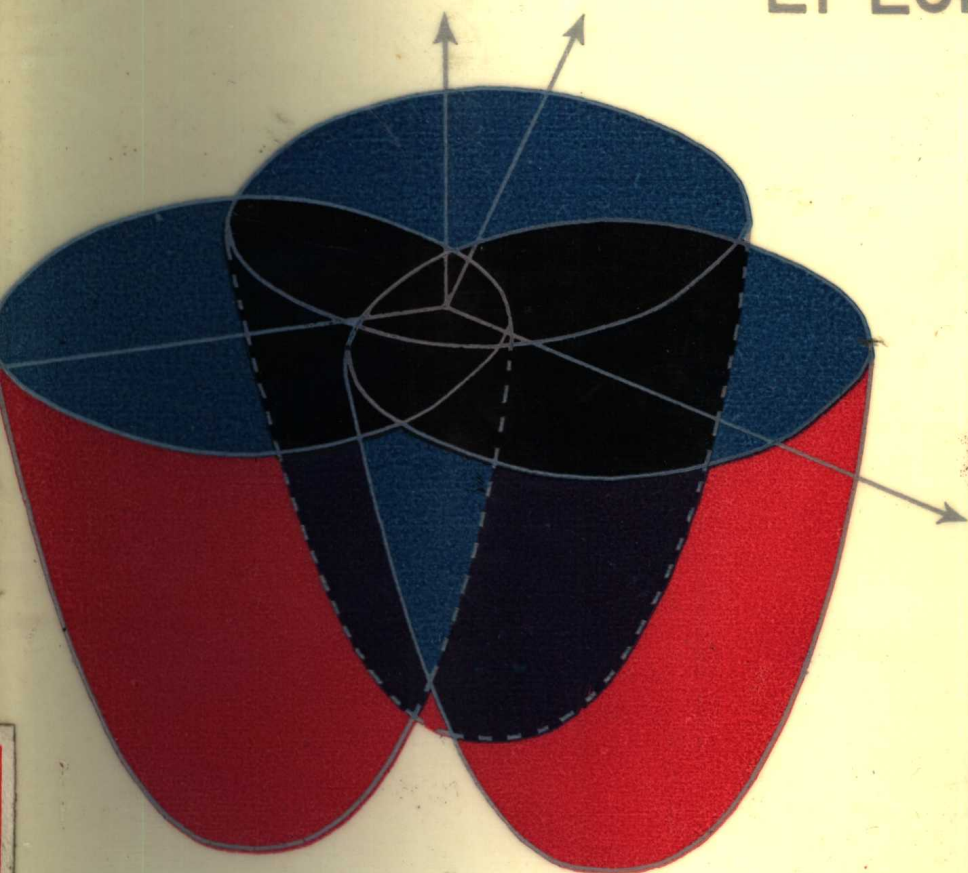


晶体场理论

——不可约张量算符法

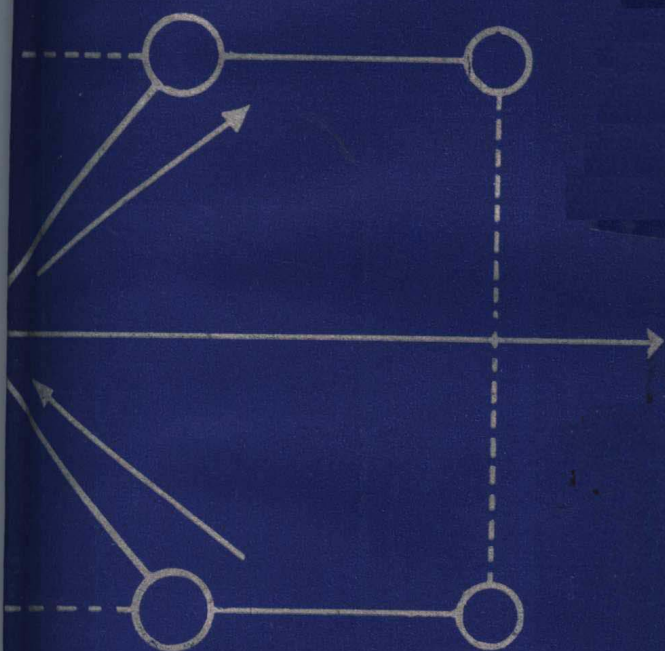
JING TI CHANG
LI LUN



赵敏光 余万伦
四川教育出版社

晶体场理论

——不可约张量算符法



赵敏光 余万伦

四川教育出版社

·一九八八年·成都·

责任编辑：赵璧辉

封面设计：李显陵

版面设计：唐 瑛

晶体场理论  **精装**

四川教育出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

自贡新华印刷厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 印张12.625 插页2 字数310千

1988年4月第一版

1988年4月第一次印刷

印数：1—480册

ISBN7-5408-0286-3/G·252

定价：

5.08

内 容 简 介

晶体场理论是处理含过渡金属离子的激光材料、磁性材料以及金属络合物的重要工具，是凝聚态理论的一个重要分支。本书详细介绍了由Racah建立起来的不可约张量算符方法，并用这个方法处理自由离子（或原子）和晶体中过渡金属离子的电子结构。对电子顺磁共振的微观理论、等价算符理论、求双值点群不可约表示基函数的方法，以及本书作者和国内外其它理论工作者近年来在晶体场理论和电子顺磁共振理论方面的一些主要工作，都作了细致的介绍。本书详细推导了一些重要公式，给出了一些有用的表格和能级图，对从事这方面研究的物理、化学、矿物学、激光学的教师和理论工作者具有参考价值，可作为理化两系的高年级大学生和研究生的教学参考书。

前 言

晶场理论是处理晶体中过渡金属离子的能级和跃迁问题的有效方法，在物理、化学、激光学、顺磁谱学、矿物谱学、分子生物等学科中，有着广泛的应用，已成为一门重要的边缘学科。

