

CAMBRIDGE

# 晶体场手册

CRYSTAL FIELD HANDBOOK

[英] 道格拉斯·约翰·纽曼 编著

[英] 贝蒂·吴·道格

张庆礼 刘文鹏 译

中国科学技术大学出版社

CAMBRIDGE

# 晶体场手册

CRYSTAL FIELD HANDBOOK

[英] 道格拉斯·约翰·纽曼

编著

[英] 贝蒂·吴·道格

张庆礼 刘文鹏

译

中国科学技术大学出版社

安徽省版权局著作权合同登记号:第 1211894 号

*Crystal Field Handbook*, First Edition (ISBN 0-521-03936-9) by D. J. Newman, Betty Ng published by Cambridge University Press 2007

All rights reserved.

This simplified Chinese edition for the People's Republic of China is published by arrangement with the Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom.

© Cambridge University Press & University of Science and Technology of China Press 2012

This book is in copyright. No reproduction of any part may take place without the written permission of Cambridge University Press and University of Science and Technology of China Press.

This edition is for sale in the People's Republic of China (excluding Hong Kong SAR, Macau SAR and Taiwan Province) only.

此版本仅限在中华人民共和国境内(不包括香港、澳门特别行政区及台湾地区)销售。

### 图书在版编目(CIP)数据

晶体场手册/(英)道格拉斯·约翰·纽曼,(英)贝蒂·吴·道格编著;张庆礼,刘文鹏译.—合肥:中国科学技术大学出版社,2012.4

ISBN 978-7-312-02788-8

I. 晶… II. ①道… ②贝… ③张… ④刘… III. 晶场理论 IV. O481

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 020625 号

出版 中国科学技术大学出版社

地址:安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

网址: <http://press.ustc.edu.cn>

印刷 安徽江淮印务有限责任公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm×1000 mm 1/16

印张 15.75

字数 336 千

版次 2012 年 4 月第 1 版

印次 2012 年 4 月第 1 次印刷

定价 39.00 元

# 内 容 简 介

本书以对晶体场现代概念的理解为基础,澄清了在历史上产生混淆的一些问题,尤其是关于磁性离子能级光谱的共价效应、配位体极化效应方面的问题。

对固体中磁性离子能级光谱的唯象分析,提供了清晰的指导和一套计算机程序,向读者说明了如何用不同层次的参数化模型来从观测光谱中获得尽可能多的信息。特别地,详细阐述了叠加模型和跃迁强度的参数化以及当标准(单电子)晶体场参数化不成功时所使用的方法。

这是第一本把全部参数化模型、概念和使用它们所需的计算手段统而述之的晶体场理论著作,对光电子系统和磁性材料方面的研究生和研究人员特别有益。

# 作者简介

道格拉斯·约翰·纽曼

英国南安普敦大学物理与天文学系

贝蒂·吴·道格

英国威尔士环境局

刘国奎

美国阿贡国家实验室化学部

迈克尔·瑞德

新西兰坎特博雷大学物理与天文系

杨友源

中国香港教育学院科学系

陈国森

中国香港城市大学物理及材料科学系

捷斯拉夫·鲁多维奇

中国香港城市大学物理及材料科学系

# 译者序

晶体是现代材料科学的重要组成部分,磁性离子尤其是稀土离子和过渡族离子作为激活离子,是包括激光材料在内的发光材料的基础,其光学光谱、非弹性中子散射谱等是固体内部微观作用机制的外在反映。通过光谱来理解材料内部的物理机制和过程以及材料的发光、激光等性能,以获得规律性认识,对于指导材料设计、制备、性能评估及应用等诸多方面具有重要的意义。

