

序

在本书的卷二中，即《结构化学》中，没有对配位场理论作系统化的论述，只有两个节中涉及到这个领域并用了它的个别理论结果而未予推导。

虽然配位场理论这个主题在国外已不是一个新领域，但近年来十分活跃。可惜物理化学书中至今对此仍无深入的系统化论述。有鉴于此，本书在物质结构部分为此主题专设一卷（即卷三）——《配位场理论》，由赵敏光教授编著，内中包括了编著者在《中国科学》、美国《物理评论》和英国《物理学报C》等刊物发表的配位场理论创作。卷三的内容曾几度用作教材，收到良好的效果。

我们希望卷三的内容会对物理化学的读者、教师与研究工作者有所助益。如书中有错误失宜之处，谨希读者赐教。

刘叔仪

1983年于中国科学技术大学

前 言

配位场理论又叫晶体中的多重态理论。它是处理过渡金属离子、稀土金属离子能级和跃迁的一种有效方法，在物理、化学、矿物学、激光学、顺磁谱学中，有着广泛的应用，已成为一门重要的边缘学科。

处理过渡金属离子、稀土金属离子与它的配位体之间的结合问题，最初采用的是价键轨道法；后来，Bethe和Van Vleck等人采用与价键法完全不同的方法来处理络离子的能级和磁性质，获得了很大成功，奠定了微观磁学的基础。按照他们的方法，络合物中心的金属离子的价电子只受到配位体的静电作用，其对称性与它的配位体排列对称性一样。处理这种作用用微扰论和群论作工具。这种方法可称为晶体场近似。后来，这种方法与分子轨道法结合起来，成了现在流行的配位场方法。七十年代，随着从头计算法(*ab initio*)的发展，人们试图用它代替配位场论，可惜，至今未能取得系统地与实验相符合的结果。正是这个原因，配位场论近几年来又引起了人们的广泛兴趣，出现了许多论文。在这样的历史背景下，我产生了写一本配位场论的想法。去年，《物理化学原理》主编、中国科技大学教授刘叔仪同志建议我完成这套书的卷三，内容是配位场论。这样，我的想法终于变成了行动。

本书的框架在1978年已完成，并以《配位场理论（提纲）》的讲义形式，在全国有关院、所交流了二千多册，后来又重印了两次。1979年至1981年，我先后应邀到中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院地球化学研究所、中国科学院成都有机化学研

究所、贵州省自然科学专题讲座委员会讲授这一课题时，一些同志对原讲义提出了一些批评和建议，使我受益不浅。正是这些宝贵的意见，帮助我确定了这本书的内容和安排。

本书的许多公式和表格曾由中国科技大学固体光谱研究生洪小雨、熊权、万志民等同志，四川师范大学固体物理研究生李福珍、李北民、万克宁、尚勃、沈国寅、赵兵等同志，助教杜懋陆、余万能同志以及物理系八二级毕业生王加莉、陆开选同志加以推导和验算，为保证本书在科学上的可靠性作出了贡献。贵州人民出版社科技编辑室的有关同志也为本书的出版，花了许多心血。趁本书出版的机会，谨向刘叔仪教授以及上述有关同志表示谢意！

欢迎读者对本书提出批评和指正。

赵 敏 光

1983年11月23日于四川师范大学

目 录

前 言

第一章 量子力学

- § 1 微观粒子的波粒二象性····· (1)
- § 2 薛定谔方程的建立和算符 \hat{p} 、 \hat{x} 的引入 ····· (4)
- § 3 叠加原理和线性算符····· (6)
- § 4 力学量算符的基本对易关系式····· (7)
- § 5 力学量的统计平均值和均方误差····· (11)
- § 6 本征值、本征函数和自轭算符····· (12)
- § 7 展开定理和某些结论····· (14)
- § 8 狄拉克表述····· (17)
- § 9 粒子在球对称场中的运动····· (26)
- § 10 升降算符····· (32)
- § 11 态矢和算符的矩阵表示····· (34)
- § 12 定态微扰论····· (44)
- § 13 原子轨道和原子结构····· (51)
- § 14 两个角动量的耦合和CG系数····· (61)

第二章 自由离子的多重态理论

- § 1 单电子波函数····· (69)
- § 2 多电子体系的多重态波函数····· (72)
- § 3 多电子谱项能级····· (98)
- § 4 自旋-轨道耦合····· (111)

§ 5	轨道-轨道相互作用和Trees改正	(116)
§ 6	参量对观察谱的拟合	(117)
§ 7	d^N 组态的双Slater函数模型	(120)

第三章 群论基础

§ 1	群论	(130)
§ 2	群表示论	(137)
§ 3	连续旋转群和双值群	(161)

第四章 配位场理论

§ 1	基本假设	(179)
§ 2	晶场位能的计算公式	(180)
§ 3	点群对称性对晶场位能的限制	(183)
§ 4	点电荷近似和点偶极子近似	(186)
§ 5	点荷晶场位能的推导	(187)
§ 6	d^1 或 d^9 组态的晶场能级	(190)
§ 7	d^n 组态 (弱场图象)	(202)
§ 8	d^n 组态 (强场图象)	(234)
§ 9	离子的基项和洪德定则的破坏	(261)
§ 10	Kramers简并度和Jahn-Teller效应	(263)
§ 11	低对称场中的 d^n 离子能级	(264)
§ 12	点群对称下的自旋-轨道耦合	(284)
§ 13	等效算符法	(291)
§ 14	分子轨道法	(300)

第五章 络离子的光学和磁学性质

§ 1	吸收系数和振子强度	(306)
§ 2	跃迁的性质	(307)
§ 3	络离子吸收光谱的理论识别	(308)
§ 4	Jørgensen光谱化学序	(316)

§ 5	穿钻序	(318)
§ 6	外磁场中的原子	(318)
§ 7	电子顺磁共振(<i>EPR</i>)	(320)
§ 8	顺磁磁化率	(331)
§ 9	Cs_3CoCl_5 中 CoCl_4^{2-} 离子的 <i>EPR</i> 参量和磁化率	(335)

量子力学

§ 1 微观粒子的波粒二象性

(一) 德布罗意假设

受到光具有波粒二象性的启发，德布罗意 (de Broglie) 于 1924 年提出了电子等微观粒子也具有波粒二象性的大胆假设。他说：“整个世纪以来，在光学上，比起波动的研究方法来，是过于忽略了粒子的研究方法；在实物理论上，是否发生了相反的错误呢？是不是我们把粒子的图象想得太多，而过于忽略了波的图象？”从这种思想出发，他假定适用于光子的波粒二象性的关系式也适用于电子等实物微粒，即粒子的能量 E 和动量 p 与波的频率或波长存在关系式：

$$\begin{cases} E = h\nu, \\ p = m\mathbf{v} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n}, \end{cases} \quad (1-1)$$

其中 h 为普朗克常数 ($h = 6.625 \times 10^{-27}$ 尔格)， ν 为波的频率， λ 为波的波长， \mathbf{n} 为传播方向的单位矢量， m 为粒子的质量， \mathbf{v} 为粒子速度。

对于平面波，德布罗意波的波函数为

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} \quad (1-2)$$

$$(\hbar = h/2\pi),$$

这种假设是否正确应由实验来检验。

(二) 电子衍射

德布罗意假设在1927年为戴维逊(Davission)和盖末(Germer)的电子衍射实验所直接证实。

电子衍射实验示意图如图1-1。

令一束具有一定速度 v 的电子束射到晶体上, 出射后的电子由照片收集, 产生图象。

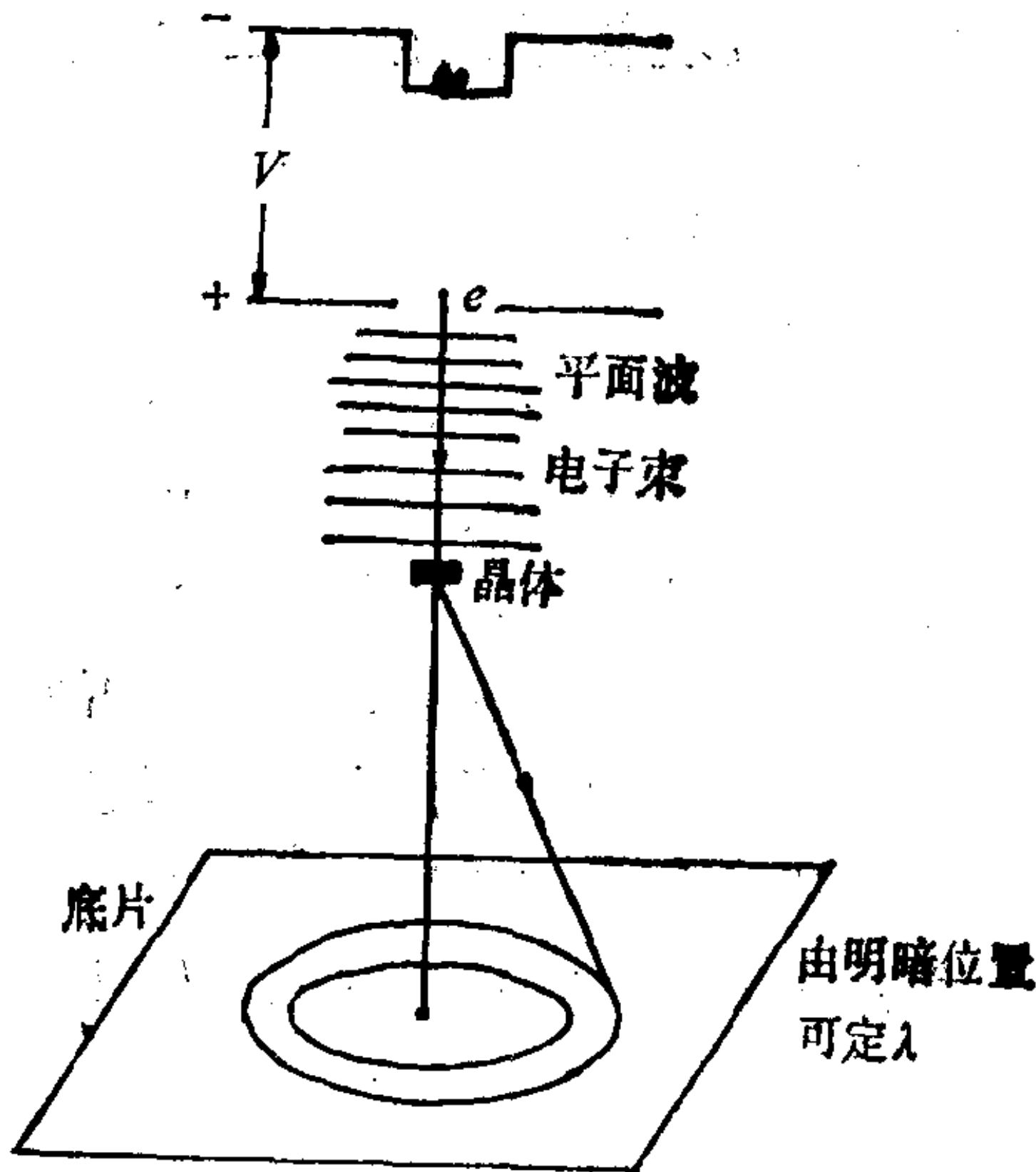


图1-1 电子衍射示意图

设电子的速度由加速电势差得到, 则我们有

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{300} eV, \quad (1-3)$$

其中, $e = 4.8 \times 10^{-10}$ 静电单位, 为电子电荷; 电压 V 以伏特为单位。

将(1-3)式代入(1-1)式, 得德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h \sqrt{150}}{\sqrt{meV}} \approx \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA} \approx \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad (1-4)$$

