



本书由重庆理工大学优秀著作出版基金资助

JINGTICHANG LILUN
JIQIZAI CAILIAO KEXUEZHONG DE YINGYONG

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
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

本书由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。

图书在版编目(CIP)数据

晶体场理论及其在材料科学中的应用 / 冯文林著.
—成都:西南交通大学出版社, 2011.1
ISBN 978-7-5643-0965-7

I. ①晶… II. ①冯… III. ①晶场理论②晶场理论—应用—材料科学 IV. ①073②TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第238110号

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

*

责任编辑 孟苏成

封面设计 墨创文化

西南交通大学出版社出版发行

(成都市二环路北一段111号 邮政编码:610031 发行部电话:028-87600564)

<http://press.swjtu.edu.cn>

成都蓉军广告印务有限责任公司印刷

*

成品尺寸:185 mm×230 mm 印张:12.625

字数:275千字

2011年1月第1版 2011年1月第1次印刷

ISBN 978-7-5643-0965-7

定价:36.00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

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 I —— 双旋-轨参量模型	110
4.5 微扰方法的进展 II —— 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 1 章 晶体场理论概论

晶体场理论属于配位化学理论的一种，其主要用来处理含铁族 ($3d^N$)、钪族 ($4d^N$)、钪族 ($5d^N$)、镧系 ($4f^N$) 以及锕系 ($5f^N$) 离子的晶体或络合物的光、磁、热等性质。它虽然是一门边缘学科，但在物理、化学、矿物学、材料科学 (尤其是发光、激光和磁性材料等)、固体波谱学等领域至今发挥着重要的作用。简单来说，晶体场理论考虑的是晶体或络合物中某个中心金属离子周围的配体对其的复杂作用 (统称为晶场作用)。按照 Bethe^[1] 在 1929 年最初的想法，若把配体对中心离子的这一复杂作用当做纯的静电场作用，那么根据对称性由群论的方法就可以确定该静电场下自由离子能级的分裂情况，这也就是现在称之为晶体场理论的基本思想。如果再进一步，考虑配体与中心离子之间存在某种共价结合，将分子轨道的思想引入晶体场理论，这样对晶体场理论作出的修正就称之为配位场理论。晶体场和配位场理论早在 20 世纪的 60、70 年代就已经成熟，有关它们的基本理论及其应用的优秀著作也有很多问世^[2-10]。有鉴于此，本章将主要以晶体场理论的概述为主，侧重于逻辑连贯的框架式介绍，给出主要的物理图像和结论，不过分追求计算的细节 (具体细节和实例见第 2 章和第 3 章)，需要用到的群论和 Racah 不可约张量法的知识读者可参看相应的文献^[11-16]。由于晶体场或者配位场理论是以自由原子或离子的电子结构理论为基础的，所以这里有必要先简略介绍一些关于这方面的知识，然后在这些理论的基础上给出晶体场理论的基本假设、理论方法以及相关的问题。

1.1 自由离子的电子结构

1.1.1 自由离子哈密顿量和中心场近似

对于一个含 N 个电子的离子或原子体系^{*}，其在非外场作用下的哈密顿量可以表示为：

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} + H_{cor} \quad (1.1)$$

其中

* 本书以过渡金属或稀土金属离子为对象。

$$H_0 = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1.2)$$

$$H_C = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

$$H_{SO} = \sum_i^N \xi(r_i) l_i \cdot s_i \quad (1.4)$$

式中, H_0 是电子的动能和势能之和; H_C 表示电子间的库仑排斥作用能 (r_{ij} 为第 i 和第 j 个电子之间的距离); H_{SO} 为电子的自旋-轨道相互作用能, $\xi(r_i)$ 为自旋-轨道耦合系数。此外, 对于不同种类的离子, 式 (1.1) 中还应该包含不同的修正项, 即 H_{cor} (例如对 $3d^N$ 过渡金属离子的 *Trees* 修正^[17], $4f^N$ 镧系离子的二体、三体作用项等^[18, 19]), 1.1.4 节给出了这些修正项的具体形式。但是这里要注意, 这些修正项相对式 (1.1) 中的前三项来说是小量, 因此可将它们作为微扰项处理。