1979年至1985年，我先后应邀在中国科学院几个研究所以及几个学术会议上讲述了这个理论，一些听众要求把讲稿修改出版。1984年，我应中国科技大学刘叔仪教授之约，写了《配位场理论》一书，作为他主编的《物理化学丛书》的一卷。1985年，应《多学科学术讲座》主编钱伟长教授之约，我又写了《晶体场和电子顺磁共振理论》，由中国大百科全书出版社出版。第一本书主要适用于化学工作者，重点讲立方对称晶体的处理；第二本书主要适用于物理学工作者，重点讲低对称晶场的处理，并详细介绍了自己的工作。这一本书用Racah不可约张量算符方法，处理晶场和电子顺磁共振问题，并且更详细地介绍了作者近年来的一些工作，包括平均共价性d轨道模型和电子顺磁共振参量的高阶微扰理论。对近年来国外的发展，也作了详细介绍。本书具有较强的系统性。

为了保证本书的科学性，我们利用中国科学院科学基金，在计算机上验算了大量公式和表格。希望本书对理化两系高年级大学生、研究生以及其他教学和科研工作者能有所帮助。

错误之处在所难免，欢迎读者指正。

赵敏光

1986年6月于成都

目 录

| | |
|-----------------------------|----------|
| 第一章 群 论 | 1 |
| § 1 群的定义与性质 | 1 |
| 1.1 群的定义 | 1 |
| 1.2 群的性质 | 4 |
| § 2 有限群的不可约表示 | 6 |
| 2.1 群表示的定义 | 6 |
| 2.2 群表示的基函数和表示矩阵 | 7 |
| 2.3 可约与不可约表示·正交定理 | 9 |
| 2.4 特征标 | 10 |
| § 3 算符的矩阵元的正交性和基函数的正交性 | 13 |
| 3.1 算符的矩阵元的正交性 | 13 |
| 3.2 基函数的正交性 | 14 |
| § 4 Wigner-Eckart定理 | 15 |
| 4.1 直积表示 | 15 |
| 4.2 Clebsch-Gordon系数 | 16 |
| 4.3 Wigner-Eckart定理 | 17 |
| § 5 投影算符 | 18 |
| § 6 O_3 、 O'_3 群及其不可约表示 | 24 |
| 6.1 O_3 群及其不可约表示 | 24 |
| 6.2 O'_3 群及其不可约表示 | 27 |