由上式得到以下数字结果：

电压 V (伏特)	电子波长 λ (\AA)
100	1.2
1000	0.4
10000	0.12
100000	0.04

由上面的数字结果可见，要实现电子衍射，“光栅”间隔应为 \AA 的数量级，这只有用晶体才能实现。戴维逊和盖末用镍单晶体获得了电子衍射图，并且证实了 $p = \frac{h}{\lambda} = mv$ 的正确性。后来，进一步发现质子射线、中子射线、 α 射线、原子、分子射线都有衍射现象，这就证实了实物微粒具有波粒二象性。

(三) 波函数的统计解释

经典的声波和电磁波可具体了解为介质质点的位移振动或电磁场的场强振动在空间的传播，其波函数 ψ 直接描写质点振动位移或电磁场振动的场强的大小，而实物微粒的波函数本身却没有这样具体的意义。按波恩(Born)的解释，波函数的绝对值平方 $|\psi|^2$ 描述粒子在空间某点出现的几率密度。 $|\psi|^2$ 大的地方，发现粒子在该处的几率大； $|\psi|^2$ 小的地方，发现粒子在该处的几率小。这就是出现“明”、“暗”相间的衍射图象的原因所在。

由于一个粒子在整个空间出现的几率总和必然为1，因此实物微粒的波函数应满足归一化条件

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1, \quad (1-5)$$

其中 $d\tau = dx dy dz$ ，为空间体积元。

一个粒子在空间某一点出现的几率只能有一个确定的数值，故波函数还必须是单值的。一般还要求波函数是连续的、有限的。

§ 2 薛定谔方程的建立和算符 \hat{p} 、 $\hat{\mathcal{H}}$ 的引入

在经典力学中,粒子的运动状态由坐标 r 和动量 p 唯一确定,它们随时间变化的规律称为运动方程.在低速近似下,其形式为

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = f, \quad (1-6)$$

其中 f 为粒子所受的力, m 为其质量.

(1-6)式是一个对时间 t 为二次导数的微分方程,为了定解,需要知道初始时刻的位置 r_0 和速度 v_0 (或者动量 p_0).

与上述经典微粒的情况不同,对于微观粒子,已假定运动状态由波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 唯一确定,因此, Ψ 的运动方程只能包括时间的一次导数.下面,我们就来建立微观粒子的低速运动微分方程.(注意:建立方程不等于推导方程,因为基本方程是一种假设,是不能逻辑地推导出来的,否则,它就不再是基本方程了.)

已知,德布罗意波为

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} \quad (1-7)$$

对上式求偏导数,得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi,$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{i}{\hbar} p_x \left(\frac{i}{\hbar} p_x \Psi \right) = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi,$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \Psi,$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \Psi.$$

于是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] = \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m} \Psi.$$

(1-8)

但是，根据动能公式，我们有

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = E, \quad (1-9)$$

故

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] = E\Psi. \quad (1-10)$$

又

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} E\Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} \\ &= -\frac{i}{\hbar} E\Psi, \end{aligned} \quad (1-11)$$

故

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}.$$

因此得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

或

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (1-12)$$

令

$$\begin{cases} \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \\ \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \\ \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \\ \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \end{cases} \quad (1-13)$$

则 (1-12) 式可写成

$$\frac{1}{2m} [\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] \Psi = \hat{E}\Psi. \quad (1-14)$$

与 (1-9) 式相对比可见, 在量子力学中, 能量、动量按 (1-13) 式化为作用在波函数上的算符, 而它们彼此间的联系则与经典力学中相应量的联系一样, 这叫做对应关系。以后, 我们称 \hat{E} , $(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ 为能量、动量算符, 而称

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \quad (1-15)$$

为自由粒子的哈密顿算符。

由于一经典粒子在外势场 V 中的哈密顿为

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V,$$

据对应关系, 则在量子力学中的哈密顿算符为:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{V}, \quad (1-16)$$

其中 \hat{V} 为位能算符。

显然, (1-12) 或 (1-14) 两式的推广 (假设) 为

$$\left[\frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{V} \right] \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (1-17)$$

或

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V} \right] \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi, \quad (1-18)$$

这就是薛定谔方程。它对时间 t 的导数为一次, 因此只需知道 $[\Psi]_{t=0}$ 的值就可唯一确定任意时刻的 $\Psi(t)$ 。

令拉普拉斯算符为

$$\Delta \equiv \nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (1-19)$$

则 (1-18) 式也可写为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (1-20)$$

§ 3 叠加原理和线性算符

与经典物理中波的叠加原理相类比, 在量子力学中也引进了

一个基本假设，即认为：若 Ψ_1 、 Ψ_2 、 Ψ_3 ……为微观体系的可能态，则其线性迭加

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + \dots \quad (1-21)$$

也是体系的可能态，其中 c_1 、 c_2 、 c_3 ……为复常数，这一假定称为叠加原理。这条原理使得量子力学中的观察量算符都必须是线性算符。什么叫线性算符呢？所谓线性算符是这样一种算符 $\hat{\mathcal{L}}$ ，它满足

$$\hat{\mathcal{L}}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + \dots) = c_1\hat{\mathcal{L}}\Psi_1 + c_2\hat{\mathcal{L}}\Psi_2 + c_3\hat{\mathcal{L}}\Psi_3 + \dots, \quad (1-22)$$

其中 c_1 、 c_2 、 c_3 为复常数。

显然，能量算符 \hat{E} 和动量算符 $(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ 皆为线性算符，因为

$$\begin{aligned} & \hat{E}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + \dots) \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + \dots) \\ &= c_1 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1 + c_2 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_2 + c_3 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_3 + \dots \\ &= c_1 \hat{E}\Psi_1 + c_2 \hat{E}\Psi_2 + c_3 \hat{E}\Psi_3 + \dots, \end{aligned} \quad (1-23)$$

它满足线性算符的定义式(1-22)。

与此相反，算符 \sin 就不是线性算符，因为 $\sin(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) \neq c_1 \sin \Psi_1 + c_2 \sin \Psi_2$ 。同样， \log 也不是线性算符。

§ 4 力学量算符的基本对易关系式

(一) 动量算符的对易关系

因为

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \hat{p}_y \Psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \Psi \right] \\ &= -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \Psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{p}_y \hat{p}_x \Psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right] = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \Psi \\ &= -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial x} = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y}, \end{aligned}$$

故有

$$(\hat{p}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{p}_x) \Psi = 0.$$

由于 Ψ 是任意函数，得到

$$\hat{p}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{p}_x = 0, \quad (1-24)$$

记为

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0. \quad (1-25)$$

同理可得 $[\hat{p}_y, \hat{p}_z]$ 和 $[\hat{p}_z, \hat{p}_x]$ ，合起来得到

$$\begin{cases} [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = 0, \\ [\hat{p}_z, \hat{p}_x] = 0, \\ [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0. \end{cases} \quad (1-26)$$

这一式子说明，动量各分量的算符作用到函数上时，可互相交换先后次序，先作用 \hat{p}_y 再作用 \hat{p}_x ，与先作用 \hat{p}_x 再作用 \hat{p}_y 是一样的。

(二) 坐标与动量的对易关系

因为

$$x \hat{p}_x \Psi = x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x},$$

$$\hat{p}_x x \Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x \Psi) = -i\hbar \left(\Psi + x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right).$$

故有

$$(x \hat{p}_x - \hat{p}_x x) \Psi = i\hbar \Psi.$$

由于 Ψ 是任意函数，得

$$x \hat{p}_x - \hat{p}_x x = i\hbar, \quad (1-27)$$

$$\text{即 } [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (1-28)$$

同理可得其他类似的关系式，合起来得：

$$\left. \begin{aligned}
 [\hat{x}, \hat{p}_x] &= i\hbar \\
 [\hat{y}, \hat{p}_y] &= i\hbar \\
 [\hat{z}, \hat{p}_z] &= i\hbar \\
 [\hat{x}, \hat{p}_y] &= 0 \\
 [\hat{x}, \hat{p}_z] &= 0 \\
 [\hat{y}, \hat{p}_x] &= 0 \\
 [\hat{y}, \hat{p}_z] &= 0 \\
 [\hat{z}, \hat{p}_x] &= 0 \\
 [\hat{z}, \hat{p}_y] &= 0 \\
 [\hat{x}, \hat{y}] &= 0 \\
 [\hat{y}, \hat{z}] &= 0 \\
 [\hat{z}, \hat{x}] &= 0
 \end{aligned} \right\} \quad (1-29)$$

为了简化公式，令：

$$(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) = (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3);$$

$$(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3).$$

于是，

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_k] \equiv \hat{x}_i \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{x}_i = i\hbar \delta_{ik}; \quad (1-30)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_k] \equiv \hat{p}_i \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{p}_i = 0;$$

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_k] \equiv \hat{x}_i \hat{x}_k - \hat{x}_k \hat{x}_i = 0;$$

$$(i, k = 1, 2, 3),$$

其中

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k \\ 0, & i \neq k \end{cases} \quad (1-33)$$

称为克罗尼克符号。

(三) 角动量算符对易关系

在经典力学中，轨道角动量 L 定义为

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (1-34)$$

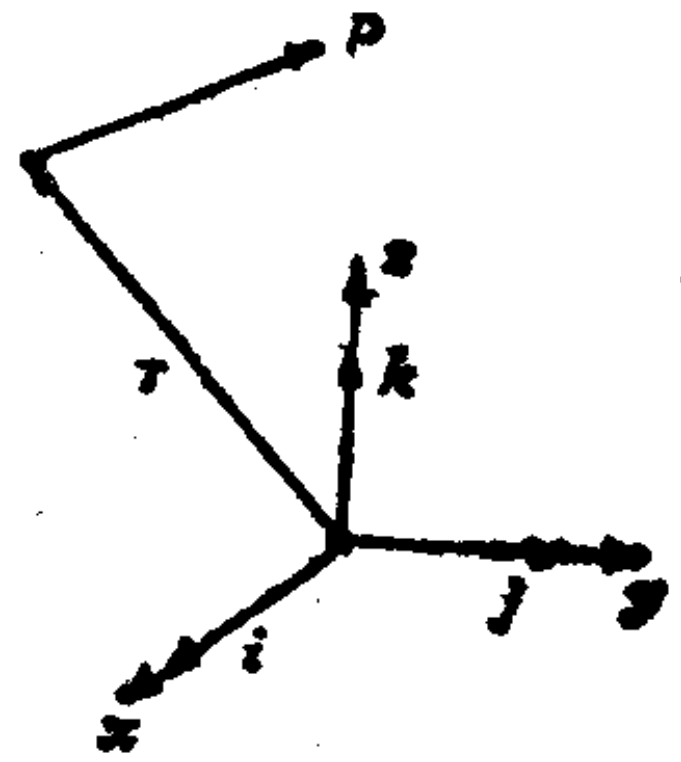


图1-2

其中 \mathbf{i} 、 \mathbf{j} 、 \mathbf{k} 为 x 、 y 、 z 方向的单位矢量，满足标积关系

$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1, \quad (1-35)$$

$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = 0, \quad (1-36)$$

根据对应关系，量子力学中的轨道角动量关系为

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}, \quad (1-37)$$

或写成

$$\begin{cases} \hat{L}_x = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y), \\ \hat{L}_y = (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z), \\ \hat{L}_z = (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x). \end{cases} \quad (1-38)$$

由上式得：

$$\begin{aligned} & \hat{L}_x \hat{L}_y \Psi - \hat{L}_y \hat{L}_x \Psi \\ &= (-i\hbar)^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial \Psi}{\partial x} - x \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) - \\ & \quad - (-i\hbar)^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial \Psi}{\partial z} - z \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) \\ &= \hbar^2 \left(-yz \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z \partial xy} - y \frac{\partial \Psi}{\partial x} + yx \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial x} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -zx \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial z} + zy \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \\
& + xz \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial \Psi}{\partial y} \\
& = i\hbar(-i\hbar) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi \\
& = i\hbar \hat{L}_z \Psi.
\end{aligned}$$