对于式 (1.1) 的多电子哈密顿量来说, 目前要想精确求解其对应的 *Schrödinger* 方程是不可能的, 其中一个关键的因素是难以处理电子与电子之间相互排斥 (可以看做一种关联效应) 的库仑作用项 H_C 。但是, 通过对对称性的考虑可以发现^[20]: H_C 含有相当一部分的球对称分量, 这启发人们在独立粒子近似^[2, 3, 4, 21-25]的基础上去构造一个具有球对称的单电子势函数 $U(r_i)$ 来近似替代电子 i 在原子核和另外 $N-1$ 个电子势场中的势能, 这就是受到广泛应用的中心场近似^[11, 22-25]方法。在这一近似计算下, 式 (1.1) 中的 H_0 可以写为:

$$H'_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (1.5)$$

其中

$$\sum_{i=1}^N U(r_i) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (1.6)$$

式 (1.6) 中第二项是电子库仑排斥作用能的平均值, 只与径向坐标有关。由于 H'_0 包含了大部分的电子排斥作用能, 故式 (1.1) 中的第二项可以写为:

$$H'_C = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (1.7)$$

此项值很小, 可以将它和自旋-轨道相互作用项 (1.4) 一起作为中心势的微扰。

式 (1.5) 借助平均库仑势将多电子问题转化为了单电子问题, 然后就是解形如

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \varphi = E\varphi \quad (1.8)$$

的单电子 Schrödinger 方程。很显然，要解此方程必须要知道中心势 $U(r)$ ，一般来说确定此近似势可以考虑带参数的势、Thomas-Fermi 势或者由 Hartree-Fock 方法决定^[26]。在 Hartree-Fock 方法中，通过变分法可以得到 Hartree-Fock 方程，然后利用自洽的方法解此方程，不但可以确定中心势、单电子能量，还可以知道单电子函数 ϕ 从而构造交换反对称的 N 电子波函数。这些单电子函数可以表示为原子轨道 $\phi_{nlm_l}(r)$ 和自旋函数 $\sigma(m_s)$ 的乘积，而原子轨道部分又可写为径向部分与角度部分的乘积：

$$\begin{aligned}\phi_{nlm_s}(r, m_s) &= \phi_{nlm_l}(r)\sigma(m_s) \\ &= \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\sigma(m_s)\end{aligned}\quad (1.9)$$

式中， n ($=1, 2, \dots$)、 l ($=0, 1, 2, \dots, n-1$)、 m_l ($=l, l-1, \dots, -l$) 和 m_s ($=\pm 1/2$) 为四个量子数；径向函数 $P_{nl}(r)$ 取决于中心势的形式，除了极少数情况下可以得到精确解外，绝大部分通过数值求解得到；角度部分 $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数。通常式 (1.9) 的单电子函数又称为自旋轨道或旋轨函数^[21]。因此，中心势 $U(r)$ 下的 N 电子波函数为满足 Pauli 不相容原理可以写为 Slater 行列式的形式：

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & \dots & \phi_1(q_N) \\ \phi_2(q_1) & \phi_2(q_2) & \dots & \phi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(q_1) & \phi_N(q_2) & \dots & \phi_N(q_N) \end{vmatrix}\quad (1.10)$$

其中， $q=r\sigma$ ，是坐标变量和自旋变量的缩写， $\phi_i(q)$ 是正交归一化的单电子函数。式 (1.10) 的本质体现了 Pauli 不相容原理的另一种说法：没有两个电子的 n 、 l 、 m_l 、 m_s 四个量子数是完全相同的。这一原理严格地限制了电子在原子或离子中的占有状态，再加上能量最低原理，就形成了现在被广为接受的原子壳层结构模型。一个原子或离子中，电子按量子数 n 、 l 的分布叫做组态。一般情况下，组态记为 $(n_1 l_1)^{N_1} (n_2 l_2)^{N_2} \dots (n_k l_k)^{N_k} \dots$ 具有相同的 n 和 l 的电子叫做等价电子。对于一个特定的量子数 l ，其能容纳的最大等价电子数为 $2(2l+1)$ ，这样的等价电子集合称为一个满壳层，否则就是未满壳层（或者叫开壳层）。未满壳层中的电子就称为价电子。例如，二价铜离子 (Cu^{2+}) 的组态可记为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ ，可以看出，其 3d 未满壳层价电子数为 9 个。本书后面章节研究处理的对象均为未满壳层的价电子。