| | | |
|------------|--------------------------|----|
| § 7 | 双值点群及其不可约表示基函数 | 31 |
| 7.1 | 双值点群的定义与性质 | 31 |
| 7.2 | 双值点群的不可约表示基函数 | 33 |
| § 8 | $3n-j$ 符号 | 38 |
| 8.1 | $3-j$ 符号 | 39 |
| 8.2 | $6-j$ 符号 | 41 |
| 8.3 | $9-j$ 符号 | 43 |
| 练习 | | 45 |
| 参考文献 | | 47 |
| 第二章 | 自由离子波函数 | 49 |
| § 1 | 未满壳层电子波函数 | 49 |
| 1.1 | 哈密顿算符 | 49 |
| 1.2 | H_i 的本征函数 | 50 |
| § 2 | 光谱项 | 52 |
| § 3 | 角动量耦合 | 55 |
| 3.1 | 两个角动量的耦合 | 55 |
| 3.2 | 三个角动量的耦合 | 58 |
| § 4 | 反对称光谱项波函数 | 61 |
| 4.1 | nl^2 组态情况 | 61 |
| 4.2 | nl^N ($N > 2$) 组态的情况 | 61 |
| 练习 | | 66 |
| 参考文献 | | 67 |
| 第三章 | 不可约张量算符 | 68 |
| § 1 | 不可约张量算符 | 68 |
| § 2 | Wigner-Eckart定理 | 70 |
| § 3 | 不可约张量算符的张量积 | 73 |
| § 4 | 不可约张量算符的标量积 | 77 |
| § 5 | 单位不可约张量算符 | 79 |
| § 6 | 不可约双张量算符 | 83 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 练习 | 88 |
| 参考文献 | 89 |
| 第四章 自由离子的电子结构 | 90 |
| § 1 光谱项能级 | 90 |
| 1.1 静电矩阵 | 90 |
| 1.2 静电矩阵元的计算 | 92 |
| 1.3 互补态 | 104 |
| 1.4 Trees修正和Racah修正 | 106 |
| § 2 精细结构 | 108 |
| 2.1 自旋-轨道耦合 | 108 |
| 2.2 精细结构的计算 | 108 |
| 2.3 同一谱项的精细结构 | 111 |
| 2.4 互补态的精细结构 | 113 |
| § 3 双 ζ 参量化d轨道 | 117 |
| 3.1 双 ζ 参量化d轨道形式 | 117 |
| 3.2 一些 $3d^N$ 离子的双 ζ 参量化d轨道 | 120 |
| 练习 | 123 |
| 参考文献 | 124 |
| 第五章 晶体场理论 | 126 |
| § 1 晶体场势 | 126 |
| 1.1 晶体场势的一般形式 | 126 |
| 1.2 对称性对晶场势的限制 | 133 |
| § 2 晶体场分裂 I—不考虑 H_s | 139 |
| 2.1 晶场矩阵元 | 140 |
| 2.2 晶场矩阵的约化 | 146 |
| § 3 立方对称下 d^N 离子的晶场分裂 | 149 |
| 3.1 $d^{1,4,6,9}$ 离子 | 149 |
| 3.2 $d^{3,7}$ 离子 | 151 |
| 3.3 $d^{2,8}$ 离子 | 156 |