因为 Ψ 是任意函数，所以

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z. \quad (1-39)$$

同理可有类似的关系式，合起来得到：

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_k] = i\hbar \epsilon_{ikj} \hat{x}_j, \quad (1-40)$$

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_k] = i\hbar \epsilon_{ikj} \hat{L}_j, \quad (1-41)$$

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_k] = i\hbar \epsilon_{ikj} \hat{p}_j, \quad (1-42)$$

$$[\hat{L}_i, \hat{L}^2] = 0, \quad (1-43)$$

$$(i, k, j = 1, 2, 3),$$

其中，

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \quad (1-44)$$

ϵ_{ikj} 为全反对称三指标符号，任意交换两个指标时，它反号，例如 $\epsilon_{ijk} = -\epsilon_{jik}$ ， $\epsilon_{ijk} = -\epsilon_{ikj}$ ……，并且 $\epsilon_{123} = 1$ 。因此，若两指标相同时，它必为零，即 $\epsilon_{iik} = 0$ ， $\epsilon_{iji} = 0$ ……。

【例一】

$$[\hat{L}_1, \hat{x}_2] = i\hbar \epsilon_{12j} \hat{x}_j = i\hbar \epsilon_{123} \hat{x}_3 = i\hbar \hat{x}_3,$$

即 $[\hat{L}_x, \hat{y}] = i\hbar z.$

【例二】

$$[\hat{L}_1, \hat{L}_2] = i\hbar \epsilon_{12j} \hat{L}_j = i\hbar \epsilon_{123} \hat{L}_3,$$

即 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z.$

§ 5 力学量的统计平均值和均方误差

与经典力学不同，在量子力学中，力学量是运算符号，测量

该力学量具有统计意义。作为假定，我们认为某力学量 \mathcal{L} 的统计平均值为

$$\bar{\mathcal{L}} = \langle \mathcal{L} \rangle = \iiint_{\text{全部空间}} \Psi^* \hat{\mathcal{L}} \Psi d\tau. \quad (1-45)$$

这种平均值称为以几率密度 $\Psi^* \Psi$ 为权重的统计平均值，而均方偏差则被定义为

$$\langle (\Delta \mathcal{L})^2 \rangle = \iiint_{\text{全部空间}} \Psi^* (\hat{\mathcal{L}} - \bar{\mathcal{L}})^2 \Psi d\tau, \quad (1-46)$$

其中 $d\tau$ 为体积元。

例如：

$$\bar{x} = \langle x \rangle = \iiint \Psi^* x \Psi d\tau, \quad (1-47)$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \iiint \Psi^* (x - \bar{x})^2 \Psi d\tau, \quad (1-48)$$

$$\bar{p}_x = \langle p_x \rangle = \iiint \Psi^* \left(-i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi d\tau, \quad (1-49)$$

$$\langle (\Delta p_x)^2 \rangle = \iiint \Psi^* \left(-i \hbar \frac{\partial}{\partial x} - \bar{p}_x \right)^2 \Psi d\tau \quad (1-50)$$

§ 6 本征值、本征函数和自轭算符

(一) 本征值和本征函数

若微观体系处于状态 ψ ，且使观察量 \hat{F} 满足

$$\hat{F} \psi = F \psi \quad (F \text{ 为常数值}), \quad (1-51)$$

则称 ψ 为 \hat{F} 的本征函数， F 为 \hat{F} 的本征值，这个状态称为 \hat{F} 的本征态。

(二) 自轭算符

若 \hat{F} 满足

$$F_{mn} = \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n d\tau = \int \psi_n \hat{F}^* \psi_m^* d\tau = F_{nm}^*, \quad (1-52)$$

则称 \hat{F} 为自轭算符。这一关系称为厄米对称关系。

(三) 自轭算符的某些结论

1. 自轭算符的平均值为实数。

【证明】

$$\begin{aligned}\because \bar{F} &= \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \int \psi \hat{F}^* \psi^* d\tau, \\ \int \psi \hat{F}^* \psi^* d\tau &= \int (\psi^*)^* \hat{F}^* \psi^* d\tau = \hat{F}^*, \\ \therefore \bar{F} &= \bar{F}^* = \text{实数}.\end{aligned}\tag{1-53}$$

2. 自轭算符的本征值为实数。

【证明】

若 $\hat{F}\psi = F\psi$,

$$\text{则 } \bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = F \int \psi^* \psi d\tau = F,$$

但是, 已知 $\bar{F} = \text{实数}$, 故 F 为实数。

3. 若 ψ_m 和 ψ_n 分别为自轭算符 \hat{F} 的不同本征值 F_m 和 F_n 的本征函数, 则

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0,\tag{1-54}$$

即 ψ_m 与 ψ_n 互相正交。

【证明】

$$\begin{aligned}\because F_{mn} &= \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n d\tau = \int \psi_m^* F_n \psi_n d\tau \\ &= F_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau, \\ F_{nm}^* &= \int \psi_n \hat{F}^* \psi_m^* d\tau = \int \psi_n F_m^* \psi_m^* d\tau \\ &= F_m^* \int \psi_n \psi_m^* d\tau = F_m^* \int \psi_n \psi_m^* d\tau \\ &= F_m^* \int \psi_m^* \psi_n d\tau,\end{aligned}$$

但 $F_{nm}^* = F_{mn}$,

$$\therefore F_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau = F_m \int \psi_m^* \psi_n d\tau,$$

$$\therefore (F_n - F_m) \int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0.$$

$$\because F_n - F_m \neq 0,$$

$$\therefore \int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0.$$

§ 7 展开定理和某些结论

(一) 展开定理

设有一正交归一化的体系态函数完全系 $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_n\}$ 满足

$$\int \phi_m^* \phi_n d\tau = \delta_{mn}, \quad (1-55)$$

则与 ϕ_i 有相同边界条件的体系的任意态 ψ 可用它们展开为

$$\psi = \sum_{i=1}^n a_i \phi_i \quad (1-56)$$

其中 a_i 是展开系数。

由上面的式子，我们得

$$\begin{aligned} \int \phi_m^* \psi d\tau &= \sum_{i=1}^n a_i \int \phi_m^* \phi_i d\tau \\ &= \sum_{i=1}^n a_i \delta_{mi} = a_m, \end{aligned}$$

$$\text{即 } a_m = \int \phi_m^* \psi d\tau. \quad (1-57)$$

这表明只要 ϕ_m 、 ψ 已知，则展开系数 a_m 可由上式算出。

通常，总是选 $\{\phi_n\}$ 为某一特殊算符 F 的本征函数完全系，此时，任意态 ψ 可展为 F 的本征态完全系的线性组合。

(二) 某些重要结论

1. 若 ϕ_n 为 F 的本征态, 则在叠加态

$$\psi = \sum_{i=1}^n a_i \phi_i$$

中, 平均值为

$$\bar{F} = \sum_{i=1}^n |a_i|^2 F_i, \quad (1-58)$$

其中, F_i 为在 ϕ_i 态中 F 的本征值。

【证明】

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \int \sum_{i=1}^n a_i^* \phi_i^* \hat{F} \sum_{j=1}^n a_j \phi_j d\tau \\ &= \sum_{i,j} a_i^* a_j \int \phi_i^* \hat{F} \phi_j d\tau \\ &= \sum_{i,j} a_i^* a_j \int \phi_i^* F_j \phi_j d\tau \\ &= \sum_{i,j} a_i^* a_j F_j \int \phi_i^* \phi_j d\tau \\ &= \sum_{i,j} a_i^* a_j F_j \delta_{ij} \\ &= \sum_{i=1}^n a_i^* a_i F_i = \sum_{i=1}^n |a_i|^2 F_i. \end{aligned}$$

这表明, 在态 ψ 中测 F 所得到的值为 F_i 的几率为 $|a_i|^2$. 这就是展开系数 a_i 的物理意义。

2. 若两个算符 \hat{L} 和 \hat{M} 有共同的本征函数完全系, 则 \hat{L} 和 \hat{M} 可对易, 即

$$\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}.$$

【证明】

若 \hat{L} 和 \hat{M} 的共同本征函数完全系为 $\{\phi_i\}$, 则

$$\hat{L}\phi_i = L_i\phi_i, \quad \hat{M}\phi_i = M_i\phi_i.$$

并且任意态 ψ 可按 $\{\phi_i\}$ 展开为

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i.$$

因此,

$$\begin{aligned} \hat{L}\hat{M}\psi &= \hat{L}\hat{M}\sum c_i\phi_i = \hat{L}\sum c_i\hat{M}\phi_i \\ &= \hat{L}\sum c_i M_i \phi_i = \hat{L}\sum c_i \phi_i M_i \\ &= \sum c_i \hat{L}\phi_i M_i = \sum c_i L_i \phi_i M_i \\ &= \sum M_i L_i c_i \phi_i, \end{aligned}$$

$$\hat{M}\hat{L}\psi = \hat{M}\hat{L}\sum c_i\phi_i = \sum M_i L_i c_i \phi_i,$$

即 $\hat{L}\hat{M}\psi = \hat{M}\hat{L}\psi.$

由于 ψ 是任意态, 故得

$$\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}.$$

3. 若两个算符 \hat{L} 和 \hat{M} 可对易, 则它们有共同的本征函数完全系。

4. 若 ψ 描写 \hat{F} 的本征态, 则在该态, 该观察量的均方偏差为零, 或者说, 若

$$\hat{F}\psi = F\psi$$

则 $\langle(\Delta F)^2\rangle = \int \psi^* (\hat{F} - \bar{F})^2 \psi d\tau = 0.$

【证明】

$$\begin{aligned} \langle(\Delta F)\rangle &= \overline{(\hat{F} - \bar{F})^2} = \int \psi^* (\bar{F} - \hat{F})(\bar{F} - \hat{F})\psi d\tau \\ &= \int \psi^* (\bar{F} - \hat{F})(\bar{F}\psi - \hat{F}\psi) d\tau \\ &= \int \psi^* (\bar{F} - \hat{F})(\bar{F}\psi - F\psi) d\tau \\ &= (\bar{F} - F) \int \psi^* (\bar{F} - \hat{F})\psi d\tau \\ &= (\bar{F} - F)^2 \int \psi^* \psi d\tau \\ &= (\bar{F} - F)^2. \end{aligned}$$

$$\because F = F,$$

$$\therefore \langle (\Delta F)^2 \rangle = 0.$$

5. 若 \hat{L} 和 \hat{M} 有共同本征函数完全系, 则在该态, 它们可同时确定.

6. 若 $\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}$, 则它们可以同时具有确定的值.

例如: 因为 $x\hat{p}_x - \hat{p}_x x = i\hbar \neq 0$, 故 x 与 p_x 不能同时确定, 确定了位置 x , 则动量 p_x 就不能确定. 反之, 因 $x\hat{p}_y - \hat{p}_y x = 0$, 故 x 和 p_y 可以同时确定. 又因为 $[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$, 故 \hat{L}^2 和 \hat{L}_i 可同时确定, 它们有共同的本征函数完全系.

§ 8 狄拉克表述

前几节的讨论都是在具体的表象 (薛定谔表象) 中进行的, 现在我们介绍与表象的具体选择无关的一种抽象表述——狄拉克表述.

