晶体场和电子顺磁共振理论

赵敏光 著

科学出版社

晶体场和电子顺磁共振理论

赵敏光 著

国家自然科学基金资助项目

科学出版社

1991

（京）新登字092号

内 容 简 介

本书主要内容为：自由离子的多重态理论、群论、晶体场论、电子顺磁共振论、顺磁晶体的光学和磁学性质，特别详细介绍了作者及其领导的集体在国外重要刊物和国际学术会议上发表的大量低对称处理方法论文的内容，对各种方法和公式作了详细的数学推导，并列出了许多公式、表格、数据，以便于读者较快地掌握研究方法。

本书可作为物理、化学两系有关专业的研究生及大学高年级学生的参考书，对有关专业的研究人员、高校教师尤有参考价值。

晶体场和电子顺磁共振理论

赵 敏 光 著

责任编辑 陆晓明

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100707

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991年12月第一版　　开本：850×1168 1/32

1991年12月第一次印刷　　印张：10 3/4

印数：0001—1 120　　字数：281 000

ISBN 7-03-002448-6/O·458

定价：11.70元

前　　言

晶体场理论和电子顺磁共振理论是处理晶体中过渡金属离子、稀土金属离子能级和跃迁的两种方法，在物理学、化学、激光学、材料科学、矿物谱学、微观生物物理学及高温超导等数个领域有广泛的应用，已成为两门重要的边缘学科。

本书的框架在 1978 年已完成，并以讲义形式在全国有关高等院校、研究所交流了两千多册，后来又重印了两次。1979 年至 1985 年，作者应邀先后在中国科学院几个研究所及全国第三届磁学理论讨论会上系统讲授这一课题时，一些同志对讲义提出了一些宝贵的建议，使作者受益不浅。

经过多次修改，本书与已有的专著相比，有以下特点：

一、已有的几本名著着重介绍了立方场近似下的处理方法，对低对称场只略作介绍。实际上，真实晶体都属于低对称性，因此，有必要出版一本着重讲低对称性的专著。本书正是根据作者及他的学生们在国外重要刊物和国际学术会议上发表的大量低对称处理方法的论文内容整理编写的。

二、已有的专著对许多重要公式和结论只作原则性介绍，不作详细推导，较难掌握。本书则对各种方法和公式作了示范性的详细数学推导，便于读者较快掌握研究方法，进入有关研究领域。

三、本书内容包括作者所领导的集体近 10 年来在国际第一流刊物：《物理评论》(美国)、《应用物理学报》(美国)、《物理学报 C：固体物理》(英国)、《物理学报 B》(德国)、《物理学报》(法国)、《国际电子电器工程学报》(美国)、《固体物理 B》(德国)、《固体通讯》(美国)、《固体中的物理与化学》(美国)、《中国科学》以及国际高压会议、欧洲高压会议、国际磁学与磁性材料会议上发表、报告的上百篇论文，涉及的领域包括晶体场理论、电子顺磁共振理论、高压物

理、化学物理、量子矿物学、材料科学和高温超导等，对多个领域的读者均有参考价值.

由于推导的公式太多，虽经研究生们核算多遍，仍难免出现错误或笔误，欢迎读者指出，以便再版时更正.

赵敏光

1990年10月4日于成都

目　　录

第一章　自由离子的多重态理论

§1.1　单电子波函数

在球对称势场中，单电子波函数ψ可分离变量为两个函数R和Y的乘积：

$$\left.\begin{aligned}&\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)=R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)\\&l=0,1,2,\cdots\\&m_l=-l,-l+1,\cdots,0,1,\cdots,l-1,l\end{aligned}\right\}\tag{1.1}$$

其中 $R_{nl}(r)$ 为径向波函数，其形式与球对称势场 $V(r)$ 有关；$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ 为复球谐函数，它是轨道角动量平方 $\hat{l}^2$ 及角动量投影 $\hat{l}_z$ 的共同本征函数，与球对称势 $V(r)$ 的具体形状无关。