1.1.2 耦合机制和光谱项

从量子力学角动量耦合的角度来考虑含 N 个价电子的体系，可以比较容易地构造含 N 个价电子体系的基函数。对轻原子而言，电子的自旋-轨道相互作用 H_{SO} 一般远小于电子间的库仑相

相互作用 H_C ，如果记 N 个价电子体系的总轨道角动量 L 、总自旋角动量 S 以及总角动量 J 为：

$$L = \sum_i l_i, \quad S = \sum_i s_i, \quad J = L + S \quad (1.11)$$

可以证明如下的对易关系：

$$[H_C, L] = 0, \quad [H_C, S] = 0, \quad [H_C, J] = 0, \quad [H_{SO}, J^2] = 0, \quad [H_{SO}, J_z] = 0 \quad (1.12)$$

式 (1.11) 称为 **Russell-Saunders 耦合** (又叫 LS 耦合)。由式 (1.12) 也可以知道 H_C 、 L^2 、 L_z 、 S^2 和 S_z 具有共同的本征函数，记为 $|l^N \alpha S L M_S M_L\rangle$ (α 为其他的量子数， $M_S = S, S-1, \dots, -S$; $M_L = L, L-1, \dots, -L$)。此函数可表示为式 (1.10) 的线性组合：

$$|l^N \alpha S L M_S M_L\rangle = \sum_i C_i \phi_i \quad (1.13)$$

C_i 为组合系数。对重原子来说，自旋-轨道相互作用通常强于库仑相互作用，故采用 $j-j$ 耦合才是合适的。

式 (1.1) 哈密顿量中库仑相互作用 H_C 的存在将引起含 N ($N > 1$) 个价电子体系相应电子组态能级的分裂，形成所谓的光谱项 (又称谱项)，其代表具有 $(2S+1)(2L+1)$ 重简并的能级，记为 ^{2S+1}L ， $2S+1$ 表示光谱项的多重性，角动量 L 表示为相应的英文字母 S、P、D、F、G、H、I、K... 分别对应 $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$... 式 (1.13) 就是相应于 ^{2S+1}L 谱项中的一个谱项波函数，其 C_i 组合系数的确定可以由 $n l^N$ 组态的微观态、Pauli 不相容原理和 L 与 S 的升降算符性质导出，对于 $3d^N$ 过渡金属离子的各允许光谱项及其谱项波函数均已得到，具体可参见赵敏光的两本著作^[7, 9]或者文献[20, 21]。对三价稀土离子 $4f^N$ 组态来说，由于在 $4f^N$ 壳层内等价电子数目多，故而形成的光谱项数目相当大。确定光谱项的方法一般有两种：其一是通过上述的 LS 耦合，把 N 个电子的轨道角动量耦合以及 N 个电子的自旋角动量耦合后得到一系列的总轨道角动量和总自旋角动量的状态，利用 Pauli 原理选出那些符合条件的光谱项，这种方法容易但比较麻烦，特别是在 N 和 l 都较大时容易出错；其二是利用 Racah 群链 $U_7 \supset R_7 \supset G_2 \supset R_3$ 及其分支规则，可以比较清晰地确定出 $4f^N$ 组态的全部光谱项。 U_7 是七维酉群， R_7 是七维旋转群，它的不可约表示用 $W(w_1 w_2 w_3)$ ， G_2 群是 R_7 群的一个子群，它的不可约表示用 $U(u_1 u_2)$ ， R_3 是三维旋转群，它用量子数 LS 表示。 $4f^N$ 组态的光谱项利用 Racah 群链的方法也已经全部得到，具体可以参考文献[11, 27]，这里不详细列出。