(一) n 维线性空间

前面我们讲过, 一个正交归一化的完全系 $\{\phi_i\}$ 满足条件

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (1-59)$$

$$(i, j = 1, 2, 3, \dots, n).$$

这个条件与欧氏空间么矢的正交归一化条件

$$e_i e_j = \delta_{ij} \quad (1-60)$$

$$(i, j = 1, 2, 3, \dots, n)$$

是有若干相似之处的. 因此, 我们假定, 对于微观体系, 一个态函数对应着线性空间的一个矢量, 用 $|\rangle$ 表示, 称为右矢 (*ket*); 与此相对偶, 用 $\langle|$ 表示对偶矢, 称为左矢 (*bra*). 为了标记不同的矢, 用 $|u\rangle, |v\rangle, \dots, \langle u|, \langle v|, \dots$ 表示, 以资区别.

n 维线性空间的定义 若 n 个矢量的集 $\{|\psi_i\rangle\} = \{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots\} \in G$ 和关于 G 的复数标量域 $\{a_i\} = \{a_1, a_2, \dots\} \in F$ 满足以

下条件, 则称该矢量集为 n 维线性内积酉空间.

(1) 若 $|\psi_i\rangle \in G$, $|\psi_j\rangle \in G$, $|\psi_k\rangle \in G$, 则

$$|\psi_i\rangle + |\psi_j\rangle = |\psi_j\rangle + |\psi_i\rangle$$

也属于 G ; 且有

$$(|\psi_i\rangle + |\psi_j\rangle) + |\psi_k\rangle = |\psi_i\rangle + (|\psi_j\rangle + |\psi_k\rangle). \quad (1-61)$$

(2) 存在零矢 $|0\rangle \in G$, 使得对 $|\psi_i\rangle \in G$ 有关系式

$$|\psi_i\rangle + |0\rangle = |0\rangle + |\psi_i\rangle = |\psi_i\rangle. \quad (1-62)$$

(3) 存在逆矢 $|\psi_i\rangle \in G$, 使得对 $|\psi_i\rangle \in G$ 存在关系式

$$|\psi_i\rangle + |\psi_i\rangle = |\psi_i\rangle + |\psi_i\rangle = 0 \quad (1-63)$$

$$(|0\rangle \in G).$$

(4) 复标量数矢遵从如下法则:

$$a_\beta |\psi_i\rangle = |\psi_i\rangle a_\beta \in G; \quad (1-64)$$

$$a_\beta a_\gamma |\psi_i\rangle = a_\beta (a_\gamma |\psi_i\rangle) \in G; \quad (1-65)$$

$$a_\beta (|\psi_i\rangle + |\psi_j\rangle) = a_\beta |\psi_i\rangle + a_\beta |\psi_j\rangle \in G; \quad (1-66)$$

$$(a_\beta + a_\gamma) |\psi_i\rangle = a_\beta |\psi_i\rangle + a_\gamma |\psi_i\rangle \in G; \quad (1-67)$$

$$a_\beta \langle \psi_i | = |\psi_i\rangle a_\beta \in G^*; \quad (1-68)$$

$$|a_\beta \psi_i\rangle = a_\beta |\psi_i\rangle \in G; \quad (1-69)$$

$$\langle a_\beta \psi_i | = a_\beta^* \langle \psi_i | \in G. \quad (1-70)$$

(其中 $*$ 表取复共轭, G^* 为 G 的对偶空间).

(5) 若 $|\psi_i\rangle \in G$, $|\psi_j\rangle \in G$, 则 $|\psi_i\rangle$ 与 $|\psi_j\rangle$ 的标积 $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ 为关于空间 G 的标量, 并且有

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \psi_i \rangle^* \quad (1-71)$$

(厄米对称性),

以及 $\langle (a_\beta \langle \psi_i | + a_\gamma \langle \psi_j |) | \psi_k \rangle$

$$= \langle a_\beta^* \psi_i | \psi_k \rangle + \langle a_\gamma^* \psi_j | \psi_k \rangle$$

$$= a_\beta \langle \psi_i | \psi_k \rangle + a_\gamma \langle \psi_j | \psi_k \rangle.$$

矢量模 (长度) 的定义 $|\psi_i\rangle \in G$ 的长度为

$$|\psi_i| = \sqrt{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}. \quad (1-72)$$

矢量正交性的定义 若 $|\psi_i\rangle, |\psi_j\rangle \in G$, 则当

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0 \quad (i \neq j) \quad (1-73)$$

时, 称 $|\psi_i\rangle$ 与 $|\psi_j\rangle$ 互相正交.

向量集合的线性无关性定义 若向量集 $\{|\psi_i\rangle\} (i=1, 2, 3, \dots, m)$ 满足

$$\sum_{i=1}^m a_i |\psi_i\rangle = 0$$

的条件, 是仅当全部系数 $a_i = 0 (i=1, 2, 3, \dots, m)$ 时才能成立, 则称向量集为线性无关集.

反之, 若至少有一个系数不等于 0, 而使得

$$\sum_{i=1}^m a_i |\psi_i\rangle = 0$$

成立, 则向量有线性相关性.

维和基矢 线性空间 G 中线性无关性矢量的最大个数 n 称为 G 的维. n 个线性无关的矢 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$ 展示此空间 G , 称 $\{|\psi_i\rangle\}$ 为 G 的基矢. 基矢可任意选, 相当于坐标系可任意选, 它们准确到一线性变换.

子空间 n 维线性空间 $G(n)$ 中的 $k (k < n)$ 个线性无关矢展示一小的空间 $G(k)$, $G(k)$ 称为 $G(n)$ 的子空间.

任意矢的展开 若 $|\psi\rangle$ 为 G 中的任意矢, 则它可用 G 的基矢 $|\psi_i\rangle$ 线性展开为

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n a_i |\psi_i\rangle, \quad (1-75)$$

其中 $\{a_i\} \in F$ 为展开式系数.

上式标乘以 $\langle\psi_j|$, 得

$$\langle\psi_j|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n a_i \langle\psi_j|\psi_i\rangle.$$

正交归一化基矢 若基矢 $\{|\psi_i\rangle\}$ 满足

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (1-76)$$

$$(i, j=1, 2, 3, \dots, n),$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j; \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \quad (1-77)$$

则称该基矢集为正交归一化基矢集，此时我们有

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_{i=1}^n a_i |\psi_i\rangle, \\ \langle \psi_j | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^n a_i \langle \psi_j | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n a_i \delta_{ij} = a_j, \end{aligned}$$

即 $a_j = \langle \psi_j | \psi \rangle$. (1-78)

也就是说，展开系数 a_j 为矢 $|\psi\rangle$ 在 $|\psi_j\rangle$ 方向的投影。

(二) Schmidt 正交化方法

设 $\{ |f_i\rangle \} (i=1, 2, 3, \dots, n)$ 不是正交归一化的，现在要把它们正交归一化。

先讨论两个矢量 $|f_1\rangle, |f_2\rangle$ 的情况。首先，把 $|f_1\rangle$ 归一化为

$$\begin{aligned} |e_1\rangle &= |f_1\rangle / |f_1| \\ (|f_1| &= \sqrt{\langle f_1 | f_1 \rangle}). \end{aligned}$$

然后作矢量 $|e_2'\rangle$ 与 $|e_1\rangle$ 正交，即 $\langle e_2' | e_1 \rangle = 0$ ，并使得

$$|f_2\rangle = a_1 |e_1\rangle + |e_2'\rangle.$$

上式两端标乘以 $\langle e_1 |$ ，得

$$\langle e_1 | f_2 \rangle = a_1 \langle e_1 | e_1 \rangle + \langle e_1 | e_2' \rangle = a_1.$$

所以

$$\begin{aligned} |f_2\rangle &= \langle e_1 | f_2 \rangle |e_1\rangle + |e_2'\rangle; \\ |e_2'\rangle &= |f_2\rangle - \langle e_1 | f_2 \rangle |e_1\rangle; \end{aligned}$$

$$|e_2\rangle = \frac{[|f_2\rangle - \langle e_1 | f_2 \rangle |e_1\rangle]}{[|f_2\rangle - \langle e_1 | f_2 \rangle |e_1\rangle]}.$$

依此类推，设 $|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots, |e_{n-1}\rangle$ 已正交归一化，则第 n

个与它们正交归一化的么矢为

$$|e_n\rangle = \frac{\{|f_n\rangle - \sum_{i=1}^{n-1} \langle e_i | f_n \rangle |e_i\rangle\}}{|\{|f_n\rangle - \sum_{i=1}^{n-1} \langle e_i | f_n \rangle |e_i\rangle\}|} = \frac{|e'_n\rangle}{|e'_n\rangle} \quad (1-79)$$

【例一】 已知 $|f_1\rangle = \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$, $|f_2\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \\ 0 \end{bmatrix}$, $|f_3\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$, 试把它

们变为正交归一化系。

【解】 因

$$\langle f_1 | f_2 \rangle = (2 \ 0 \ 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \\ 0 \end{bmatrix} = 0;$$

$$\langle f_1 | f_3 \rangle = (2 \ 0 \ 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = 0;$$

$$\langle f_2 | f_3 \rangle = (0 \ 3 \ 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = 3;$$

$|f_1\rangle$ 与 $|f_2\rangle$ 已正交。

先把 $|f_1\rangle$, $|f_2\rangle$ 归一化,

$$|e_1\rangle = \frac{|f_1\rangle}{|f_1|} = \frac{|f_1\rangle}{2} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix},$$

$$|e_2\rangle = \frac{|f_2\rangle}{|f_2|} = \frac{|f_2\rangle}{3} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix},$$

得

$$\begin{aligned} |e_3'\rangle &= |f_3\rangle - \langle e_1 | f_3 \rangle |e_1\rangle - \langle e_2 | f_3 \rangle |e_2\rangle \\ &= |f_3\rangle - |e_2\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

(三) 投影算符

令

$$\hat{\theta}_i = |\phi_i\rangle\langle\phi_i|, \quad (1-80)$$

则 $\hat{\theta}_i |\phi_j\rangle = |\phi_i\rangle\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \alpha_{ij} |\phi_i\rangle, \quad (1-81)$

其中

$$\alpha_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle \quad (1-82)$$

为一个数, 同理,

$$\langle\phi_j|\hat{\theta}_i = \langle\phi_j|\phi_i\rangle\langle\phi_i| = \alpha_{ji}\langle\phi_i|. \quad (1-83)$$

由此可见, 算符 $\hat{\theta}_i$ 的作用是把 $|\phi_j\rangle$ 或 $\langle\phi_j|$ 投影为在 $|\phi_i\rangle$ 或 $\langle\phi_i|$ 方向的矢量, 故取其名为投影算符。

【例二】 三维欧氏空间的任意矢可表为

$$|A\rangle = A_1|i\rangle + A_2|j\rangle + A_3|k\rangle.$$

令

$$\hat{\theta}_1 = |i\rangle\langle i|, \quad \hat{\theta}_2 = |j\rangle\langle j|, \quad \hat{\theta}_3 = |k\rangle\langle k|.$$

则得

$$\begin{aligned} \hat{\theta}_1 |A\rangle &= |i\rangle\langle i| \{A_1|i\rangle + A_2|j\rangle + A_3|k\rangle\} \\ &= A_1|i\rangle\langle i|i\rangle + A_2|i\rangle\langle i|j\rangle + A_3|i\rangle\langle i|k\rangle. \end{aligned}$$

但 $\langle i|i\rangle = 1$, $\langle i|j\rangle = 0$, $\langle i|k\rangle = 0$. 故得

$$\hat{\theta}_1 |A\rangle = A_1|i\rangle.$$

同理 $\hat{\theta}_2 |A\rangle = A_2|j\rangle,$

$$\hat{\theta}_3 |A\rangle = A_3|k\rangle.$$

推理 1 若 $\{|\phi_i\rangle\}$ 为 n 维空间的正交归一化基矢完全系, 则

$$\sum_{i=1}^n \hat{\theta}_i = I, \quad (1-84)$$

式中 I 为恒等算符。

【证明】

任意品优矢可展开为

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |\phi_i\rangle.$$

但

$$c_i = \langle \phi_i | \psi \rangle.$$

故得

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | \psi \rangle |\phi_i\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi \rangle, \end{aligned}$$