由于晶体场理论及其计算实现上的复杂性,要全面而准确地掌握和使用晶体场理论是很困难的,对于专门从事材料研究的科研人员来说尤其如此。D. J. Newman 和 Betty Ng 的《晶体场手册》似乎改变了这一点,其介绍的虽然是晶体场理论,但其视点却是实验者,深入浅出、清晰准确地介绍了晶体场理论以及晶体场分析所需要的各种计算程序和操作,兼顾了理论和实践操作两个方面,这是目前国内其他晶体场著作所不具备的。另外,《晶体场手册》的撰稿人都是长期工作在晶体场领域的学者,因此,《晶体场手册》也体现了当代晶体场理论发展的概貌。对初学者来说,这是不可多得入门教材,可堪“小桥流水通幽处”;对于专门从事晶体场理论研究的人员来说,这也是不可多得的参考文献,不会有“曾经沧海难为水”之感。

在翻译中,我们主要参考了《英汉固体物理学词汇》、《英汉综合物理学词汇》、《新英汉数学词汇》、《数学百科全书》等,力求翻译准确,一些已有标准翻译的英文人名已直接翻译为中文,而其他的则直接保留了英文。但因译者水平有限,一些翻译难免不准确甚至可能是错误的,恳请读者不吝赐教,译者将不胜感激!

本书出版过程中,得到了国家自然科学基金(No. 50772112, 90922003)、安徽省优秀青年科技基金(No. 08040106820)的资助,得到了 D. J. Newman 教授和 Betty Ng 博士的热情帮助,他们还给译者赠寄了该书的英文原版,殷绍唐研究员提出了很多有益的建议,丁丽华博士研究生翻译和制作录入了书中的全部列表,王晓梅女士也给予了很多帮助,在此一并致以衷心的感谢!

中国科学院安徽光学精密机械研究所  
安徽省光子器件与材料重点实验室  
张庆礼

# 前 言

我们编著此书的目的是使非专业人员和专业人员一样能够使用当前众多的最新技术手段来分析晶体场分裂。所有的这些技术手段都基于唯象晶体场方法,应用它们的目的是:

- (1) 使用最具有预测力的模型对观测到的晶体场分裂进行参数化;
- (2) 通过参数拟合质量和它们预测结果的准确程度直接对模型假设进行检验;
- (3) 使用模型参数将第一性原理计算和实验方便地联系起来。

估计读者主要对前两个目的感兴趣,因此用了相对较少的篇幅来介绍第一性原理的计算。尽管这本书的大部分内容是关于唯象方法的实际应用,但还是用了一些篇幅对晶体场理论中的这种方法和其他方法间的关系做了必要的评价。

在一组 QBASIC 程序支持下,书中给出了一系列例子,这些例子能够使读者快速熟练地运用唯象分析中的基本技术手段。想从事更加复杂分析的人被导引到其他现有的程序。除了 QBASIC 程序中包含的程序外,本书还包含了其他地方很少涉及的 3 个主题,它们是:晶体场不变量方法(见第 8 章)、半经典模型(见第 9 章)以及在晶体场分裂能级间跃迁强度分析中参数化模型的使用(见第 10 章)。

在制作参考文献的过程中,形成了一个更加全面的关于晶体场和相关主题的文件(cfh\_all.bib),它为 BibTeX 输入文件格式,这使得它在制作所有参考文献的目录时非常有用。十分感谢 M. F. Reid 博士在制作这个文件过程中的帮助,并且让它可以通过网址 <http://www.phys.canterbury.ac.nz/crystalfield> 获取。

希望读者可以帮助 Reid 博士,以保证这个文件的准确性并保持更新。

编者要感谢他以前所有的同事和学生,在过去的 40 多年里,他们都参与了发展晶体场唯象方法的工作。还要感谢南安普敦大学的工作人员和学生,他们对这本书的前期工作和编写完善也都做出了贡献。尤其要感谢撰稿人,他们尊重时间,在编者力图统一书中不同部分的符号和概念方法的烦恼中,他们表现出了极大的耐心。

编者还要感谢剑桥大学出版社的工作人员,他们耐心地帮助消除印刷上的错误,改进了版面设计。编者还特别感谢“texline”的回复者,他们在 TeX 问题上帮助我们,并且使标准的“cupplain”格式符合了我们的要求。