从线性组合复球谐函数，可得实球谐函数：

$$\left.\begin{aligned}&Z_{l0}=Y_{l0}\\&Z_{l,m}^{c}=\frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{l-m_l}+(-1)^{m_l}Y_{l,m_l}]\\&Z_{l,m}^{s}=\frac{i}{\sqrt{2}}[Y_{l-m_l}-(-1)^{m_l}Y_{l,m_l}]\end{aligned}\right\}\tag{1.2}$$

$$(i=\sqrt{-1})$$

常用的 Y_{l,m_l} 列于表 1.1 中。

§1.2　多电子体系的多重态波函数[1,2,3]

当略去自旋-轨道耦合作用时，核电荷为 Ze 的N电子体系的

表 1.1 常用复球谐函数

	$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$	$Y_{l,m_l}(x,y,z)$
Y_{00}	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{1}{2}}$
Y_{10}	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{3}{2}}\ \cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{3}{2}}\ \frac{z}{r}$
$Y_{1\pm1}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{3}{4}}\ \sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{3}{4}}\ \frac{x\pm iy}{r}$
Y_{20}	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{5}{8}}(2\cos^2\theta - \sin^2\theta)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{5}{8}}\ \frac{3z^2 - y^2}{r^2}$
$Y_{2\pm1}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{15}{4}}\ \cos\theta\sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{15}{4}}\ \frac{z(x\pm iy)}{r^2}$
$Y_{2\pm2}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{15}{16}}\ \sin^2\theta e^{\pm i2\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{15}{16}}\ \frac{(x\pm iy)^2}{r^2}$
Y_{30}	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{7}{8}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{7}{8}}\ \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$
$Y_{3\pm1}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{21}{32}}\ \sin\theta(5\cos^2\theta - 1)e^{\pm i\varphi}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{21}{32}}\ \frac{(x\pm iy)(5z^2 - r^2)}{r^3}$
$Y_{3\pm2}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{105}{16}}\ \cos\theta\sin^2\theta e^{\pm i2\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{105}{16}}\ \frac{z(x\pm iy)}{r^3}$
$Y_{3\pm3}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{35}{32}}\ \sin^3\theta e^{\pm i3\varphi}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{35}{32}}\ \frac{(x\pm iy)^3}{r^3}$
Y_{40}	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{9}{128}}\ (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{9}{128}}\ \frac{(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)}{r^4}$
$Y_{4\pm1}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{45}{32}}\ \sin\theta(7\cos^3\theta - 3\cos\theta)e^{\pm i\varphi}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{45}{32}}\ (x\pm iy)\ \frac{7z^3 - 3zr^2}{r^4}$
$Y_{4\pm2}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ \sqrt{\frac{45}{64}}\ \sin^2\theta(7\cos^2\theta - 1)e^{\pm i2\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{45}{64}}\ (x\pm iy)^2\frac{(7z^2 - r^2)}{r^4}$
$Y_{4\pm3}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{315}{32}}\ \sin^3\theta \times\cos\theta e^{\pm i3\varphi}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{315}{32}}\ \frac{z(x\pm iy)^3}{r^4}$
$Y_{4\pm4}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{315}{256}}\sin^4\theta e^{\pm i4\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{315}{256}}\ \frac{(x\pm iy)^4}{r^4}$

表 1.1（续）

	$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$	$Y_{l,m_l}(x,y,z)$
Y_{50}	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{11}{2}}\frac{1}{8}(63\cos^5\theta - 70\cos^3\theta + 15\cos\theta)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{11}{2}}\frac{1}{8}\frac{(63z^5 - 70z^3r^2 + 15zr^4)}{r^5}$
$Y_{5\pm1}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{165}{256}}\sin\theta \times (21\cos^4\theta - 14\cos^2\theta + 1)e^{\pm i\varphi}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{165}{256}}\frac{(x\pm iy)(21z^4-14z^2r^2+r^4)}{r^5}$
$Y_{5\pm2}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{1155}{64}}\sin^2\theta(3\cos^3\theta - \cos\theta)e^{\pm i2\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{1155}{64}}\frac{(x\pm iy)^2(3z^3 - zr^2)}{r^5}$
$Y_{5\pm3}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{385}{512}}\sin^3\theta \times (9\cos^2\theta - 1)e^{\pm i3\varphi}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{385}{512}}\frac{(x\pm iy)^3(9z^2 - r^2)}{r^5}$
$Y_{5\pm4}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{3465}{256}}\cos\theta\sin^4\theta e^{\pm i4\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{3465}{256}}\frac{z(x\pm iy)^4}{r^5}$
$Y_{5\pm5}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{693}{512}}\sin^5\theta e^{\pm i5\varphi}$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{693}{512}}\frac{(x\pm iy)^5}{r^5}$