所以

$$\sum_{i=1}^n |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = I.$$

推理 2 以正交归一化矢作的 $\hat{\theta}_i$, 具有条件

$$\hat{\theta}_i \hat{\theta}_j = \begin{cases} \hat{\theta}_i, & i=j; \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \quad (1-85)$$

【证明】

$$\begin{aligned} \because \hat{\theta}_i \hat{\theta}_j &= |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \cdot |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \\ &= |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \phi_j\rangle \langle \phi_j| = |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \delta_{ij}, \end{aligned}$$

$$\therefore \hat{\theta}_i \hat{\theta}_j = \begin{cases} \hat{\theta}_i, & i=j; \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$$

推理 3 若 $\hat{\theta}_i = |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$ 为正交归一化基矢所作投影算符, 则

$$|x\rangle = \sum_{i=1}^n \hat{\theta}_i |x\rangle \quad (1-86)$$

【证明】

$$\because |x\rangle = \sum_{i=1}^n |\phi_i\rangle \langle \phi_i | x \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^n |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \cdot |x\rangle$$

$$= \sum_{i=1}^n \hat{\theta}_i |x\rangle,$$

即

$$|x\rangle = \sum_{i=1}^n \hat{\theta}_i |x\rangle.$$

则

推理 4 若 $\hat{\theta}_i = |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$ 为正交归一化基矢所作投影算符，

$$\langle \psi | x \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \psi | \hat{\theta}_i | x \rangle. \quad (1-87)$$

【证明】

$$\because \langle \psi | x \rangle = \sum_{k=1}^n \langle \psi | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | x \rangle | \phi_i \rangle$$

$$= \sum_{i,k} \langle \psi | \phi_k \rangle \langle \phi_i | x \rangle \langle \phi_k | \phi_i \rangle$$

$$= \sum_{i,k} \langle \psi | \phi_k \rangle \langle \phi_i | x \rangle \delta_{ki}$$

$$= \sum_{k=1}^n \langle \psi | \phi_k \rangle \langle \phi_k | x \rangle$$

$$= \sum_{k=1}^n \langle \psi | \cdot | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \cdot | x \rangle$$

$$= \sum_{k=1}^n \langle \psi | \hat{\theta}_k | x \rangle,$$

也即是

$$\langle \psi | x \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \psi | \hat{\theta}_i | x \rangle.$$

推理 5 若 $\hat{\theta}_i = |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$ 为正交归一化基矢所作的投影算符, 且 \hat{T} 为 n 维空间的任意线性算符, 则

$$T|\phi_i\rangle = \sum_{j=1}^n \hat{\theta}_j \hat{T} |\phi_i\rangle, \quad (1-88)$$

【证明】

因为 $\hat{T}|\phi_i\rangle$ 是 n 维线性空间的矢, 故可用基矢 $|\phi_k\rangle$ 展开为

$$\hat{T}|\phi_i\rangle = \sum_{k=1}^n c_{ki} |\phi_k\rangle,$$

故有

$$\begin{aligned} \langle\phi_j|\hat{T}|\phi_i\rangle &= \sum_{k=1}^n c_{ki} \langle\phi_j|\phi_k\rangle \\ &= \sum_{k=1}^n c_{ki} \delta_{jk} = c_{ji}, \end{aligned}$$

所以

$$c_{ji} = \langle\phi_j|\hat{T}|\phi_i\rangle.$$

$$\begin{aligned} \hat{T}|\phi_i\rangle &= \sum_{j=1}^n \langle\phi_j|\hat{T}|\phi_i\rangle |\phi_j\rangle \\ &= \sum_{j=1}^n |\phi_j\rangle \langle\phi_j|\hat{T}|\phi_i\rangle \\ &= \sum_{j=1}^n \hat{\theta}_j \hat{T} |\phi_i\rangle. \end{aligned}$$

推理 6 若 $\hat{\theta}_k = |\phi_k\rangle\langle\phi_k|$ 为正交归一化基矢所作投影算符, 则

$$\langle\phi_j|\hat{T}|x\rangle = \sum_{k=1}^n \langle\phi_j|\hat{T}\hat{\theta}_k|x\rangle, \quad (1-89)$$

$$\langle\phi_i|\hat{T}\hat{R}|\phi_j\rangle = \sum_{k=1}^n \langle\phi_i|\hat{T}\hat{\theta}_k\hat{R}|\phi_j\rangle. \quad (1-90)$$

§ 9 粒子在球对称场中的运动

(一) 轨道角动量算符的坐标表示 (计算在薛定谔表象中进行)

因为

$$x = r \sin \theta \cos \varphi,$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi,$$

$$z = r \cos \theta,$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

$$\cos \theta = z/r,$$

$$\operatorname{tg} \varphi = y/x.$$

所以,

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi,$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta},$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi,$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{1}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \theta},$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta,$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{1}{r} \sin \theta,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0.$$

于是,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \\ &= \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \Phi, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

同理,

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi};$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}.$$

所以, $\hat{l}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$

$$= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (1-91)$$

$$\hat{l}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (1-92)$$

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad (1-93)$$

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (1-94)$$

(二) $\hat{\mathcal{H}}$ 的球坐标表示

由 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 的表示式可得

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \frac{1}{2\mu}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} + \hat{V}\end{aligned}$$

所以,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}. \quad (1-95)$$

(三) 球对称场中的角动量

当位能 \hat{V} 只与 r 有关,而与 θ , φ 无关时,称场 V 为球对称场,此时, $\hat{V} = \hat{V}(r)$.

定理 1 在球对称场中,

$$[\hat{l}^2, \hat{\mathcal{H}}] = 0 \quad (1-96)$$

【证明】

因为

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(r),$$

而 \hat{l}^2 与 r 无关,故 \hat{l}^2 与 $\hat{\mathcal{H}}$ 的第一、三项必定对易,又 \hat{l}^2 与 \hat{l}^2 本身对易,故得

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{l}^2] = 0.$$

因此, $\hat{\mathcal{H}}$ 与 \hat{l}^2 有共同本征函数完全系.

定理 2 在球对称场中, $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{l}_z] = 0$,因此, \hat{l}_z 与 $\hat{\mathcal{H}}$ 也有共同本征函数完全系.

上面的结果可记为:

$$\hat{\mathcal{H}}\phi = E\phi; \quad (1-97)$$

$$\hat{l}^2\phi = \lambda\phi; \quad (1-98)$$

$$\hat{l}_z \phi = m\phi. \quad (1-99)$$

其中, E 是能量本征值, λ 是角动量平方的本征值, m 是角动量在 z 方向的投影的本征值.

现在用分离变量法解定态方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \phi + \hat{V}(r)\phi = E\phi. \quad (1-100)$$

令 $\phi = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$, 并在上式两端乘以 $r^2 \phi^{-1}$, 则得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + (\hat{V}r^2 - Er^2) = \frac{\hbar^2}{2\mu \Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu \Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}.$$

上式左端与 θ, φ 无关, 而右端与 r 无关, 故左右端必等于一常数, 即

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + (\hat{V}r^2 - Er^2) = -\alpha = \text{常数}, \quad (1-101)$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu \Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu \Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -\alpha.$$

(1-102)

(1-102)式可写为:

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \alpha \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2},$$

上式左端与 φ 无关, 右端与 θ 无关, 故

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \nu = \text{常数}, \quad (1-103)$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2\mu\alpha}{\hbar^2} \sin \theta = \nu. \quad (1-104)$$

因此,

$$\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2} \Theta + \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{\nu}{\sin^2 \theta} \Theta = 0,$$

即

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2} - \frac{\nu}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0. \quad (1-105)$$

(1-103)式的通解为:

$$\Phi = A e^{i\sqrt{\nu}\varphi} + B e^{-i\sqrt{\nu}\varphi} \quad (\nu \neq 0);$$

$$\Phi = C + D\varphi \quad (\nu = 0).$$

当 φ 变化 2π 时, 回到原来的空间点, 据波函数的单值性要求, 我们有

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi). \quad (1-106)$$

故得

$$D = 0,$$

$$\sqrt{\nu} = m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

则有

$$\Phi = \text{常数} e^{im\varphi}.$$

由归一化条件, $\langle \Phi | \Phi \rangle = \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = 1$, 得常数为 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$. 所以

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (1-107)$$

$$(m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots).$$

因为,

$$i_z \phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

$$= -i\hbar R(r) \Theta(\theta) \frac{d}{d\varphi} \Phi(\varphi)$$

$$= m\hbar R \Theta \Phi = m\hbar \phi.$$

所以 $m\hbar$ 为 i_z 的本征值, m 称为轨道角动量在 z 方向的投影量子数, 也叫磁量子数.

我们现在来解(1-105)式. 令

$$W = \cos \theta$$

则

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{d\Theta}{dW} \frac{dW}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d\Theta}{dW} = -(1-W^2)^{1/2} \frac{d\Theta}{d\theta}.$$

于是(1-105)式化为:

$$(1-W^2) \frac{d^2\Theta}{dW^2} - 2W \frac{d\Theta}{dW} + \left(\frac{2\mu\alpha}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-W^2} \right) \Theta = 0. \quad (1-108)$$

这是联带勒让特方程, 它的无奇点单值解的条件为:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1), \\ l \geq |m|, \\ l = 0, 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (1-109)$$

其解为:

$$\begin{aligned} \Theta_{lm}(\theta) &= \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) \\ &= (-1)^l \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \frac{\sin^{|m|}\theta}{2^l \cdot l!} \\ &\quad \frac{d^{l+|m|} \sin^{2l}\theta}{d \cos^{l+|m|}\theta}. \end{aligned} \quad (1-110)$$

因为

$$\begin{aligned} \hat{l}^2\phi &= \hat{l}^2 R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) = -2\mu \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1) \right] \phi \\ &= l(l+1)\hbar^2\phi, \end{aligned} \quad (1-111)$$

所以 \hat{l}^2 的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$.

$$\lambda = l(l+1)\hbar^2 \quad (1-112)$$

$$(l = 0, 1, 2, 3, \dots),$$

l 称为轨道角动量量子数. $l = 0, 1, 2, \dots$ 的态约定为:

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots \\ &\quad s, p, d, f, g, h, \dots \end{aligned}$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm} \Phi_m \quad (1-113)$$

称为球谐函数。显然 Y_{lm} 为 \hat{l}^2 和 \hat{l}_z 的共同本征函数系：

$$\hat{l}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}, \quad (1-114)$$

$$\hat{l}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}. \quad (1-115)$$

关于径向方程的解，只对某些特殊的 $\hat{V}(r)$ 才能求解。对于类氢离子，其解将在本章 § 13 中讨论。

§10 升降算符

我们在前面已经得到：

$$\hat{l}^2 \phi_{lm} = l(l+1)\hbar^2 \phi_{lm},$$

$$\hat{l}_z \phi_{lm} = m\hbar \phi_{lm}.$$

用狄拉克符号，上两式可记为

$$\hat{l}^2 |lm\rangle = l(l+1)\hbar^2 |lm\rangle, \quad (1-116)$$

$$\hat{l}_z |lm\rangle = m\hbar |lm\rangle. \quad (1-117)$$

又，利用对易关系：

$$\hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x = i\hbar \hat{l}_z;$$

$$\hat{l}_y \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}_y = i\hbar \hat{l}_x;$$

$$\hat{l}_x \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}_x = i\hbar \hat{l}_y;$$

$$\hat{l}_x \hat{l}_x - \hat{l}_x \hat{l}_x = -i\hbar \hat{l}_y;$$

$$\hat{l}_x \hat{l}_z = -i\hbar \hat{l}_y + \hat{l}_z \hat{l}_x.$$

我们得：

$$(\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)\hat{l}_z = \hat{l}_z \hat{l}_x - i\hbar \hat{l}_y \pm i(i\hbar \hat{l}_x + \hat{l}_z \hat{l}_y)$$

$$= \hat{l}_z (\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y) \mp \hbar (\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y).$$