| | | |
|------|----------------------------|-----|
| § 4 | 晶场分裂 II—考虑 H_0 | 158 |
| 4.1 | 考虑自旋-轨道耦合时的能级分裂 | 158 |
| 4.2 | 晶场矩阵元的计算 | 161 |
| 4.3 | Kramers简并度 | 168 |
| § 5 | 等价算符方法 I | 171 |
| 5.1 | 对同一 $2S+1L$ 的等价算符 | 171 |
| 5.2 | 对同一 $2S+1L_J$ 的等价算符 | 178 |
| § 6 | d^N 离子低对称场分裂 | 192 |
| 6.1 | ${}^2D(d^1)$ 的四角场分裂 | 194 |
| 6.2 | ${}^4F(d^3)$ 的四角场分裂 | 196 |
| § 7 | 等价算符方法 II | 200 |
| 7.1 | 伪角动量 | 200 |
| 7.2 | 点群的不可约张量算符 | 206 |
| § 8 | d^N 离子基态光谱项立方场能级的自旋-轨道分裂 | 211 |
| 8.1 | ${}^2D(d^{1,9})$ 的分裂 | 212 |
| 8.2 | ${}^3F(d^{2,8})$ 的分裂 | 212 |
| 8.3 | ${}^4F(d^{3,7})$ 的分裂 | 213 |
| 8.4 | ${}^6D(d^{4,6})$ 的分裂 | 215 |
| 8.5 | ${}^6S(d^5)$ 的分裂 | 216 |
| § 9 | 跃迁选择定则 | 217 |
| 9.1 | 宇称 (Laporte) 选择定则 | 218 |
| 9.2 | 自旋选择定则 | 220 |
| 9.3 | 对称选择定则 | 221 |
| § 10 | 晶场参量 | 223 |
| 10.1 | 拟合法 | 223 |
| 10.2 | 穿钻序 | 226 |
| 10.3 | 光谱化学序 | 228 |
| § 11 | 晶体场模型 | 229 |
| 11.1 | 点电荷模型 | 229 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 11.2 | 点电荷-偶极模型 | 230 |
| 11.3 | 叠加模型 | 231 |
| § 12 | 晶体中 d^N 离子的共价性 | 234 |
| 12.1 | 分子轨道 | 235 |
| 12.2 | 静电参量的缩小 | 236 |
| 12.3 | 自旋-轨道耦合常数的缩小 | 238 |
| 12.4 | 轨道缩小因子 | 238 |
| § 13 | d轨道理论和平均共价性模型 | 239 |
| | 练习 | 243 |
| | 参考文献 | 245 |
| 第六章 | 电子顺磁共振的自旋哈密顿理论 | 249 |
| § 1 | 电子顺磁共振 | 249 |
| § 2 | 自旋哈密顿 | 251 |
| 2.1 | 自旋哈密顿算符 | 251 |
| 2.2 | 对称性对自旋哈密顿的限制 | 253 |
| 2.3 | 自旋哈密顿参量的物理意义 | 255 |
| 2.4 | 自旋哈密顿算符的其它形式 | 257 |
| § 3 | $d^{1,9}$ 离子的自旋哈密顿参量 | 262 |
| 3.1 | D_4 对称下 $B_2(xy)$ 为基态时的 g 因子 | 263 |
| 3.2 | D_4 对称下 $B_1(x^2 - y^2)$ 为基态时的 g 因子 | 264 |
| § 4 | ${}^3A_2(d^{2,8})$ 离子的自旋哈密顿参量 | 266 |
| 4.1 | 四角对称情况 | 267 |
| 4.2 | 三角对称情况 | 269 |
| § 5 | ${}^4A_2(d^{3,7})$ 离子的自旋哈密顿参量 红宝石的零场分裂高压效应 | 270 |
| § 6 | 立方场下 ${}^6S(d^5)$ 离子的零场分裂 | 276 |
| § 7 | 低对称场下 ${}^6S(d^5)$ 离子的零场分裂 | 283 |
| 7.1 | 二阶自旋哈密顿参量的高阶微扰公式 | 283 |
| 7.2 | 其它机制对二阶自旋哈密顿参量的贡献 | 290 |

| | |
|--|-----|
| 7.3 各机制贡献的相对大小的讨论 | 294 |
| 参考文献 | 296 |
| 附录1 双值点群的特征标表 | 299 |
| 附录2 双值点群不可约表示基函数 | 319 |
| 附录3 p^N 、 d^N 电子组态的亲缘系数 | 352 |
| 附录4 $\langle 1 \ C^{(k)} \ 1' \rangle$ 值 | 358 |
| 附录5 约化矩阵元 $\langle 1^N \alpha SL \ U^{(k)} \ 1^N \alpha' S' L' \rangle$ | 361 |
| 附录6 约化矩阵元 $\langle 1^N \alpha SL \ V^{(11)} \ 1^N \alpha' S' L' \rangle$ | 377 |
| 附录7 立方对称下 d^N 离子的哈密顿矩阵 | 385 |

第一章 群 论

晶体都具有一定的对称性，揭示对称性内在规律的群论，使得我们更能掌握和了解晶体的各种物理性质。本章不打算全面深入研究群论，只作概要性的介绍，但对于晶体场理论用得最多的正交性定理、Wigner-Eckart定理、投影算符方法、双值群和 $3n-j$ 符号等方面，则作较多的讨论。

§ 1 群的定义与性质

1.1 群的定义

一个群 G 是一些互不相同的元素组成的集合。 $G = \{ E, A, B, \dots \}$ ，在规定的乘法法则下（称为群乘），它满足以下四个条件：

1) G 中任意两个元素 A 、 B 的群乘得到的另一个元素 C 仍属于 G ：

$$AB = C \in G \quad (\text{封闭性})$$

2) G 中有一个元素 E 与任何元素 A 相乘得到 A 本身：

$$EA = AE = A \quad (\text{单位元})$$

E 称为单位元；

3) 对 G 中任意元素 A , 存在唯一的元素 $A^{-1} \in G$, 使得

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E \quad (\text{逆元})$$

A^{-1} 称为 A 的逆元素;