定态方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\sum^{N}\frac{e^2}{r_{ij}}\right]\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

其中 μ 为电子的质量；∇_i^2 为第 i 个电子的 Laplace 算符；Ze^2/r_i 为第 i 个电子与原子核间的 Coulomb 势；e^2/r_{ij} 为第 i 个电子与第 j 个电子间的 Coulomb 排斥势能；Ψ 为N电子体系的总波函数，它与所有N个电子的空间和自旋坐标有关，即

$$\Psi = \psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{\sigma}_1;\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{\sigma}_2;\cdots;\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{\sigma}_N) \quad (1.4)$$

其中 $\boldsymbol{r}_i(r_i,\theta_i,\varphi_i)$ 为第 i 个电子的空间坐标；$\boldsymbol{\sigma}_i$ 为第 i 个电子的自旋坐标。

当 $N>1$ 时，只能用近似法求解式(1.3)。

我们研究最基本的近似——中心场近似. 在 Hamilton 算符中加一等于零的项

$$\sum_{i=1}^{N} eV(r_i) - \sum_{i=1}^{N} eV(r_i)$$

则 $$\hat{\mathscr{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\sum^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} eV(r_i) - \sum_{i=1}^{N} eV(r_i) \tag{1.5}$$

令

$$\hat{\mathscr{H}}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} eV(r_i) \tag{1.6}$$

$$\hat{\mathscr{H}}_1 = -\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{Ze^2}{r_i} - eV(r_i)\right] + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\sum^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{1.7}$$

则

$$\hat{\mathscr{H}} = \hat{\mathscr{H}}_0 + \hat{\mathscr{H}}_1 \tag{1.8}$$

可适当选择 $V(r)$使得 $\hat{\mathscr{H}}_1$为叠加在 $\hat{\mathscr{H}}_0$上的微扰,而 $\hat{\mathscr{H}}_0\Psi = E_0\Psi$ 可精确求解. $\sum\limits_i eV$ 称为屏蔽势.

在独立粒子模型的近似下，总波函数Ψ可用单电子波函数的乘积表示;再加 Pauli 原理的限制，N电子波函数可写成 Slater 行列式

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \phi_{a_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{\sigma}_1) & \phi_{a_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{\sigma}_1)\cdots & \phi_{a_N}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{\sigma}_1) \\ \phi_{a_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{\sigma}_2) & \phi_{a_2}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{\sigma}_2)\cdots & \phi_{a_N}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{\sigma}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{a_1}(\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{\sigma}_N) & \phi_{a_2}(\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{\sigma}_N)\cdots & \phi_{a_N}(\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{\sigma}_N) \end{vmatrix} \tag{1.9}$$

上式常简写成

$$\Psi = |\phi_{a_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{\sigma}_1)\phi_{a_2}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{\sigma}_2)\cdots\phi_{a_N}(\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{\sigma}_N)| \tag{1.10}$$

即只写出行列式的对角元素. 式中 $\phi_{a_j}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{\sigma}_i)$为第 i 个电子的波函数,它是方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2 - eV(r_i)\right]\phi_{a_j} = \varepsilon_i\phi_{a_j}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{\sigma}_i) \tag{1.11}$$