所以，

$$(\hat{l}_z \mp \hbar)(\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y) = (\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)\hat{l}_z,$$

$$(\hat{l}_z \mp \hbar)(\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)|lm\rangle = (\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)\hat{l}_z|lm\rangle$$

$$= m\hbar(\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)|lm\rangle.$$

即

$$\hat{l}_z [(\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)|lm\rangle] = (m \pm 1)\hbar (\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)|lm\rangle. \quad (1-118)$$

换言之， $[(\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)|lm\rangle]$ 是 \hat{l}_z 有本征值 $(m \pm 1)\hbar$ 的本征函数，即

$$(\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y) |lm\rangle = N^\pm |l, m \pm 1\rangle, \quad (1-119)$$

其中 N^\pm 为归一化常数。

我们用 \hat{l}_x 、 \hat{l}_y 的厄米性来定出 N^\pm 。厄米条件为：

$$\begin{cases} \langle \phi_1 | \hat{l}_x | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{l}_x | \phi_1 \rangle^*; \\ \langle \phi_1 | \hat{l}_y | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{l}_y | \phi_1 \rangle^*. \end{cases}$$

令

$$\hat{l}^\pm = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y, \quad (1-120)$$

则有

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle &= \hat{l}^\pm |lm\rangle = N^\pm |l, m \pm 1\rangle, \\ \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle &= \langle \phi_1 | \hat{l}^\pm |lm\rangle \\ &= N^{\pm*} N^\pm \langle l, m \pm 1 | l, m \pm 1 \rangle \\ &= |N^\pm|^2. \end{aligned} \quad (1-121)$$

又因为

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle^* &= \langle \phi_1 | \hat{l}^\pm |lm\rangle^* = \langle \phi_1 | \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y |lm\rangle^* \\ &= \langle \phi_1 | \hat{l}_x |lm\rangle^* \mp i \langle \phi_1 | \hat{l}_y |lm\rangle^* \\ &= \langle lm | \hat{l}_x | \phi_1 \rangle \mp i \langle lm | \hat{l}_y | \phi_1 \rangle \\ &= \langle lm | \hat{l}^\mp | \phi_1 \rangle, \end{aligned} \quad (1-122)$$

而

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle^* = \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle,$$

故得

$$\begin{aligned} |N^\pm|^2 &= \langle lm | \hat{l}^\mp | \phi_1 \rangle \\ &= \langle lm | \hat{l}^\mp (\hat{l}^\pm |lm\rangle) \\ &= \langle lm | (\hat{l}_y \mp i\hat{l}_x) (\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y) |lm\rangle \\ &= \langle lm | [\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 \pm i(\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x)] |lm\rangle \\ &= \langle lm | (\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 \mp \hbar\hat{l}_x) |lm\rangle \\ &= \langle lm | [l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 \mp \hbar^2 m] |lm\rangle \\ &= \hbar^2 [l(l+1) - m(m \pm 1)] \langle lm | lm \rangle \\ &= \hbar^2 [l(l+1) - m(m \pm 1)]. \end{aligned}$$

于是，

$$N^\pm = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \hbar e^{i\theta}, \quad (1-123)$$

式中 δ 为任意相因子。按Condon-Shorley 的约定, 取 $\delta = 0$, 则有

$$\hat{l}^{\pm} |lm\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} |l, m\pm 1\rangle. \quad (1-124)$$

即 \hat{l}^{\pm} 作用到态 $|lm\rangle$, 使之变为 $|l, m\pm 1\rangle$ 的态, 我们称 \hat{l}^{\pm} 为升降算符。在第二章中, 将应用升降算符处理许多问题。

§11 态矢和算符的矩阵表示

(一) 矩阵的运算

$n \times m$ 个元素按一定次序排列成 n 行 m 列的形式:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & \cdots & a_{nm} \end{bmatrix}$$

$$= (a_{ik}), \quad (1-125)$$

其中, $i = 1, 2, 3, \dots, n,$
 $k = 1, 2, 3, \dots, m,$

称为矩阵, $n \times m$ 称为阶。它们遵从以下运算法则。

1. 矩阵加减法 若 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 有相同的阶, 则它们的和、差为:

$$\mathbf{A} \pm \mathbf{B} = (a_{ik}) \pm (b_{ik})$$

$$= (a_{ik} \pm b_{ik}). \quad (1-126)$$

2. 矩阵相乘法 若 $\mathbf{A} = (a_{ij})$ 为 $m \times n$ 阶矩阵, 而 $\mathbf{B} = (b_{jk})$ 为 $n \times p$ 阶矩阵, 则 \mathbf{A} 与 \mathbf{B} 的乘积为

$$\mathbf{C} = \mathbf{AB} = \left(\sum_{l=1}^n a_{il} b_{lk} \right), \quad (1-127)$$

\mathbf{C} 的阶为 $m \times p$ 。

3. 纯数相乘法 若 λ 为纯数, 则

$$\lambda \mathbf{A} = \lambda (a_{ik}) = (\lambda a_{ik}). \quad (1-128)$$

(二) 一些特殊的矩阵

定义一 \mathbf{A} 的转置:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}^T &= (a_{ik})^T \\ &= (a_{ki}).\end{aligned}\tag{1-129}$$

定义2 \mathbf{A} 的复共轭:

$$\mathbf{A}^* = (a_{ik})^* = (a_{ik}^*).\tag{1-130}$$

1. 对称矩阵

$$\mathbf{A}^T = \mathbf{A}$$

或 $(a_{ik}) = (a_{ki}).\tag{1-131}$

2. 反对称矩阵

$$\mathbf{A}^T = -\mathbf{A}\tag{1-132}$$

或 $(a_{ik}) = -(a_{ki}).$

反对称矩阵的对角元素必然为零, 因为 $(a_{ik}) = -(a_{ki})$, 当 $i = k$ 时, 有

$$a_{ii} = -a_{ii} = 0,$$

即是对角元素为零.

3. 厄米矩阵

$$\mathbf{A}^+ \equiv (\mathbf{A}^*)^T \equiv \mathbf{A}.\tag{1-133}$$

例如:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{A}^+ = (\mathbf{A}^*)^T = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}^T = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} = \mathbf{A}.$$

4. 么阵

$$\mathbf{I} = (I_{ik}) = (\delta_{ik}),\tag{1-134}$$

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k; \\ 0, & i \neq k. \end{cases}$$

5. 零阵

$$0 = (0). \quad (1-135)$$

6. 逆阵

若 \mathbf{A} 为 $n \times n$ 阶方阵, 且 $\det(\mathbf{A}) \neq 0$, 又 A_{ik} 为 \mathbf{A} 中元素 a_{ik} 的余因子, 则 \mathbf{A} 的逆阵 \mathbf{A}^{-1} 可定义为

$$\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{I}. \quad (1-136)$$

其计算公式为

$$\mathbf{A}^{-1} = (A_{ik})^T / \det(\mathbf{A}). \quad (1-137)$$

其中 $\det(\mathbf{A})$ 表示 \mathbf{A} 所组成的行列式, (A_{ik}) 是 \mathbf{A} 的矩阵元的代数余子式的矩阵.

【例】

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & -2 & 2 \\ 1 & 2 & -3 \\ 4 & 1 & 2 \end{pmatrix},$$

$$\det(\mathbf{A}) = \begin{vmatrix} 3 & -2 & 2 \\ 1 & 2 & -3 \\ 4 & 1 & 2 \end{vmatrix} = 35 \neq 0.$$

$$A_{11} = (-1)^{1+1} \begin{vmatrix} 2 & -3 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = 7,$$

$$A_{12} = (-1)^{1+2} \begin{vmatrix} 1 & -3 \\ 4 & 2 \end{vmatrix} = (-1)(14) = -14,$$

$$(A_{ik}) = \begin{pmatrix} 7 & -14 & -7 \\ 6 & -2 & -11 \\ 2 & 11 & 8 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{(\mathbf{A}_{ik})^T}{\det(\mathbf{A})} = \begin{bmatrix} \frac{1}{5} & \frac{6}{35} & \frac{2}{35} \\ -\frac{2}{5} & -\frac{2}{35} & \frac{11}{35} \\ -\frac{1}{5} & -\frac{11}{35} & \frac{8}{35} \end{bmatrix},$$

7. 正交矩阵

$$\mathbf{A}^T = \mathbf{A}^{-1}. \quad (1-138)$$

8. 么正矩阵

$$\mathbf{A}^+ = (\mathbf{A}^*)^T = \mathbf{A}^{-1}. \quad (1-139)$$

矩阵的迹 $n \times n$ 方阵 \mathbf{A} 的迹定义为其对角元素的和, 表为

$$\text{tr}(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^n a_{ii}. \quad (1-140)$$

向量正交 若

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix},$$

则当

$$\mathbf{A}^+ \mathbf{B} = 0 \quad (1-141)$$

时, 称 \mathbf{A} 与 \mathbf{B} 正交。

本征值和本征矢 设 \mathbf{A} 为 $n \times n$ 方阵, 而 X 为一 n 列矢量,

则

$$\mathbf{A}X = \lambda X \quad (\lambda \text{ 为纯数}) \quad (1-142)$$

称为矩阵 \mathbf{A} 的本征方程, X 和 λ 称为 \mathbf{A} 的本征矢和本征值。

上面的方程也可写为:

$$\begin{bmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn}-\lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = 0. \quad (1-143)$$

按矩阵乘法展开上式，得

$$\begin{cases} (a_{11}-\lambda)c_1 + a_{12}c_2 + a_{13}c_3 + \cdots + a_{1n}c_n = 0 \\ a_{21}c_1 + (a_{22}-\lambda)c_2 + a_{23}c_3 + \cdots + a_{2n}c_n = 0 \\ \vdots \\ a_{n1}c_1 + a_{n2}c_2 + a_{n3}c_3 + \cdots + (a_{nn}-\lambda)c_n = 0 \end{cases} \quad (1-144)$$

这是一个关于 $c_1, c_2, c_3, \cdots, c_n$ 的齐次方程组，其有非平庸解的条件是系数行列式为零，即

$$\begin{vmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn}-\lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (1-145)$$

这个式子称为久期行列式，或特征行列式。它是关于 λ 的 n 次代数方程，有 n 个根 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \cdots, \lambda_n$ (包括重根)，对应 n 个本征值。

将解得的每一个 $\lambda_i (i=1, 2, 3, \cdots, n)$ 代回方程(1-144)，可定出对应于 λ_i 的一组 $\{c_{1i}, c_{2i}, \cdots, c_{ni}\} (i=1, 2, 3, \cdots, n)$ ，共得 n 个本征矢：

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \lambda = \lambda_1, \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \lambda = \lambda_2, \quad \cdots \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \lambda = \lambda_n,$$

其解无定值，可用归一化条件定解。

【例】 求矩阵

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 5 & 7 & -5 \\ 0 & 4 & -1 \\ 2 & 8 & -3 \end{bmatrix}$$

的本征值和本征矢。

【解】

因为

$$\begin{bmatrix} 5 & 7 & -5 \\ 0 & 4 & -1 \\ 2 & 8 & -3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix},$$

所以

$$\begin{bmatrix} 5-\lambda & 7 & -5 \\ 0 & 4-\lambda & -1 \\ 2 & 8 & -3-\lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \mathbf{0}.$$

$$\begin{cases} (5-\lambda)c_1 + 7c_2 - 5c_3 = 0 \\ (4-\lambda)c_2 - c_3 = 0 \\ 2c_1 + 8c_2 - (3+\lambda)c_3 = 0 \end{cases}$$