道格拉斯·约翰·纽曼  
贝蒂·吴·道格

# 目 录

译者序 .....	( I )
前言 .....	( III )
引言 .....	( 1 )
<b>第 1 章 晶体场分裂机制</b> .....	( 5 )
1.1 作为开壳层态自由离子微扰的晶体场 .....	( 5 )
1.2 静电型晶体场模型 .....	( 6 )
1.3 其他对有效电势的贡献 .....	( 8 )
1.4 多电子矩阵元形式的晶体场能量 .....	( 9 )
1.5 单电子矩阵元表示的晶体场能量 .....	( 11 )
1.6 晶体场计算的多体方法 .....	( 12 )
1.7 与其他公式的关系 .....	( 13 )
1.8 与能带论中紧束缚模型的关系 .....	( 16 )
1.9 数值结果 .....	( 17 )
1.10 总结 .....	( 18 )
<b>第 2 章 经验晶体场</b> .....	( 20 )
2.1 磁性离子光谱及能级 .....	( 20 )
2.2 唯象晶体场参数化 .....	( 22 )
2.3 从实验上确定晶体场参数 .....	( 27 )
2.4 镧系和钪系晶体场参数 .....	( 27 )
<b>第 3 章 晶体场参数拟合</b> .....	( 34 )
3.1 从晶体场参数确定晶体场分裂 .....	( 35 )
3.2 镧系和钪系中多重能级的晶体场参数拟合 .....	( 44 )
<b>第 4 章 镧系和钪系光学光谱</b> .....	( 52 )
4.1 哈密顿量 .....	( 52 )
4.2 矩阵元的约化和赋值 .....	( 55 )
4.3 物理参数值的设定方法 .....	( 63 )



4.4	晶体场参数的实验确定 .....	( 65 )
4.5	镧系和铷系的对比 .....	( 65 )
<b>第 5 章</b>	<b>叠加模型</b> .....	( 68 )
5.1	基本考虑事项 .....	( 68 )
5.2	固有参数值 .....	( 73 )
5.3	组合坐标因子 .....	( 79 )
5.4	由唯象晶体场参数确定固有参数 .....	( 84 )
5.5	应力引起的晶体结构变化 .....	( 90 )
5.6	固有参数的分析与解释 .....	( 92 )
5.7	叠加模型的价值及其局限性评估 .....	( 94 )
<b>第 6 章</b>	<b>电子关联对晶体场分裂的影响</b> .....	( 96 )
6.1	单电子晶体场模型的一般化 .....	( 96 )
6.2	晶体场概念的一般化 .....	( 99 )
6.3	全参数化 .....	( 102 )
6.4	参数拟合 .....	( 106 )
6.5	发展趋势 .....	( 110 )
<b>第 7 章</b>	<b>S 态离子基态分裂</b> .....	( 111 )
7.1	自旋哈密顿 .....	( 111 )
7.2	实验结果 .....	( 113 )
7.3	晶体场和自旋哈密顿参数间的关系 .....	( 116 )
7.4	叠加模型 .....	( 118 )
7.5	零场分裂机制 .....	( 123 )
7.6	展望 .....	( 125 )
<b>第 8 章</b>	<b>不变量和矩量</b> .....	( 126 )
8.1	矩量和转动不变量间的关系 .....	( 127 )
8.2	二次旋转不变量和叠加模型 .....	( 131 )
8.3	应用举例 .....	( 132 )
8.4	展望 .....	( 137 )
<b>第 9 章</b>	<b>半经典模型</b> .....	( 139 )
9.1	介绍性例子 .....	( 140 )
9.2	八配位立方格位处的隧道效应 .....	( 144 )
9.3	展望 .....	( 149 )