的解,其形式为:

$$\left\{\begin{array}{l} \phi_{a_j}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{\sigma}_i) = R_{n_jl_j}(r_i)Y_{l_jm_{lj}}(\theta_i,\varphi_i)\left\{\begin{array}{l}\alpha(\sigma_i)\\ \beta(\sigma_i)\end{array}\right\} \\ \qquad a_j \equiv (n_j, l_j, m_{lj}) \end{array}\right. \tag{1.12}$$

并且有以下正交归一化关系：

$$\sum_{\sigma=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi^*_{a_k}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{\sigma}_i)\phi_{a_j}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{\sigma}_i)d\tau = \delta_{n_k n_j}\delta_{l_k l_j}\delta_{m_{l_k} m_{l_j}}\delta_{m_{s_k} m_{s_j}} \tag{1.13}$$

$$\sum_{\sigma_1=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \cdots \sum_{\sigma_N=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \cdots \iiint_{-\infty}^{\infty} d\tau_N \Psi^*\Psi = 1 \tag{1.14}$$

$$\sum_{\sigma_1=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \cdots \sum_{\sigma_N=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \cdots \iiint_{-\infty}^{\infty} d\tau_N \Psi^*\Psi' = 0 \tag{1.15}$$

$$(a_1,a_2,\cdots,a_N) \neq (a'_1,a'_2,\cdots,a'_N)$$

同单电子情形一样，球对称体系的总轨道角动量 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 和总自旋角动量 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 存在以下关系：

$$\left.\begin{aligned}
&\hat{L}^2\Psi(L,M_L,S,M_S) = L(L+1)\Psi(L,M_L,S,M_S)\\
&\qquad L = 0,1,2,\cdots\\
&\hat{L}_Z\Psi(L,M_L,S,M_S) = M_L\Psi(L,M_L,S,M_S)\\
&\qquad M_L = -L,-L+1,\cdots,L-1,L
\end{aligned}\right\} \tag{1.16}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\hat{S}^2\Psi(L,M_L,S,M_S) = S(S+1)\Psi(L,M_L,S,M_S)\\
&\qquad S = 0,\ \frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\ 2,\cdots\\
&\hat{S}_Z\Psi(L,M_L,S,M_S) = M_S\Psi(L,M_2,S,M_S)\\
&\qquad M_S = -S,-S+1,\cdots,S-1,S
\end{aligned}\right\} \tag{1.17}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\hat{L}_\pm\Psi(L,M_L,S,M_S) \equiv (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y)\Psi(L,M_L,S,M_S)\\
&= \sqrt{L(L+1)-M_L(M_L+1)}\Psi(L,M_L\pm 1,S,M_S)\\
&\hat{S}_\pm\Psi(L,M_L,S,M_S) = \sqrt{S(S+1)-M_S(M_S+1)}\\
&\qquad \times\Psi(L,M_L,S,M_S\pm 1)
\end{aligned}\right\} \tag{1.18}$$

考虑到 $\hat{\boldsymbol{L}} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{l}_i$ 和 $\sum_{i=1}^{N} \hat{\boldsymbol{S}} = \boldsymbol{S}_i$，并省去单电子量子数 l_i，s_i，将N电子行列式波函数写为

$$\Psi = \Psi(m_{l_1},m_{s_1};m_{l_2},m_{s_2};\cdots;m_{l_N},m_{s_N}) \tag{1.19}$$

则根据单电子角动量的性质，得到以下公式：

$$\hat{L}^2\Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N})$$

$$= \left[\sum_{i=1}^{N} l_i(l_i+1) + \sum_{i \neq j}^{N} m_{l_i} m_{l_j}\right]$$

$$\times \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N} m_{s_N})$$

$$+ \left[\sum_{i \neq j}^{N} \sqrt{l_i(l_i+1) - m_{l_i}(m_{l_i}-1)}\right.$$

$$\left.\times \sqrt{l_j(l_j+1) - m_{l_j}(m_{l_j}+1)}\,\right]$$

$$\times \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_i-1}, m_{s_i}; \cdots;$$

$$m_{l_j+1}, m_{s_j}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \tag{1.20}$$