1.1.3 光谱项能级与精细结构

前一节提到， $n l^N$ ($N > 1$) 电子组态的能级分裂是由库仑相互作用 H_C 引起的，要计算这样的分裂，必须计算对应的库仑相互作用矩阵 (也叫静电矩阵)。此时，若选取的基函数为式

(1.10) 的 Slater 行列式波函数, 并且采用 Slater 的计算方法^[25], 其工作量是非常大的, 需要计算的矩阵元达到上万、甚至几十万个。例如, 对 d^4 组态, 矩阵维数为 210 维, 计算的矩阵元为 $210 \times 211/2 = 22\,155$ 个; 对 f^3 组态, 矩阵维数为 364 维, 计算矩阵元为 $364 \times 365/2 = 66\,430$ 个。有什么方法可以简化计算呢? 注意到如取式 (1.13) 的光谱项波函数 $|l^N \alpha S L M_S M_L\rangle$ 为基函数计算静电矩阵元, 则根据式 (1.12) 的对易关系有:

$$\begin{aligned}
 & \langle l^N \alpha S L M_S M_L | H_C | l^N \alpha' S' L' M'_S M'_L \rangle M'_L \\
 &= \langle l^N \alpha S L M_S M_L | H_C L_z | l^N \alpha' S' L' M'_S M'_L \rangle \\
 &= \langle l^N \alpha S L M_S M_L | L_z H_C | l^N \alpha' S' L' M'_S M'_L \rangle \\
 &= M_L \langle l^N \alpha S L M_S M_L | H_C | l^N \alpha' S' L' M'_S M'_L \rangle
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

则 $M_L \neq M'_L$ 时, 矩阵元为零。同样, 如果依次用 L^2 、 S^2 和 S_z 替代上式中的 L_z , 经过计算可以得到 $L \neq L'$ 、 $S \neq S'$ 和 $M_S \neq M'_S$ 时静电矩阵元也为零。这样我们知道静电矩阵元对 S 、 L 、 M_S 和 M_L 都是对角化的, 另外由 L 的升降算符性质还有:

$$\begin{aligned}
 & \langle l^N \alpha S L M_S M_L | H_C | l^N \alpha' S L M_S M_L \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{L(L+1) - M_L(M_L - 1)}} \langle l^N \alpha S L M_S M_L | H_C L_+ | l^N \alpha' S L M_S M_L - 1 \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{L(L+1) - M_L(M_L - 1)}} \langle l^N \alpha S L M_S M_L | L_+ H_C | l^N \alpha' S L M_S M_L - 1 \rangle \\
 &= \langle l^N \alpha S L M_S M_L - 1 | H_C | l^N \alpha' S L M_S M_L - 1 \rangle
 \end{aligned} \tag{1.15}$$

对 S 的升降算符作用亦然, 故还可以知道, 静电矩阵元还与 M_L 、 M_S 的取值无关。这样, 只对重复光谱项才会出现非对角元。因而, 需要计算的静电矩阵元数目大为减少。同时, 采用易于计算机化的 Racah 建立的不可约张量法, 可以很方便地推导库仑相互作用矩阵元的计算公式。

首先, 将库仑相互作用 H_C 按球谐函数展开并写为不可约张量算符的形式, 第 i 、 j 个电子的坐标为 r_i 、 r_j , 它们之间夹角为 ω_{ij} 有:

$$\begin{aligned}
 \frac{e^2}{r_{ij}} &= e^2 \sum_{r_{<}^k, r_{>}^k} P_k(\cos \omega_{ij}) \\
 &= e^2 \sum_{r_{>}^k} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_q \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^q Y_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) Y_{-q}^{(k)}(\theta_j, \phi_j) \\
 &= e^2 \sum_{r_{>}^k} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum (-1)^q (C_q^{(k)})_i (C_{-q}^{(k)})_j
 \end{aligned}$$

$$= e^2 \sum_{\substack{r_< \\ r_>}}^{r_<^k} (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}) \quad (1.16)$$