---

<b>第 10 章 跃迁强度</b> .....	(150)
10.1 基本方面 .....	(151)
10.2 宇称禁戒跃迁 .....	(154)
10.3 叠加模型 .....	(159)
10.4 唯象处理 .....	(160)
10.5 从头计算 .....	(170)
10.6 高阶效应 .....	(173)
10.7 相关主题 .....	(174)
10.8 展望 .....	(176)
<b>附录 1 点对称性</b> .....	(177)
A1.1 全旋转群 $O_3$ 和自由磁性离子态 .....	(177)
A1.2 格位对称和对称算符 .....	(180)
A1.3 晶体场参数和点对称 .....	(182)
A1.4 点对称群的不可约表示和能级 .....	(183)
A1.5 约化和诱导表示 .....	(184)
<b>附录 2 QBASIC 程序</b> .....	(186)
A2.1 $3j$ 和 $6j$ 符号的计算 .....	(187)
A2.2 坐标因子的计算 .....	(190)
A2.3 数据文件的结构和命名 .....	(197)
<b>附录 3 可获取的程序包</b> .....	(201)
A3.1 $3d^N$ 离子晶体场分析计算程序包 .....	(201)
A3.2 从光谱强度确定晶体场和强度 .....	(202)
A3.3 从非弹性中子散射确定晶体场 .....	(203)
A3.4 计算立方对称格点能级图的 Mathematica 程序 .....	(204)
<b>附录 4 计算程序包 CST</b> .....	(205)
A4.1 晶体场和零场分裂哈密顿性质 .....	(205)
A4.2 程序包的结构和功能 .....	(207)
A4.3 总结和结论 .....	(212)
<b>参考文献</b> .....	(214)
<b>索引</b> .....	(233)

# 引 言

晶体中的孤立磁性离子能谱携带着磁性离子本身、晶态基质以及系统中这两部分之间相互作用的信息。晶体场理论包含了一系列手段,以从观测光谱中尽可能多地提取这些信息,目的是将这些信息以可用于预测相关体系的能谱的形式来表述。

晶体中的磁性离子具有很多有用的物理特性。特别地,在寻找新型激光晶体(见[Kam95, Kam96])和新型磁性材料时,为了设计符合专门应用的新体系,有必要对任一晶态环境中的任一磁性离子能级结构和跃迁强度进行预测。本书中介绍的技术手段对实现这个目标大有帮助。

“晶体场理论”已被用来描述两种十分不同的方法。其中一种是所谓的唯象方法,它包括使用线性参数化算符表达式来拟合实验结果,为我们提供了一个十分成功的预测工具。另外一种就是所谓的从头计算方法,其中的能级和跃迁强度根据第一性原理计算,现已表明这种方法远不及前者实用。本书主要专注于说明如何使用唯象方法直接从观测光谱获得晶体中磁性离子的物理特性。

我们的目的是让更多人知道、更容易获取分析和预测晶体中磁性离子光谱的现代技术手段,并阐明不同参数化哈密顿和跃迁强度模型中内在的物理假设,给出用于分析实验结果的概念和计算手段。重点是通过使用一系列的尝试过和检验过的参数化模型作为工具,从观测光谱中获取尽可能多的信息。我们还引用了许多晶体场理论近期文献中的例子,并包含了大量的参考书目,但本书并不准备全面评述这些文献。

本书读者可能想要使用实验数据进行分析,或者想要预测在实验上没有研究过的系统能级结构和跃迁强度。两种情况中,选择合适的参数化模型标准是相同的,并依赖于所要分析或预测的光谱类型。光学光谱包含着许多多重态能级和跃迁强度的信息,而在非弹性中子散射、电子自旋共振或者远红外光谱学中得到的光谱通常只能够给出最低能级或者基态多重态信息。下面的讨论中,我们将这些区分为“多个多重态”和“基态多重态”问题。