其久期行列式为

$$\begin{vmatrix} 5-\lambda & 7 & -5 \\ 0 & 4-\lambda & -1 \\ 2 & 8 & -(3+\lambda) \end{vmatrix} = 0.$$

我们有

$$\lambda^3 - 6\lambda^2 + 11\lambda - 6 = 0,$$

于是 $(\lambda - 1)(\lambda - 2)(\lambda - 3) = 0,$

得 $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 2, \lambda_3 = 3.$

对 $\lambda_1 = 1:$

$$\begin{cases} 4c_1 + 7c_2 - 5c_3 = 0 \\ 3c_2 - c_3 = 0 \\ 2c_1 + 8c_2 - 4c_3 = 0 \end{cases}$$

所以 $c_3 = 3c_2, c_1 = 2c_2.$

$$X_1 = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = c_2 \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix} \quad (\text{解不定}).$$

由归一化条件, $\langle X_1 | X_1 \rangle = 1$, 得到

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{14}} \quad (\text{解定}).$$

所以

$$X_1 = \frac{1}{\sqrt{14}} \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}.$$

同理得:

$$X_2 = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} \lambda = 2 = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{bmatrix};$$

$$X_3 = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} \lambda = 3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

(三) 态矢的矩阵表示

已给 G 的正交归一化完全系 $\{|\phi_i\rangle\} (i = 1, 2, 3, \dots, n)$, 则 G 中的任意矢 $|\psi\rangle, |x\rangle$ 可展为

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |\phi_i\rangle,$$

$$|x\rangle = \sum_{i=1}^n d_i |\phi_i\rangle,$$

其中

$$c_i = \langle \phi_i | \psi \rangle,$$

$$d_i = \langle \phi_i | x \rangle.$$

即 c_i 、 d_i 分别为矢 $|\psi\rangle$ 、 $|x\rangle$ 在 $|\phi_i\rangle$ 方向的“投影”或“分量”。因此，矢 $|\psi\rangle$ 、 $|x\rangle$ 也可用其分量为矩阵：

$$\Psi = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}.$$

而其对偶矢 $\langle \Psi |$ 、 $\langle X |$ 则可表为：

$$\bar{\Psi} = (c_1^* \ c_2^* \ \cdots \ c_n^*),$$

$$\bar{X} = (d_1^* \ d_2^* \ \cdots \ d_n^*).$$

因此，标积可写为

$$\bar{\Psi} \cdot X = (c_1^* \ c_2^* \ \cdots \ c_n^*) \cdot \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

$$= \sum_{i=1}^n c_i^* d_i.$$

(1-146)

(四) 算符的矩阵表示

若 $\{|\phi_i\rangle\}$ ($i=1,2,3,\dots,n$) 为算符 \hat{A} 的正交归一化本征矢完全系(基)， \hat{A} 为线性算符，且

$$|x\rangle = \hat{A} |\psi\rangle,$$

$$|x\rangle = \sum_{i=1}^n d_i |\phi_i\rangle,$$

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^n c_j |\phi_j\rangle,$$

则

$$X = A\Psi.$$

其中,

$$X = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}, \quad \Psi = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}.$$

$$A = (\langle \phi_i | \hat{a} | \phi_j \rangle) \quad (i, j = 1, 2, \dots, n), \quad A \text{ 称为 } \hat{a} \text{ 在 } F$$

表象中的矩阵表示.

【证明】

$$\because |x\rangle = \hat{a} |\psi\rangle,$$

$$\therefore \sum_{i=1}^n d_i |\phi_i\rangle = \hat{a} \sum_{j=1}^n c_j |\phi_j\rangle$$

$$= \sum_{j=1}^n c_j \hat{a} |\phi_j\rangle,$$

$$\therefore \sum_{i=1}^n d_i \langle \phi_k | \phi_i \rangle = \sum_{j=1}^n c_j \langle \phi_k | \hat{a} | \phi_j \rangle,$$

即

$$\sum_{i=1}^n d_i \delta_{ki} = \sum_{j=1}^n c_j A_{kj},$$

也即

$$d_k = \sum_{j=1}^n c_j A_{kj} = \sum_{j=1}^n A_{kj} c_j,$$

$$\therefore (d_k) = (A_{kj}) (c_j),$$

$$\therefore X = A\Psi.$$

$$A = (A_{kj}) = (\langle \phi_k | \hat{a} | \phi_j \rangle).$$

(五) 么正变换

保持两矢的标积 $\bar{X} \cdot \Psi$ 不变的变换, 称为么正变换. 设

$$\begin{aligned} \Psi' &= u\Psi, & \bar{\Psi}' &= \bar{\Psi}u^+; \\ X' &= uX, & \bar{X}' &= \bar{X}u^+. \end{aligned}$$

则

$$\bar{X}' \cdot \Psi' = \bar{X}u^+ \cdot u\Psi = \bar{X} \cdot \Psi.$$

故得

$$u^+u = I, \tag{1-148}$$

$$I = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \cdots & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix} = (\delta_{ik}).$$

又 $u^{-1}u = I,$

故 $u^{-1} = u^+. \tag{1-149}$

(六) 从一个表象转换到另一个表象时基矢的变换和算符的变换

设 $|\phi_i\rangle (i=1,2,3,\dots,n)$ 这一组正交归一化基矢经算符 \hat{a} 的作用后, 变为另一组基矢 $|\phi_i'\rangle (i=1,2,3,\dots,n)$, 即

$$|\phi_i'\rangle = \hat{a}|\phi_i\rangle,$$

$$\langle\phi_i'| = \langle\phi_i|\hat{a}^+,$$

则算符 \hat{a} 的矩阵元变换为

$$\langle\phi_i'|\hat{a}|\phi_j'\rangle = \langle\phi_i|\hat{a}^+\hat{a}|\phi_j\rangle, \tag{1-150}$$

它可用矩阵表示为

$$A' = u^+Au. \tag{1-151}$$

定理 1 若 A 为厄米矩阵, 则 $A' = u^+Au$ 也为厄米矩阵.

[证明]

$$(A')^+ = (u^+Au)^+ = (Au)^+(u^+)^+$$

$$= (\mathbf{A}u)^+ u = u^+ \mathbf{A}^+ u,$$

但根据 \mathbf{A} 的厄米条件,

$$\mathbf{A}^+ = \mathbf{A},$$

故

$$(\mathbf{A}')^+ = (u^+ \mathbf{A} u)^+ = u^+ \mathbf{A} u = \mathbf{A}'.$$

定理 2 若用厄米算符 \hat{a} 的本征矢完全系作为基矢, 则该算符的矩阵为对角矩阵。换言之, \hat{a} 在其自身的表象中的矩阵是对角形的,

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} & \cdots & 0 \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} = (a_j \delta_{ij}), \quad (1-152)$$

$$(\hat{a}|\phi_i\rangle = a_i|\phi_i\rangle)$$

【证明】

$$\because \hat{a}|\phi_i\rangle = a_i|\phi_i\rangle$$

$$a_{ij} = \langle \phi_i | \hat{a} | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | a_j | \phi_j \rangle$$

$$= a_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = a_j \delta_{ij}$$

$$\therefore \mathbf{A} = (a_{ij}) = (a_j \delta_{ij}).$$

顺便指出, 若一个厄米矩阵 \mathbf{A} 不是对角的, 常可作一么正变换, 把 $|\phi_i\rangle$ 变为 \hat{a} 的本征矢 $|\xi_i\rangle$, 而把该 \hat{a} 的矩阵对角化。

§12 定态微扰论

(一) 非简并态微扰

设体系的定态哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{V} \quad (1-153)$$

并且

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |0_i\rangle = E_i^{(0)} |0_i\rangle, \quad i = 1, 2, 3, \cdots; \quad (1-154)$$

并且 λ 为任意值, 故由上式得

$$\langle 0_i | 1_i \rangle = \langle 0_i | 2_i \rangle = \dots = \langle 0_i | n_i \rangle = \dots = 0.$$

对(1-159)式的一般项标乘以 $\langle 0_i |$, 得:

$$\lambda^n:$$

$$\langle 0_i | (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_i^{(0)}) | n_i \rangle + \langle 0_i | (\hat{V} - \varepsilon_i^{(1)}) | (n-1)_i \rangle + \dots \dots \dots + (-\varepsilon_i^{(n)} \langle 0_i | 0_i \rangle) = 0.$$

因为

$$\begin{aligned} \langle 0_i | \hat{\mathcal{H}}_0 | n_i \rangle &= \langle n_i | \hat{\mathcal{H}}_0 | 0_i \rangle^* \\ &= \langle n_i | E_i^{(0)} | 0_i \rangle^* = E_i^{(0)} \langle n_i | 0_i \rangle^* \\ &= E_i^{(0)} \langle 0_i | n_i \rangle = 0. \end{aligned}$$

又因为 $\langle 0_i | 0_i \rangle = 1$,

所以 $\varepsilon_i^{(n)} = \langle 0_i | \hat{V} | (n-1)_i \rangle$. (1-160)

现在再把投影算符 $\hat{\theta}_i = | 0_i \rangle \langle 0_i |$ 投影(1-159)式的一般项, 得:

$$\lambda^n: | 0_j \rangle \langle 0_j | \{ (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_i^{(0)}) | n_i \rangle + (\hat{V} - \varepsilon_i^{(1)}) | (n-1)_i \rangle \dots - \varepsilon_i^{(n)} | 0_i \rangle \} = 0.$$

$$\therefore | 0_j \rangle \{ \langle 0_j | \hat{\mathcal{H}}_0 | n_i \rangle - E_i^{(0)} \langle 0_j | n_i \rangle + \langle 0_j | \hat{V} | (n-1)_i \rangle - \varepsilon_i^{(1)} \langle 0_j | (n-1)_i \rangle \dots \dots - \varepsilon_i^{(n)} \langle 0_j | 0_i \rangle \} = 0.$$

$$\begin{aligned} \therefore \langle 0_j | \hat{\mathcal{H}}_0 | n_i \rangle &= \langle n_i | \hat{\mathcal{H}}_0 | 0_j \rangle^* = E_j^{(0)} \langle n_i | 0_j \rangle^* \\ &= E_j^{(0)} \langle 0_j | n_i \rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_j^{(0)} | 0_i \rangle \langle 0_j | \cdot | n_i \rangle - E_i^{(0)} | 0_j \rangle \langle 0_j | \cdot | n_i \rangle \\ + | 0_j \rangle \langle 0_j | \hat{V} | (n-1)_i \rangle - \varepsilon_i^{(1)} | 0_j \rangle \langle 0_j | \cdot | (n-1)_i \rangle \\ - \varepsilon_i^{(2)} | 0_j \rangle \langle 0_j | \cdot | (n-2)_i \rangle \dots \dots \dots \\ - \varepsilon_i^{(n)} | 0_j \rangle \langle 0_j | \cdot | 0_i \rangle = 0. \end{aligned} \quad (1-161)$$