4) G 中任何元素相乘满足结合律:

$$A(BC) = (AB)C \quad (\text{结合律})$$

群元个数为无限的群, 叫**无限群**; 如有限, 则叫**有限群**。有限群 G 的群元个数 g 称为群 G 的阶。

若 $AB = BA$, 则称元素 A 与 B **对易**。若群 G 中任何两个元素对易, 则叫**亚贝尔群**。

例1 证明集合 $\{1, -1\}$ 对算术乘法构成一个群。

证: 规定群乘为算术乘法, 则 $1 \times 1 = 1$, $1 \times (-1) = -1$, $(-1) \times (-1) = 1$ 。很明显满足封闭性; 1 即为单位元; 1 的逆元素是 1 , -1 的逆元素为 -1 ; 结合律也显然满足。因此集合 $\{1, -1\}$ 是一个群。

例2 证明集合 $\{1, i, -1, -i\}$ 对算术乘法构成一个群。

证: 与上例类似, 当群乘为算术乘法时, 封闭性和结合律满足, 单位元是 1 。 $1, i, -1$ 和 $-i$ 的逆元分别为 $1, -i, -1$ 和 i , 它们都属于集合 $\{1, i, -1, -i\}$ 。因此所给集合是一个群。

群元可以是任何数学对象, 群乘则是人为规定的。

例3 试证明所有的正负整数与零的集合对算数加法构成一个群。

证: 规定群乘为算术加法, 则结合律、封闭性显然成立, 单位元是 0 , 元素 n 的逆元是 $-n$, 因为 $n + (-n) = 0$ 。故所给集合是群。

例4 试证明矩阵

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad I = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

构成的集合 $\{E, I\}$ 对矩阵乘法构成一个群。

证：规定群乘为矩阵乘法，则 $EE = E, EI = IE = I, II = E$ 。很明显，封闭性和结合律成立，单位元为单位矩阵 E ； $E^{-1} = E, I^{-1} = I$ 。故 $\{E, I\}$ 是群。

例5 试分析图1.1所示的正三角形几何构型的对称性。

解：把坐标矢量 r 绕 z 轴（垂直于纸面向上）旋转 $2\pi/3 = 120^\circ$ ，得到一个新的矢量 r' 。 r' 和 r 代表的空间点的位置是不一样的，但这两点在数学上则是等价的，即是说，若 $F(r)$ 是与该几何构型相关的函数，则 $F(r) = F(r')$ 。

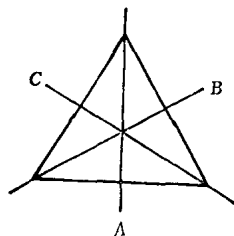


图1.1 D_3 构型示意图

把以上操作记为 C_3 。与 C_3 类似的，使得 $F(r) = F(r')$ 满足的操作有：绕 z 轴转动 $4\pi/3 = 240^\circ$ ，绕 A, B, C 轴转 $\pi = 180^\circ$ ，分别记为 C_3^2, C_{2A}, C_{2B} 和 C_{2C} 。

很容易证明，若定义群乘 AB 为先作 B 操作，再作 A 操作，则上述5个元素与使 r 不动的操作 E 构成的集合

$$\{E, C_3, C_3^2, C_{2A}, C_{2B}, C_{2C}\}$$

满足群的定义。这个群常记为 D_3 。

上例中， $F(r)$ 可理解成某个物理量。一般来说，当作了一个操作（或变换）以后，若物理体系保持不变，则称这个操作（或变换）为**对称操作**（或**对称变换**）。所有使一个物理体系保持不变的对称操作的集合构成一个群，叫**对称群**。

在例5中， $E, C_3, C_3^2, C_{2A}, C_{2B}, C_{2C}$ 都是正三角形体系的对称操作，它们构成一个群 D_3 。一个几何构型对应一个确定的对称群。在所有对称操作下，有一点固定不动的有限群，叫**点群**。例如，例5中的 D_3 群是一个点群，因为在所有对称操作下，原点总是保持不动。点群总数为32个。每个点群早已有确定的名称，后来的学者相继沿用。

例6 对图1.2所示的几何构型，分析其对称性。

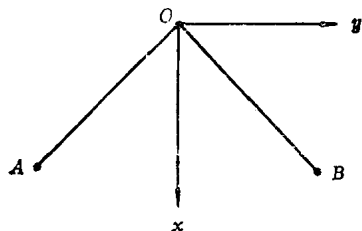


图1.2 C_{2v} 的几何构型

解：选 x 轴平分 $\angle AOB$ ， z 轴垂直于纸面向上。全部对称操作有：不动操作 E ；对 xy 平面的镜面反演（即把 $r = xi + yj + zk$ 变换成 $r' = xi + yj - zk$ ），记为 σ_v ；对 xz 平面的镜面反演（即把 $r = xi + yj + zk$ 变为 $r' = xi - yj + zk$ ），记为 σ'_v ；绕 x 轴旋转 π ，记为 C_2 。