分析一组给定实验结果,可能包含了使用数种参数化模型,以下面两个图为例。

图 0.1 给出了处理基态多重态问题的 4 种可能方法。

(1) 如果是半满壳层磁性离子的实验光谱,则用如第 7 章所介绍的自旋哈密

顿参数来拟合。

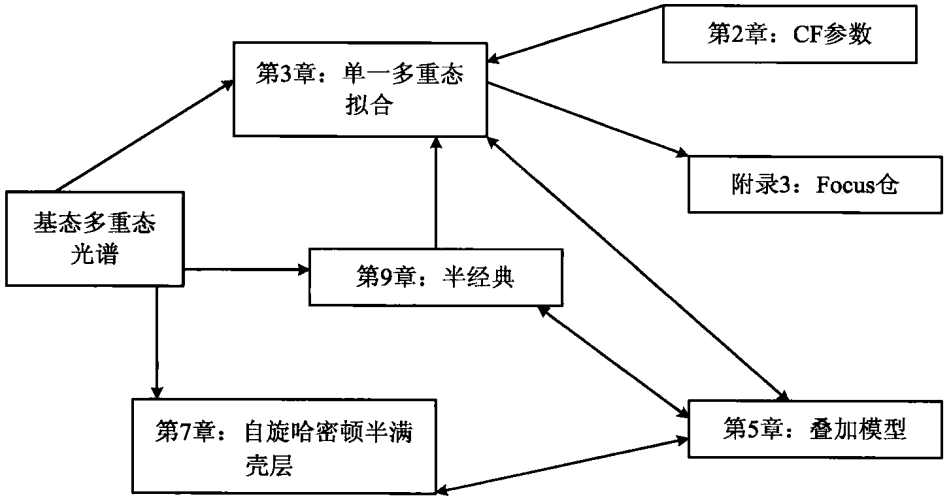


图 0.1 基态多重态光谱的分析方法

(2) 对完整的基态多重态光谱,可以使用第 3 章介绍的参数化拟合程序进行分析。第 2 章中的一张表可提供合适的初始参数。

(3) 如果不能获得相关初始参数,或者不能够得到足够多的实验结果来使用第 3 章介绍的方法时,可能可以使用第 5 章中介绍的叠加模型。附录 3 中提到了一种更加全面的方法,专门用于分析中子散射结果。

(4) 仅知道一个基态多重态的部分光谱时,或者谱线较宽,或许可以使用第 9 章中介绍的半经典晶体场模型。这尤其适合于角动量大的基态多重态。

图 0.2 给出了 4 种可能用于处理多个多重态问题的方法。

(1) 如果仅有少数几个多重态可得到完整的能级组,或许可以使用第 3 章中介绍的方法分析它们,每次分析一个多重态,并可使用第 2 章中提供的一组初始值。当晶体结构信息可用时,可以使用第 5 章中介绍的叠加模型做进一步的检验和分析。如第 7 章介绍,单独的多重态分析可以提供与关联效应相关的信息。

(2) 当观测光谱提供了许多多重态能级时,专门开发的计算机程序包则提供了最有价值的分析方法。第 4 章详细介绍了其中一种计算机程序,附录 3 则简单介绍了另外一种计算机程序。