其中, $r_<$ 表示坐标原点与较近位置电子的距离, $r_>$ 表示坐标原点与较远位置电子的距离, $C^{(k)}$ 为 k 阶球张量算符, 其 q 分量定义为^[20]:

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq} \quad (1.17)$$

其约化矩阵元为:

$$\langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

其中 (\dots) 为 3-j 符号, 是根据 CG 系数^[28]定义的。

则对含 N 个等价电子的未充满壳层体系, 其库仑相互作用矩阵元可以表示为^[29, 30]:

$$\left\langle l^N \alpha S L M_S M_L \left| \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right| l^N \alpha' S' L' M_S' M_L' \right\rangle = \delta(LL') \delta(SS') \delta(M_L M_L') \delta(M_S M_S') \times \sum_k f_k(l, l') F^k(nl) \quad (1.19)$$

其中, $f_k(l, l')$ 为角度部分, 表达式为:

$$\begin{aligned} f_k(l, l') &= \left\langle l^N \alpha S L \left| \sum_{i>j} C^{(k)}(i) \cdot C^{(k)}(j) \right| l^N \alpha' S' L' \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} (2l+1)^2 \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \left\{ \frac{1}{2L+1} \sum_{\alpha'L'} \left| \left\langle l^N \alpha S L \left\| U^{(k)} \right\| l^N \alpha' S' L' \right\rangle \right|^2 - \frac{N}{2l+1} \right\} \end{aligned} \quad (1.20)$$

式中 $U^{(k)}$ 为单位张量算符, 定义参见文献[20, 27], $U^{(k)}$ 的约化矩阵元可查 Nielson 与 Koster 的表^[31]。由 (1.20) 中 3-j 符号的性质可知, $0 \leq k \leq 2l$, 且 k 只能为偶数。对于 3d 电子, $l=2$, $k=0, 2, 4$; 对于 4f 电子, $l=3$, $k=0, 2, 4, 6$ 。

另外, $F^k(nl)$ 为 Slater 径向积分, 表达式为:

$$F^k(nl) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{r_>}^{r_<} [P_{nl}(r_i)]^2 [P_{nl}(r_j)]^2 dr_i dr_j \quad (1.21)$$

$F^k(nl)$ 也常常叫做 Slater 静电参量。对 d 电子, 通常有:

$$\begin{cases} F^0 = A + \frac{7}{5}C \\ F^2 = 49B + 7C \\ F^4 = \frac{441}{35}C \end{cases} \quad (1.22)$$

A 、 B 、 C 称为 Racah 静电参量。对 f 电子， F^k 的值太大，在表示能级时不够整齐和方便，通常改为 F_k 来表示，两者关系如下：

$$F^k / F_k = D_k \quad (1.23)$$

D_k 为 Condon-Shortley 因子，对于 $4f$ 电子，它们为：

$$D_0 = 1, D_2 = 225, D_4 = 1\ 089, D_6 = 184\ 041/25 \quad (1.24)$$

采用 Racah 的记法，库仑静电作用能 E 表示为：

$$E = \sum_{i=0}^3 e_i E^i \quad (1.25)$$

式中， E^i 是 Racah 参数， e_i 是其组合系数。

E^i 与 F_k 之间的关系是：

$$\begin{aligned} E^0 &= F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6 \\ E^1 &= (70F_2 + 231F_4 + 2002F_6)/9 \\ E^2 &= (F_2 - 3F_4 + 7F_6)/9 \\ E^3 &= (5F_2 + 6F_4 - 91F_6)/3 \end{aligned} \quad (1.26)$$