$$\hat{S}^2\Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N})$$

$$= \left[\sum_{i=1}^{N} s_i(s_i+1) + \sum_{i \neq j}^{N} m_{s_i} m_{s_j}\right]$$

$$\times \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N})$$

$$+ \left[\sum_{i \neq j} \sqrt{s_i(s_i+1) - m_{s_i}(m_{s_i}-1)}\right.$$

$$\left.\times \sqrt{s_j(s_j+1) - m_{s_j}(m_{s_j}+1)}\right]$$

$$\times \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_i}, m_{s_i-1}; \cdots;$$

$$m_{l_j}, m_{s_j+1}; \cdots; m_{l_N}; m_{s_N}) \tag{1.21}$$

$$\hat{L}_Z\Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) = M_L\Psi(m_{l_1}, m_{i_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N})$$

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \cdots + m_{l_N} \tag{1.22}$$

$$\hat{S}_Z\Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) = M_s\Psi(m_1, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N})$$

$$M_s = m_{s_1} + m_{s_2} + \cdots + m_{s_N} \tag{1.23}$$

$$\hat{L}_\pm\Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_2} m_{s_2}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N})$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sqrt{l_i(l_i+1) - m_{l_i}(m_{l_i} \pm 1)}$$

$$\times \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_i \pm 1}, m_s; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \tag{1.24}$$

$$\hat{S}_\pm\Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_i}, m_{s_i}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N})$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - m_{s_i}(m_{s_i} \pm 1)}$$

$$\times \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_i}, m_{s_i \pm 1}; \cdots) \tag{1.25}$$

注意，以上行列式波函数 ϕ 是 $\hat{L}_Z$ 和 $\hat{S}_Z$ 的本征函数，但不一定是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{S}^2$ 的本征函数，即它一般并不等同于 $\Psi(L, M_L, S_1, M_S)$。

在 LS 耦合图象中，本征矢可写成 $|\alpha LSM_LM_S\rangle$，其中 α 标记第五个观察量。多电子能量状态或谱项可标记为 ${}^{2s+1}L$，$L=0,1,2,3,4,5,\cdots$ 对应 $S,P,D,F,G,H,\cdots$；而 $2S+1$ 称为谱项的自旋多重度。下面我们求 d^N 电子组态的微观态和多重态谱项波函数。

为了由单电子波函数构造多电子 $\Psi(L,M_L,S,M_S)$，常利用以下法则：

(1) $\phi(L,M_L,S,M_S)$ 可表示为由 M_L，M_S 方块图所组成的 ϕ 函数的线性组合；

(2) 若已知某一波函数 $\Psi(L,M_L,S,M_S)$，则所有其它具有相同 L,S 的谱项波函数 $\Psi(L,M'_L,S,M'_S)$，可由重复应用升、降算符 $\hat{L}_\pm$ 和 $\hat{S}_\pm$ 来得到；

(3) 函数 $\Psi(L,M_L,S,M_S)$ 应正交归一化

$$\langle\Psi(L,M_L,S,M_S)|\Psi'(L',M'_L,S',M'_S)\rangle = \delta_{LL'}\delta_{M_LM'_L}\delta_{SS'}\delta_{M_SM'_S} \tag{1.26}$$

作为例子，我们研究 nd^2 和 nd^3 组态。

1°. nd^2 组态的微观态和谱项波函数

单电子 nd 层，对应 $l=2$，故 $m_l=2,1,0,-1,-2$，即有五重轨道简并；又由于 $m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$，有二重自旋简并，故总简并度为 $(2l+1)(2s+1)=10$。当两个 d 电子中的一个进入了十个简并单电子态之一，则据 Pauli 不相容原理，第二个电子只能填充剩下的九个态之一.例如，若第一个电子在 $m_l=2$，$m_s=\frac{1}{2}$ 的态(记为 2^+)，则另一个电子只能填充状态 2^-，1^+，1^-，0^+，0^-，-1^+，-1^-，-2^+，-2^- 中的一个，因此，可能的 $\phi(m_{l_1},m_{s_1};m_{l_2},m_{s_2})$

为:

$\phi(2^+,2^-)$, $\phi(2^+,1^+)$, $\phi(2^+,1^-)$, $\phi(2^+,0^+)$, $\phi(2^+,0^-)$, $\phi(2^+,-1^+)$, $\phi(2^+,-1^-)$, $\phi(2^+,-2^+)$, $\phi(2^+,-2^-)$.