(3) 当能获得跃迁强度的定量信息时,应采用第 10 章介绍的参数化技术。这种参数化特别适用于预测晶体激光特性。

(4) 在很难使用第 4 章中介绍的拟合方法时(例如由于位置对称性低的原因),可用多重态矩作为用第 8 章所介绍的方法进行分析的出发点。

对于将要分析的实验结果所要达到的目的,在一开始时就有明确的想法是很重要的。虽然这通常并不和选择何种方法有关,但它将确定进行一个专门的分析

究竟到什么程度是合乎实际的。意图或许是：

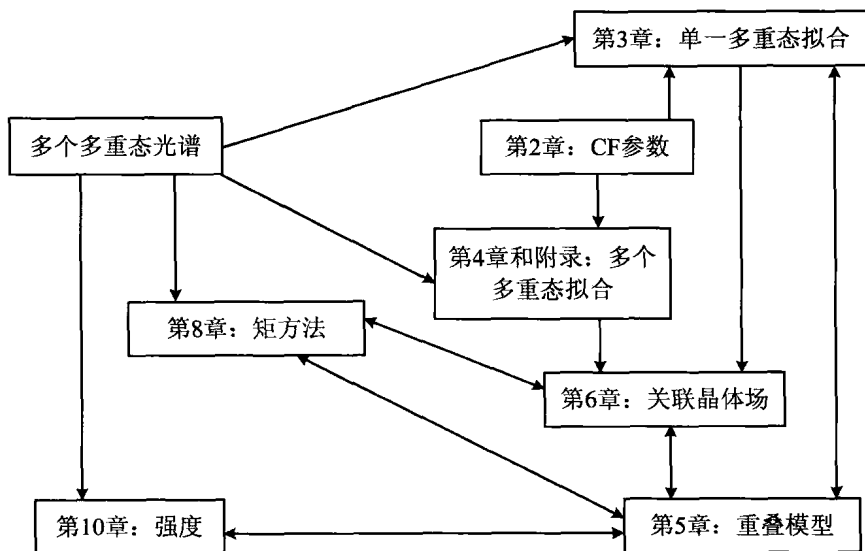


图 0.2 多个多重态光谱的分析方法

(1) 证实对一组观测能级的解释。

(2) 确定参数化哈密顿的单离子部分,以作为更一般地研究磁性离子间,或者磁性离子和声子间动力学相互作用的出发点。

(3) 提供用于帮助预测相关体系特性的信息,例如作为用于设计期望具有特殊光电性能体系的第一步。

(4) 研究参数化模型,例如研究它们的可靠性和预测能力。

(5) 将参数化模型作为一种方法,用来更深入地理解晶体中磁性离子的电子结构。

第 1 章给出的简单参数化模型的理论依据,尤其适用于最后两个意图。

书中用于分析能级和跃迁强度的参数化模型都以有效算符为基础,它仅作用于磁性离子的开壳层电子的多电子态上。这些算符的结构依赖于一个一般的、但定义明确的物理假设。这些参数开始都没有确定的值。假如实验结果足够多,则可试图拟合所有的模型参数。在物理学中,这种唯象方法相当稀少,这是因为过渡金属像能级光谱这样给出如此大量的信息是不多见的。

最重要的磁性离子都在过渡金属系列(尤其具有部分填充的 3d 或 4d 壳层的)、镧系(或者稀土)(具有部分填充的 4f 壳层)和锕系(具有部分填充的 5f 壳层)中。书中大部分例子集中于对镧系和锕系离子观测到的能级光谱的分析。已有一些关于过渡金属系的优秀论文,如由 Gerloch 和 Slade 所著的书[GS73]及 Ballhausen 所著的书[Bal62]。尽管在产生光谱的过程中,晶体场和其他作用的相对重要性不同会带来一些细节上的差异,但书中讨论的唯象模型和对它们的论述,

对于所有磁性离子来说在本质上是相同的。

需要注意的是：用于分析能级结构的唯象模型和用于分析跃迁强度的唯象模型在很大程度上是相似的。第 10 章中论述的对跃迁强度贡献的概念分析，与第 1 章论述的对晶体场贡献的分析也可以由类似的相似性联系起来。

附录 2 中介绍的 QBASIC 程序包已经设计为提供一个“工具箱”，用于解释书中讨论的不同的光谱分析技术手段。第 3 章和第 5 章中介绍了这些程序的使用。第 4 章、附录 3 和附录 4 中简单介绍了一些更加专业的计算机程序包，这些程序读者都可以获取。

(道格拉斯·约翰·纽曼 贝蒂·吴·道格)

# 第 1 章 晶体场分裂机制

为了用参数化晶体场模型解释从磁性离子光谱获得的信息,有必要定性了解晶态环境引起能级分裂的物理机制。应这样看待本章给出的机制讨论:此处并不打算给出定量从头计算晶体场分裂的实际基础,而只给出各种晶体场分裂机制的概念描述。

前 3 节给出了最重要的晶体场分裂机制的定性描述,包括静电作用、电荷贯穿作用、屏蔽效应、交换作用、重叠效应和共价作用,1.4 节和 1.5 节用和固体物理中紧束缚模型相关的简单代数公式描述了这些作用,在接下来的几节中,介绍了包括唯象方法在内的几种形式的晶体场理论方法,基于 1.4 节和 1.5 节中的代数公式,1.9 节给出了一个特殊体系的数值解,1.10 节总结了这些结果对于本书中所使用的唯象方法的重要性。