在实际计算中，常常利用光谱实验测定的能级，通过最小二乘法拟合得到参数 F^k (或 F_k)，用这些参数再计算其他未知能级，但有时（或者没有实验结果时）我们也需要通过理论方法直接计算径向积分 F^k 。要计算径向积分，就要知道径向函数 $P_n(r)$ ，确定径向函数的方法有两种：一是选取带有经验参数的类氢原子径向函数形式；二是采用 Hartree-Fock 方法确定径向函数，它也包含待定参数。后来更精细的计算考虑了相对论效应，Freeman 和 Desclaux^[32] 用 Dirac-Fock 方法对稀土离子的径向参数进行了仔细计算，发现考虑了相对论效应后 $4f$ 电子的电荷密度更加膨胀，计算的径向积分值就要相应减小，更加接近光谱拟合的参数结果，故对于重稀土离子和镧系元素，相对论效应不应忽略。目前，对过渡金属和稀土离子 Slater 径向积分 F^k 的一个最新理论计算是 Borel 和 Daul^[33] 利用密度泛函理论 (DFT) 给出的，并且他们比较了各种基于密度泛函理论方法计算出的 F^k 值，这里不再详述。

除了可以根据式 (1.16) ~ (1.20) 自行编程计算外，对 p^N 、 d^N 、 f^N 组态的以 $|l^N \alpha S L M_S M_L\rangle$

为基函数的静电矩阵元在 Nielson 与 Koster 的表^[31]中也可以查到。这里需要注意的是：Nielson 与 Koster 的表中只列出了 nl^N ($N \leq 2l+1$) 壳层的静电矩阵元，对于与其拥有相同谱项的互补态 nl^{4l+2-N} 的静电矩阵经过同样的计算程序可以得到其只与 nl^N ($N < 2l+1$) 的静电矩阵在对角线上差一个统一的常数，因此它们具有不同的能量本征值，但是这个统一的常数并不改变矩阵的相对本征值，故可以用 nl^N ($N < 2l+1$) 的静电矩阵替代其互补态的静电矩阵，具体推导细节可见文献[8, 20]。

如果进一步考虑自旋-轨道相互作用 H_{SO} 的作用，由于 H_{SO} 与 L 、 S 不对易，其对应 $|l^N \alpha SLM_S M_L\rangle$ 为基函数的矩阵不是对角化的，但由式 (1.12)， H_{SO} 与 J^2 、 J_z 对易，可以把谱项波函数 $|l^N \alpha SLM_S M_L\rangle$ 线性组合，使它成为 L^2 、 S^2 、 J^2 和 J_z 的共同本征函数：

$$|l^N \alpha SLJM_J\rangle = \sum_{M_S M_L} C(SLM_S M_L; JM_J) |l^N \alpha SLM_S M_L\rangle \quad (1.27)$$

其中， $C(SLM_S M_L; JM_J)$ 是 CG 系数； $J=L+S$ ， $L+S-1$ ， \dots ， $|L-S|$ ； $M_J=J$ ， $J-1$ ， \dots ， $-J$ 。则光谱项 ^{2S+1}L 将进一步分裂为光谱支项（也叫精细结构），通常表示为 $^{2S+1}L_J$ 。

以 $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$ 为基函数，重新计算静电矩阵元为：

$$\begin{aligned} & \langle l^N \alpha SLJM | H_C | l^N \alpha' S' L' J' M'_J \rangle \\ &= \sum_{M_S M_L} \sum_{M'_S M'_L} C(SLM_S M_L; JM_J) C(S' L' M'_S M'_L; J' M'_J) \times \\ & \quad \langle l^N \alpha SLM_S M_L | H_C | l^N \alpha' S' L' M'_S M'_L \rangle \\ &= \sum_{M_S M_L} \sum_{M'_S M'_L} C(SLM_S M_L; JM_J) C(S' L' M'_S M'_L; J' M'_J) \times \\ & \quad \delta(LL') \delta(SS') \delta(M_L M'_L) \delta(M_S M'_S) \times \sum_k f_k(l, l) F^k(nl) \\ &= \sum_{M_S M_L} C(SLM_S M_L; JM_J) C(S' L' M'_S M'_L; J' M'_J) \times \\ & \quad \delta(LL') \delta(SS') \times \sum_k f_k(l, l) F^k(nl) \\ &= \delta(JJ') \delta(M_J M'_J) \delta(LL') \delta(SS') \times \sum_k f_k(l, l) F^k(nl) \end{aligned} \quad (1.28)$$