它们的集合 $\{E, \sigma_v, \sigma'_v, C_2\}$ 构成一个点群，称为 C_{2v} 群。

群论的建立很早，为了不致使对称操作的记号混乱，人们约定：

1) 绕某个轴旋转 $2\pi/n$ 的操作记为 C_n ，称为 n 重旋转，相应的旋转轴叫 n 重轴。一个点群中 n 最大的轴叫对称主轴。不绕对称主轴的旋转操作记为 C'_n 、 C''_n 、...等等。

2) 空间反演操作记为 I 。空间反演是把 r 变为 $r' = -r$ 。显然，先作空间反演后作一个旋转，与先作这个旋转后作空间反演，结果是相同的，即空间反演与旋转操作对易。

3) 垂直于二重轴的平面反映操作记为 σ ，它等于该二重旋转 C_2 与空间反演 I 的乘积： $\sigma = IC_2 = C_2I$ 。若该二重轴是主轴，记为 σ_h ；若平面包含主轴，记为 σ_v ；若平面包含主轴且平分垂直于主轴的两个二重轴的夹角，则记为 σ_d 。

4) 先作 n 重旋转，然后再作垂直于该旋转轴的平面的反映的操作，记为 S_n ， $S_n = \sigma C_n$ 。

1.2 群的性质

重排定理 群的定义保证了当把群 G 中的任一个元素相乘 G 中所有元素时，得到的元素必然互不相同，但仍然是 G 中的那些元素，只是排列次序可能不同。这个性质叫重排定理。

生成元 一个群 G 的元素可能有很多个，但它们都可由极少数元素相乘和自乘得出，这些元素叫 G 的生成元。例如群 $\{1, i, -1, -i\}$ 的生成元是 i ： $i^1 = i, i^2 = -1, i^3 = -i, i^4 = 1$ 。又如 D_3 群，其生成元是 C_3 和 C'_{2A} ，因为 $C_3^3 = C_3 C_3 C_3 = E, C_3 C_3 = C_3^2, C'_{2B} = C_3 C'_{2A}, C'_{2C} = C'_{2A} C_3$ 。

子群 常常一个群 G 中的若干个元素自身也构成一个群 H ，称为 G 的子群。对有限群，子群 H 的阶 h 可被 G 的阶 g 整除：

$$\frac{g}{h} = n \quad (\text{正整数}) \quad (1.1)$$

例如， $\{E, C_3, C_3^2\}$ 、 $\{E, C'_{2A}\}$ 、 $\{E, C'_{2B}\}$ 和 $\{E, C'_{2C}\}$ 都是 D_3 的子群， n 分别为2、3、3、3。

共轭类 如果群 G 中有一个元素 A ，使得

$$A^{-1}BA = C \quad (1.2)$$

则称 B 与 C 互为共轭。共轭具有传递性，即若 B 与 C 共轭， C 与 D 共轭，则 B 与 D 也必共轭。所有互为共轭的元素的集合称为 G 的一个共轭类。简称类。一个类中的元素个数能被群 G 的阶整除。很显然，元素可互相对易的亚贝尔群的每个元自成一类。任何群的单位元 E 自成一类。例如， D_3 群的类为 (E) 、 (C_3, C_3^2) 和 $(C'_{2A}, C'_{2B}, C'_{2C})$ 。

同构与同态 我们说两个阶数相同的群 $G = \{E, A, B, C, \dots\}$ 和 $G' = \{E', A', B', C', \dots\}$ 同构，是指对 G 的任意两个元 A 和 B ，有 $AB = C$ ，则对 G' ，有 $A'B' = C'$ ，即它们有一一对应关系。若对应关系是多对一，则称两个群同态。显然，对同构的群，类和子群的结构相同。

直积群 设除单位元 E 外，没有共同元素的两个群 $H = \{E, H_1, H_2, \dots\}$ 和 $K = \{E, K_1, K_2, \dots\}$ 的每个元素对易： $H_i K_j = K_j H_i$ ($i, j = 1, 2, \dots$)，则

$$G = \{E, K_1, K_2, \dots, H_1, H_1 K_1, H_1 K_2, \dots, H_2, H_2 K_1,$$