## 1.1 作为开壳层态自由离子微扰的晶体场

晶体可以看做通过几种可能方式结合的自由离子集合体。离子晶体通过长程静电吸引力和短程排斥力之间的平衡而结合在一起,排斥力很大程度上来自于外层电子间互不相容原理对相邻电子作用的结果。大多数晶体还含有一定的共价键成分,其通过近邻离子轨道间的电子共用使得总能量降低。在导体中,通过离子和大量导电电子间的耦合而实现成键。

自由磁性离子通过球对称哈密顿表征。在晶态环境中,自由磁性离子的格位对称性降低,因此破坏了自由离子  $J$  和  $L$  多重态的简并。因此可认为晶体场是作用在自由磁性离子上的微扰,产生机制与晶体键合产生机制一样。可以通过磁性离子的格位点对称性信息来预知分裂的定性形式(晶体场对简并度的影响),这将在第 2 章和附录 1 中给出解释。

任何外部电荷分布在磁性离子附近的点  $r$  处的静电势可以表示为中心位于此离子的多极展开式

$$V_{CF}(r) = \sum_k V^{(k)}(r) \quad (1.1)$$

此处单独的贡献  $V^{(k)}(r)$  可以表示为数值因子和函数

$$r^k Y_{k,q}(\theta, \phi)$$

相乘的和(遍及  $q$ )。在这里,  $r$  通过以磁性离子为中心的球坐标  $(r, \theta, \phi)$  来表征,  $Y_{k,q}$  为球谐函数。

无论(1.1)式中各项值大小如何,它们对  $r^k$  的径向依赖性都是通过满足拉普拉斯方程的要求来确定的。假设单电子波函数可以分解为径向和角向两部分的乘积,(1.1)式就有可能用一个不包含径向部分的展开式来代替,这样,势能就仅是一个角坐标为  $\theta$  和  $\phi$  的函数,(1.1)式就可以写为

$$V_{\text{CF}}(\theta, \phi) = \sum_k V^{(k)}(\theta, \phi) \quad (1.2)$$

个体贡献  $V^{(k)}(\theta, \phi)$  可以表示为  $\langle r^k \rangle Y_{k,q}(\theta, \phi)$ 。 $\langle r^k \rangle$  为一开壳层电子  $r^k$  的期望值,可以表示为半径积分(见[AB70]的(16.3)式)。计算这些积分所需的自由离子径向波函数可以通过哈特里-福克自由离子计算得到(见[FW62])。如果径向波函数的精确形式具有误差,那么  $\langle r^k \rangle$  的计算值也必然是不精确的。

本书中所用的唯象方法中,  $\langle r^k \rangle$  归入了(1.2)式中的数值系数。本章中接下来的部分表明,所得到的展开式并非仅局限于表达了静电势,而且计及了对晶体场分裂有贡献的所有机制。使用多极展开式来表示  $V_{\text{CF}}$  的意义在于,角动量为  $l$  的开壳层中单电子态间的矩阵元中,只有几个多极矩即偶数  $k \leq 2l$  的那些部分具有非零的角向因子。这些选择定则在附录1中给出。 $k=0$  的第一项不产生晶体场分裂, $k=2$  的第二项常被称为四极作用, $k=4$  的项偶尔被称为是十六极矩。幸亏这种命名习惯没有扩展到  $k=6$  的情况,用阶  $k$  来提及这些作用会更加方便。

公式表述晶体场分裂从头计算的第一步是构造自由磁性离子的开壳态,如果将它们取为与自由离子组态  $l^n$  ( $n$  为开壳态的电子数目)相对应的多电子波函数,则会有很大的简化。这些多电子态波函数可构造为单电子波函数的行列式,这可由离子的哈特里-福克自洽平均场计算导出(见[LM86])。除了单电子波函数外,哈特里-福克计算也产生了各向同性(或球对称)静电势,晶体场可以看成对这种势场的各向异性微扰。