可见得到的静电矩阵元式 (1.28) 与式 (1.19) 一样，只与 S 、 L 有关，与 J 、 M_J 无关。

同样，利用不可约张量法， N 个等价电子的自旋-轨道相互作用矩阵元可由作用于张量算符 $V^{(1)}$ 的表达式得到，相关计算公式如下：

$$\langle l^N \alpha LSJM_J | \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i \cdot s_i | l^N \alpha' L' S' J' M'_J \rangle = \zeta_n A_{SO}(nl) \quad (1.29)$$

式中, ζ_{nl} 称为自旋-轨道耦合常数, 由径向积分定义如下:

$$\zeta_{nl} = \int_0^{\infty} [P_{nl}(r)]^2 \xi(r) dr \quad (1.30)$$

在数值上, 自旋-轨道耦合常数能够通过 Hartree-Fock 中心场近似得到, 但也常采用拟合实验光谱值得到。式 (1.29) 中, 矩阵元 A_{SO} 可表为^[29]:

$$A_{SO}(nl) = (-1)^{L+S+J} \sqrt{(2l+1)(l+1)l} \delta_{J'J} \delta_{M_J M_J'} \times \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{matrix} \right\} \langle \alpha L S \| V^{(1)} \| \alpha' L' S' \rangle \quad (1.31)$$

其中, $\{\dots\}$ 为 6-j 符号^[28], 双张量算符 $V^{(1)}$ 的约化矩阵元的值可查 Sobelman 的书^[34] 或 Nielson 与 Koster 的数表^[31]。同样, Nielson 与 Koster 的表中只列出了 nl^N ($N < 2l+1$) 壳层的 $V^{(1)}$ 约化矩阵元, 但刚好与其互补态 nl^{4l+2-N} 的 $V^{(1)}$ 约化矩阵元相差一个符号^[8, 20], 所以只要将式 (1.29) 反一个符号就得到其互补态的自旋-轨道相互作用矩阵元, 当然 nl^N ($N < 2l+1$) 组态与其互补态的自旋-轨道耦合常数值 ζ_{nl} 是不同的。

至此, 我们已经基本解决了自由离子的电子结构问题: 通过选择一组合适的基函数 ($|l^N \alpha S L M_S M_L\rangle$ 或者 $|l^N \alpha S L J M_J\rangle$) 来计算对应哈密顿量 [式 (1.1)] 的能量矩阵, 然后对角化该矩阵, 即得其能级分布。以 $3d^2$ 组态自由离子为例, 其整个组态的能级随各相互作用的分裂情况如图 1.1 所示。

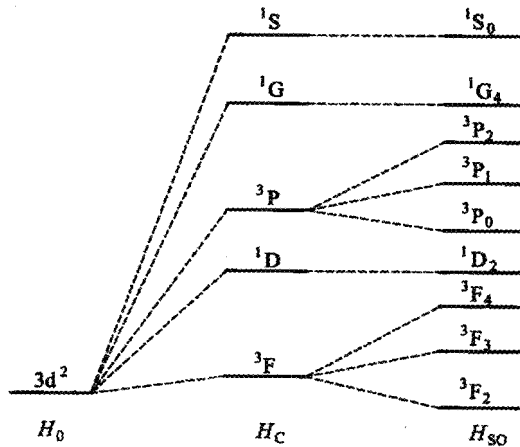


图 1.1 $3d^2$ 自由离子状态的能级

1.1.4 自由离子哈密顿量的修正

1.1.3 节中对自由离子组态能级在库仑和自旋-轨道相互作用下的分裂情况进行了简略的分析, 如果从定性的角度来看, 只考虑自由离子能级在库仑和自旋-轨道相互作用下的分裂大小, 那么它们只是在数量级上是正确的, 与实验测定的能级值相比较, 其符合程度并不理想, 某些时候(如对一些 $4f^N$ 稀土离子而言) 计算结果和实验结果相差很大 ($> 500 \text{ cm}^{-1}$)。因此, 在一些情况下, 较大的误差限制了计算结果对数据分析的可用性, 必须改进物理模型。这就是式 (1.1) 中要加上修正项 H_{cor} 的原因。考虑这些修正项的作用以后, 自由离子能级的计算结果与实验值的符合程度大大提高, 误差大为减小。下面按作用强度大小分别介绍引入的各修正项。