同理,若第一个电子进入 2^- 态,则第二个电子只能填充 2^+, 1^+, 1^-, 0^+, 0^- -1^+, -1^-, -2^+, -2^- 态之一。总微观态数目为 $C_2^{10}=\frac{10!}{2!8!}=45$, d^2 组态的 ϕ 函数(微观态)如表 1.2。

表 1.2 d^2 组态中的 ϕ 函数(微观态)

m_{l_1}	m_{l_2}	M_L \ M_S	1	0	−1
2	2	4		$\phi(2^+,2^-)$	
2	1	3	$\phi(2^+,1^+)$	$\phi(2^+,1^-)$, $\phi(2^-,1^+)$	$\phi(2^-,1^-)$
2 1	0 1	2	$\phi(2^+,0^+)$	$\phi(2^+,0^-)$, $\phi(2^-,0^+)$ $\phi(1^+,1^-)$	$\phi(2^-,0^-)$
2 1	−1 0	1	$\phi(2^+,-1^+)$ $\phi(1^+,0^+)$	$\phi(2^+,-1^-)$, $\phi(2^-,-1^+)$ $\phi(1^+,0^-)$, $\phi(1^-,0^+)$	$\phi(2^-,-1^-)$ $\phi(1^-,0^-)$
2 1 0	−2 −1 0	0	$\phi(2^+,-2^+)$ $\phi(1^-,-1^+)$	$\phi(2^+,-2^-)$, $\phi(2^-,-2^+)$ $\phi(1^+,-1^-)$, $\phi(1^-,-1^+)$ $\phi(0^+,0^-)$	$\phi(2^-,-2^-)$ $\phi(1^-,-1^-)$
1 0	−2 −1	−1	$\phi(1^+,-2^+)$ $\phi(0^+,-1^+)$	$\phi(1^+,-2^-)$, $\phi(1^-,-2^+)$ $\phi(0^+,-1^-)$, $\phi(0^-,-1^+)$	$\phi(1^-,-2^-)$ $\phi(0^-,-1^-)$
0 −1	−2 −1	−2	$\phi(0^+,-2^+)$	$\phi(0^+,-2^-)$, $\phi(0^-,-2^+)$ $\phi(-1^+,-1^-)$	$\phi(0^-,-2^-)$
−1	−2	−3	$\phi(-1^+,-2^+)$	$\phi(-1^+,-2^-)$, $\phi(-1^-,-2^+)$	$\phi(-1^-,-2^-)$
−2	−2	−4		$\phi(-2^+,-2^-)$	

由式 (1.20) 可得

$$\hat{L}^2\phi(2^+,2^-)=12\phi(2^+,2^-)+8\phi(2^+,2^-)$$
$$=20\phi(2^+,2^-)$$

故得

$$\hat{L}^2\phi(2^+,2^-)=4(4+1)\phi(2^+,2^-)$$

这说明 $\phi(2^+,2^-)$ 是 $L=4$ 的本征函数，即

$$\Psi(4,4,0,0)=\phi(2^+,2^-) \tag{1.27}$$

这是 ^1G 项的一个已知波函数，其它 ^1G 项的波函数 $\Psi(4,M_L,0,0)(M_L=3,2,1,0,-1,-2,-3,-4)$ 可用下降算符 $\hat{L}_-$ 逐次作用来求出。

例如，由式(1.18)，有

$$\hat{L}_-\Psi(4,4,0,0)=\sqrt{4(4+1)-4(4-1)}\,\Psi(4,4-1,0,0)$$
$$=2\sqrt{2}\,\Psi(4,3,0,0) \tag{1.28}$$