必须注意到,自由离子间的内部电子库仑相互作用(不包括在平均场中)和自旋轨道相互作用甚至会比晶体场产生更大的简并组态能级分裂。结果,自由离子多电子波函数通常表达为前述用哈特里-福克计算出的单电子波函数构造的行列式波函数的线性组合。然而,简单地通过假定这些相互作用作为“其他微扰”,其独立作用于哈特里-福克单电子态上,通过第一性原理计算晶体场分裂将会有很大的改进。

## 1.2 静电型晶体场模型

历史上,曾假设除所考虑的磁性离子外,把晶体中所有的其他离子简单地处理



为静电场的源,这是离子晶体中晶体场的第一个近似。在这种所谓的静电晶体场模型中,假设磁性离子开壳中的每个电子都独立地在静电势下运动,各向异性项由周围的晶体产生。已证明这种模型是不正确的,本章中大部分内容是用来说明为什么如此。然而,静电模型在主题文献中是如此根深蒂固,用它作为目前讨论的开始是很好的。

### 1.2.1 静电模型的定量发展

静电模型最简单的形式是点电荷模型。在此模型中,一个磁性离子处的静电势是通过晶格中所有其他离子(被认为是点电荷)的贡献直接相加而得到的,这样做的物理理由是:任何外部具有球对称性的电荷分布的静电势与处于其电荷分布中心一个点的等同净电荷产生的静电势是一样的。因此,点电荷模型中的内在近似是在磁性离子上的开壳层电子位于近邻离子的电荷分布之外。尽管这种近似非常粗糙,但是,至少在离子晶体情形下,它总是能预测符号正确的晶体场参数,从此意义上讲,简单点电荷模型是成功的。这和开壳电子间由相邻离子所携带的负电荷所产生的排斥作用是一致的。

可证明对静电势的 $k$ 阶点电荷作用有简单的函数依赖 $1/R^{k+1}$ ,这里 $R$ 为点电荷到磁性离子中心的距离。这种距离的依赖性(尤其 $k=2$ 的情况下)预期会导致晶体中远距离离子对静电势有重要贡献。由于在点电荷晶格求和中,正负相消很强,因此必须用十分复杂的方法来得到可靠的结果。

尽管可以解决精确计算波函数和晶格求和时的困难,但所得结果仍然是基于点电荷模型中让人怀疑的内在假设。经验证明,无论怎么努力改善它们的精度,这种计算也不会得到和实验上所观察到的晶体场分裂一样的结果。典型地,对镧系离子,2阶作用高估到了10倍,6阶作用则低估了相似的倍数。

改进点电荷模型的早期尝试(见[HR63])主要集中在考虑晶体中的离子电荷没有精确的球对称分布上。曾提出在点电荷分布之外,来自于作用在离子上的感应(点)电偶极矩和电四极矩的静电作用也应该包含在晶格求和中。然而,这些改进并没有提高与实验的吻合性,上面提到的总的误差仍保持不变。

在镧系和钪系晶体场的静电模型中,对2阶晶体场的过高估计在很大程度上可以归因于忽略了在部分填充的 $Nf$ 壳层外的 $(N+1)s^2p^6$ 满壳层电子的屏蔽效应。实际上,对外壳层电子的激发改变了开壳层电子所能感受到的外面产生的静电场。这种屏蔽作用可以通过乘以屏蔽因子(表示为 $(1-\sigma_k)$ )而归入静电点电荷模型。已做了数种尝试来计算屏蔽因子,发现它小于单位1,这与直观感觉一致。对于三价的镧系离子, $\sigma_4$ 和 $\sigma_6$ 都很小,但计算出的 $\sigma_2$ 约为0.7(见[SBP68])。显然,这在计算2阶静电作用时有重要的作用。

然而,要想使屏蔽因子的计算符合实际且很精确存在很大的困难。例如,