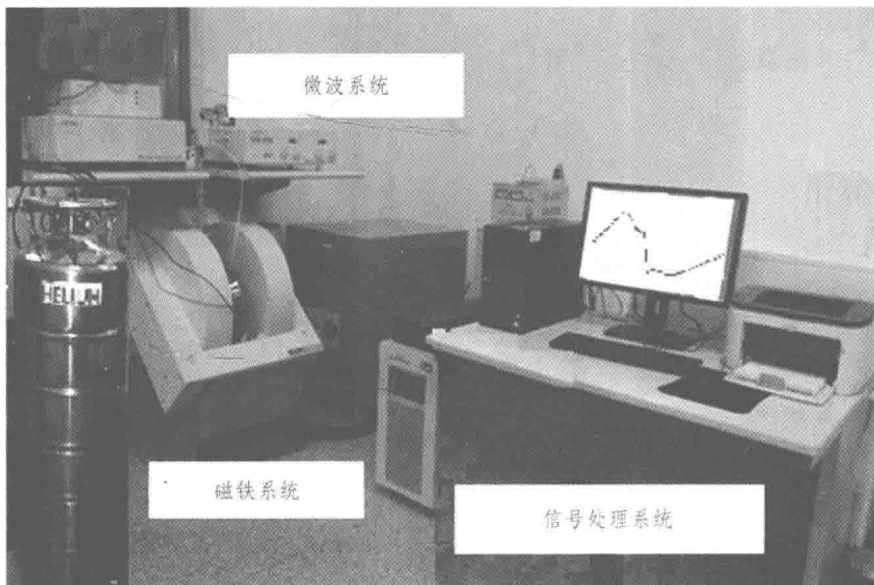


图 1-1 EPR 波谱仪示意图

EPR 谱仪中,采用电磁铁作为磁场源,对其要求是均匀、稳定,见图 1-2。对于比较高档