1. 组态相互作用

组态相互作用又可称为两体相互作用, 其本质也源于静电库仑作用, 并对自由离子的电子组态能级产生影响, 使之发生移动。不同种类的离子, 其组态相互作用的形式不同。对 $4f^N$ 稀土离子而言, 其最重要的一部分组态相互作用可以归结为 3 个二体作用的积分, 用 α 、 β 、 γ 三个参数表示, 其表达式写为^[29, 30]:

$$H_{ci} = \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) \quad (1.32)$$

式中, L 是状态的角动量, 符号 $G(G_2)$ 和 $G(R_7)$ 分别代表特殊李群 G_2 和旋转群 $R_7 \equiv SO(7)$ 的 Casimir 算子的本征值, 其结果已经被计算^[27, 30] (见表 1.1)。 α 、 β 、 γ 三个参数常作为拟合参数。

表 1.1 G_2 群和 R_7 群 Casimir 算符的本征值

$W = (w_1, w_2, w_3)$	$5G(R_7)$	$U = (u_1, u_2)$	$12G(G_2)$
(0, 0, 0)	0	(0, 0)	0
(1, 0, 0)	3	(1, 0)	6
(1, 1, 0)	5	(1, 1)	12
(1, 1, 1)	6	(2, 0)	14
(2, 0, 0)	7	(2, 1)	21
(2, 1, 0)	9	(2, 2)	30
(2, 2, 0)	12	(3, 0)	24
(2, 1, 1)	10	(3, 1)	32
(2, 2, 1)	13	(4, 0)	36
(2, 2, 2)	16		

对过渡金属离子来说，组态相互作用就是所谓的 **Trees** 修正和 **Racah** 修正。其具体形式和相应的矩阵元计算见 2.7 节，这里不做过多介绍。

2. 三体相互作用

对 $4f^N$ 稀土离子，当其价电子数 $N \geq 3$ 时，还需考虑三体作用对能级的修正。三体相互作用表达为^[35, 36]：

$$H'_{ct} = \sum_i T^i t_i \quad (1.33)$$

式中， $i=2, 3, 4, 6, 7, 8$ ； t_i 是根据 G_2 和 R_7 群不可约表示变换的算符，已由 **Judd** 解出^[35]； T^i 为三体作用参量。

3. 静电和自旋-轨道的关联作用

这种关联作用是静电作用与自旋-轨道耦合所引起的，其表达式如下^[37]：

$$H_{\text{eso}} = \sum_k P^k p_k \quad (1.34)$$

式中， P^k 是拟合参数， $k=2, 4, 6$ ； p_k 是依赖于自旋的双张量算符。

4. 相对论作用

相对论作用是不同电子之间的自旋-轨道作用产生的，它包括自旋-其他电子轨道及自旋-自旋相互作用。这些作用的总效应表达如下^[37]：

$$H_R = \sum_k M^k m_k \quad (1.35)$$

式中， $k=0, 2, 4$ ； m_k 为角度部分张量算符； M^k 为 **Marvin** 积分^[38]：

$$M^k = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \int_0^\infty P_{nl}^2(r) dr \int_r^\infty P_{nl}^2(r') \frac{r'^k}{r'^{k+3}} dr' \quad (1.36)$$

一般作为拟合参数。

从上面 4 个修正项的形式可以知道，它们采用了有效算符哈密顿的写法，并且具有很好的对称性质，从而采用不可约张量法计算各项对应的矩阵元是很方便的。

综上所述，把上述各种作用全部考虑上，则式 (1.1) 的自由离子哈密顿量采用有效算符的形式可以写为：

$$H_{\text{free ion}} = \sum_{k=0,2,4,6} F^k f_k + \zeta_{nl} A_{SO}(nl) + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(G_7) +$$