另据式(1.24)，又有

$$\hat{L}_-\phi(2^+,2^-)=\sqrt{2(2+1)-2(2-1)}\,\phi(1^+,2^-)$$
$$+\sqrt{2(2+1)-2(2-1)}\,\phi(2^+,1^-)$$
$$=2[\phi(1^+,2^-)+\phi(2^+,1^-)]$$
$$=2[\phi(2^+,1^-)-\phi(2^-,1^+)] \tag{1.29}$$

在式(1.29)的推导中，利用了行列式的性质：

$$\phi(1^+,2^-)=-\phi(2^-,1^+).$$

由于 $\Psi(4,4,0,0)=\phi(2^+,2^-)$，由式(1.28)和(1.29)，故可得

$$2\sqrt{2}\,\Psi(4,3,0,0)=2[\phi(2^+,1^-)-\phi(2^-,1^+)]$$

整理后得

$$\Psi(4,3,0,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(2^+,1^-)-\phi(2^-,1^+)] \tag{1.30}$$

对上式再作 $\hat{L}_-$，得

$$\sqrt{2\times 7}\,\Psi(4,2,0,0)=\sqrt{\frac{1}{2}}[\sqrt{6}\,\phi(0^+,2^-)$$
$$+\sqrt{4}\,\phi(1^+,1^-)-\sqrt{6}\,\phi(0^-,2^+)$$
$$-\sqrt{4}\,\phi(1^-,1^+)]$$

经整理后得

$$\Psi(4,2,0,0)=\sqrt{\frac{3}{14}}\,\phi(2^+,0^-)$$

$$+\sqrt{\frac{8}{14}}\,\phi(1^+,1^-)-\sqrt{\frac{3}{14}}\,\phi(2^-,0^+) \qquad (1.31)$$

对于 ^3F 态,显而易见

$$\Psi(3,3,1,1)=\phi(2^+,1^+)$$

对上式作用以 $\hat{L}_-$，得

$$\sqrt{6}\,\Psi(3,2,1,1)=\sqrt{4}\,\phi(1^+,1^+)+\sqrt{6}\,\phi(2^+,0^+)$$

由于 $\phi(1^+,1^+)\equiv 0$，故上式简化为

$$\Psi(3,2,1,1)=\phi(2^+,0^+) \qquad (1.32)$$

上式作用以 $\hat{S}_-$，得

$$\sqrt{2}\,\Psi(3,2,1,0)=\phi(2^-,0^+)+\phi(2^+,0^-)$$

整理后得

$$\Psi(3,2,1,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(2^+,0^-)+\phi(2^-,0^+)] \qquad (1.33)$$

对于 ^1D，一般 $\Psi(2,2,0,0)$ 应是 $\phi(2^+,0^-)$，$\phi(2^-,0^+)$，$\phi(1^+,1^-)$ 的线性组合:

$$\Psi(2,2,0,0)=a\phi(2^+,0^-)+b\phi(2^-,0^+)+c\phi(1^+,1^-)$$

它应该与 $\Psi(3,2,1,0)$ 和 $\Psi(4,2,0,0)$ 正交,于是得

$$\sqrt{3}\,a-\sqrt{3}\,b+\sqrt{8}\,c=0$$

$$a+b=0$$

加上归一化条件 $a^2+b^2+c^2=1$，得

$$\Psi(2,2,0,0)=\sqrt{\frac{2}{7}}\,\phi(2^+,0^-)$$

$$-\sqrt{\frac{2}{7}}\,\phi(2^-,0^+)-\sqrt{\frac{3}{7}}\,\phi(1^+,1^-) \qquad (1.34)$$

现在求 ^3P 态的波函数 $\Psi(1,1,1,1)$. 将前面得到的 $\Psi(3,2,1,1)$ 作用以 $\hat{L}_-$，得

$$\Psi(3,1,1,1)=\sqrt{\frac{3}{5}}\,\phi(2^+,-1^+)+\sqrt{\frac{2}{5}}\,\phi(1^+,0^+) \qquad (1.35)$$