当 $i \neq j$ 时

$$\therefore \langle 0_j | 0_i \rangle = 0,$$

$$\begin{aligned} \therefore (E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) | 0_j \rangle \langle 0_j | | n_i \rangle + | 0_j \rangle \langle 0_j | \hat{V} | (n-1)_i \rangle \\ - \varepsilon_i^{(1)} | 0_j \rangle \langle 0_j | \cdot | (n-1)_i \rangle - \varepsilon_i^{(2)} | 0_j \rangle \langle 0_j | \cdot | (n-2)_i \rangle \\ \dots \dots - \varepsilon_i^{(n-1)} | 0_j \rangle \langle 0_j | 1_i \rangle = 0, \end{aligned}$$

$$\therefore |0_i\rangle\langle 0_j| \cdot |n_i\rangle = |0_i\rangle\langle 0_j| \left\{ \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} [(\hat{V} - \varepsilon_i^{(1)}) |(n-1)_i\rangle - \varepsilon_i^{(2)} |(n-2)_i\rangle \cdots \cdots - \varepsilon_i^{(n-1)} |1_i\rangle] \right\}, \quad (1-162)$$

$$\therefore \sum_{j(j \neq i)}^n |0_j\rangle\langle 0_j| \cdot |n_i\rangle = \sum_{j(j \neq i)} \frac{|0_j\rangle\langle 0_j|}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} [(\hat{V} - \varepsilon_i^{(1)}) |(n-1)_i\rangle - \cdots \cdots - \varepsilon_i^{(n-1)} |1_i\rangle]. \quad (1-163)$$

$$\therefore \sum_{j=1}^n |0_j\rangle\langle 0_j| = I,$$

$$\therefore \sum_{j(j \neq i)} |0_j\rangle\langle 0_j| = I - |0_i\rangle\langle 0_i|. \quad (1-164)$$

$$\therefore |n_i\rangle = \sum_{j(j \neq i)} \frac{|0_j\rangle\langle 0_j|}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} [(\hat{V} - \varepsilon_i^{(1)}) |(n-1)_i\rangle - \varepsilon_i^{(2)} |(n-2)_i\rangle - \cdots \cdots - \varepsilon_i^{(n-1)} |1_i\rangle]. \quad (1-165)$$

由(1-160)和(1-165)式可见，在一级近似下，我们有：

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle 0_i | \hat{V} | 0_i \rangle; \quad (1-166)$$

$$|1_i\rangle = \sum_{j(j \neq i)} \frac{|0_j\rangle\langle 0_j|}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} [(\hat{V} - \varepsilon_i^{(1)}) |0_i\rangle] \quad (1-167)$$

$$= \sum_{j(j \neq i)} \frac{|0_j\rangle\langle 0_j| \hat{V} |0_i\rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}.$$

在薛定谔表象中，上两式可写为：

$$\varepsilon_i^{(1)} = \int \psi_i^{(0)*} \hat{V} \psi_i^{(0)} dV; \quad (1-168)$$

$$\psi_i^{(1)} = \sum_{j(j \neq i)} \frac{\psi_j^{(0)} \int \psi_j^{(0)*} \hat{V} \psi_i^{(0)} dV}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}. \quad (1-169)$$

(二) 简并态微扰

设

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}' \quad (1-170)$$

$$(\langle | \hat{\mathcal{H}}_0 | \rangle \gg \langle | \hat{\mathcal{H}}' | \rangle);$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle, \quad (1-171)$$

$$\mu = 1, 2, 3, \dots, P,$$

其中，零级 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 有 P 重简并度，即一个 $E_k^{(0)}$ 对应 P 个矢 $|\psi_{k\mu}^{(0)}\rangle$ 。

我们在零级近似下讨论这个问题。为了减少指标，取 $k=1$ 。设零级波函数为

$$|\psi_1^{(0)}\rangle = \sum_{\mu=1}^P c_\mu |\psi_{1\mu}^{(0)}\rangle, \quad (1-172)$$

则

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}') |\psi_1^{(0)}\rangle = (E_1^{(0)} + E_1^{(1)}) |\psi_1^{(0)}\rangle. \quad (1-173)$$

因为

$$\hat{\mathcal{H}}' |\psi_{1\mu}^{(0)}\rangle = E_1^{(1)} |\psi_{1\mu}^{(0)}\rangle,$$

所以

$$\hat{\mathcal{H}}' \sum_{\mu=1}^P c_\mu |\psi_{1\mu}^{(0)}\rangle = E_1^{(1)} \sum_{\mu=1}^P c_\mu |\psi_{1\mu}^{(0)}\rangle,$$

$$\sum_{\nu=1}^P \langle \psi_{1\nu}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \psi_{1\mu}^{(0)} \rangle c_\mu = E_1^{(1)} \sum_{\mu=1}^P c_\mu \langle \psi_{1\nu}^{(0)} | \psi_{1\mu}^{(0)} \rangle$$

$$= E_1^{(1)} \sum_{\mu=1}^P c_\mu \delta_{\nu\mu} = E_1^{(1)} c_\nu \quad (1-174)$$

(假定 $\psi_{1\mu}^{(0)}$ 已正交归一化)。

令

$$\mathcal{H}'_{\nu\mu} = \langle \psi_{1\nu}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \psi_{1\mu}^{(0)} \rangle. \quad (1-175)$$

则

$$\sum_{\mu=1}^P \mathcal{H}'_{\nu\mu} c_\mu = E_1^{(1)} c_\nu, \quad (1-176)$$

即

$$\begin{bmatrix} \mathcal{H}'_{11} & \mathcal{H}'_{12} & \cdots & \mathcal{H}'_{1P} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \mathcal{H}'_{P1} & \mathcal{H}'_{P2} & \cdots & \mathcal{H}'_{PP} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_P \end{bmatrix} = E_1^{(1)} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_P \end{bmatrix} \quad (1-177)$$

解此本征方程组, 就可以得到一级改正的能量 $E_1^{(1)}(1), E_1^{(1)}(2), \dots, E_1^{(1)}(P)$ 和零级本征矢。

【例】 氢原子的一级斯塔克效应。

在中心场中, 第 n 能级有 n^2 重简并度。对 $n=2$, 有 4 重简并度, $n=2$ 的能量为:

$$E_2^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{8a_0},$$

其对应的简并波函数为:

$$\psi_1^{(0)} = \psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0},$$

$$\psi_2^{(0)} = \psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta,$$

$$\psi_3^{(0)} = \psi_{2,1,1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta e^{i\varphi},$$

$$\psi_4^{(0)} = \psi_{2,1,-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta e^{-i\varphi}.$$

在均匀外电场 ϵ 的作用下, 微扰哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}}' = e\epsilon r \cos\theta$$

(ϵ 沿 z 方向),

故得

$$\hat{\mathcal{H}}'_{12} = \langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}}' | \psi_2 \rangle$$

$$= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0} \cos\theta e\epsilon r \cos\theta r^2 \cdot$$

$$\sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= -3e\epsilon a_0.$$

同理,

$$\mathcal{H}'_{21} = -3e\epsilon a_0.$$

其它矩阵元为零, 则有

$$\begin{bmatrix} 0-E_2^{(1)} & -3e\epsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\epsilon a_0 & 0-E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0-E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0-E_2^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0.$$

解久期行列式得

$$E_2^{(1)2} [E_2^{(1)2} - (3e\epsilon a_0)^2] = 0,$$

即

$$E_2^{(1)} = \begin{cases} 3e\epsilon a_0 \\ -3e\epsilon a_0 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$$

将四个根分别代入本征方程, 解得归一化本征矢为:

$$c = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (E_2^{(1)} = 3e\epsilon a_0);$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (E_2^{(1)} = -3e\epsilon a_0);$$

$$c = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \sqrt{1-c_4^2} \\ c_4 \end{bmatrix}, \quad (E_2^{(1)} = 0);$$

$$c = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ c_4 \\ -\sqrt{1-c_4^2} \end{bmatrix}, \quad (E_2^{(1)} = 0).$$

由此例可见，当体系的对称度从连续旋转对称度降低到围绕 ϵ 的轴对称度时，简并度要部分解除。这一规则在配位场理论中将处处碰到。

§13 原子轨道和原子结构

(一) 类氢离子能量本征值和本征函数

由 § 9 (1-101) 和 (1-109) 式，电子在球对称势场 $V(r)$ 中运动时，其径向波方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + (\hat{V}r^2 - Er^2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1). \quad (1-178)$$

对于类氢离子，核电荷为 Ze ，其位能算符为

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (1-179)$$

由 (1-178) 式得：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - Ze^2 r R - Er^2 R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1) R. \quad (1-180)$$

作变量代换

$$x = rR, \quad (1-181)$$

则

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = 2r \frac{dR}{dr} + r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} \\ \frac{dx}{dr} = R + r \frac{dR}{dr} \\ \frac{d^2 x}{dr^2} = 2 \frac{dR}{dr} + r \frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{1}{r} \left(2r \frac{dR}{dr} + r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} \right) \end{cases} \quad (1-182)$$

故得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 x}{dr^2} - \frac{l(l+1)x}{r^2} \right) - \frac{Ze^2 x}{r} = Ex. \quad (1-183)$$

现在来求 $E < 0$ 的解, 作变量代换

$$r = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \xi, \quad |E| = -E = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \epsilon, \quad (1-184)$$

则(1-183)式变为

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} x + \frac{2Z}{\xi} x = 2\epsilon x. \quad (1-185)$$

令级数解为

$$\begin{aligned} x &= \xi^{l+1} e^{-\xi\sqrt{2\epsilon}} (x_0 + x_1\xi + x_2\xi^2 + \dots) \\ &= \xi^{l+1} e^{-\xi\sqrt{2\epsilon}} \sum_{n_r=0}^{\infty} x_{n_r} \xi^{n_r} \\ &= e^{-\xi\sqrt{2\epsilon}} \sum_{n_r=0}^{\infty} x_{n_r} \xi^{n_r+l+1} \end{aligned} \quad (1-186)$$

微分上式两次得

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{d\xi^2} &= 2\epsilon e^{-\xi\sqrt{2\epsilon}} \sum_{n_r=0}^{\infty} x_{n_r} \xi^{n_r+l+1} \\ &\quad - 2\sqrt{2\epsilon} e^{-\xi\sqrt{2\epsilon}} \sum_{n_r=0}^{\infty} (n_r+l+1) x_{n_r} \xi^{n_r+l} \\ &\quad + e^{-\xi\sqrt{2\epsilon}} \sum_{n_r=0}^{\infty} (n_r+l+1)(n_r+l) x_{n_r} \xi^{n_r+l-1} \end{aligned} \quad (1-187)$$

把上式代入方程(1-185), 集合同类项, 得

$$\begin{aligned} &\sum_{n_r=0}^{\infty} [l(l+1) - (n_r+l+1)(n_r+l)] x_{n_r} \xi^{n_r+l-1} \\ &= \sum_{n_r=0}^{\infty} [2Z - 2\sqrt{2\epsilon} (n_r+l+1)] x_{n_r} \xi^{n_r+l}. \end{aligned} \quad (1-188)$$

上式左方可改写为

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} [l(l+1) - (n_r+l+2)(n_r+l+1)] x_{n_r+1} \xi^{n_r+l}. \quad (1-189)$$

将此式代入(1-188)式, 得:

$$\begin{aligned} & \sum_{n_r=0}^{\infty} [l(l+1) - (n_r+l+2)(n_r+l+1)] x_{n_r+1} \xi^{n_r+l} \\ &= \sum_{n_r=0}^{\infty} [2Z - 2\sqrt{2\varepsilon} (n_r+l+1)] x_{n_r} \xi^{n_r+l}. \quad (1-190) \end{aligned}$$

令上式各项系数相等, 则

$$x_{n_r+1} = x_{n_r} \frac{2[Z - (n_r+l+1)\sqrt{2\varepsilon}]}{l(l+1) - (n_r+l+1)(n_r+l+2)}. \quad (1-191)$$

这是展开系数 x_{n_r} 的递推关系。此外, 由级数展开式, 我们有

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} x = \lim_{\xi \rightarrow \infty} e^{-\xi\sqrt{2\varepsilon}} \sum_{n_r=0}^{\infty} x_{n_r} \xi^{n_r+l+1} \rightarrow \infty. \quad (1-192)$$

这是与波函数有限性的要求矛盾的, 因此, 应要求无限级数从某项开始截止, 以使得 $x(\xi \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ 。设从 n_r+1 项开始, $x_{n_r+1} = 0$, 于是, 由(1-191)式得

$$Z - (n_r+l+1)\sqrt{2\varepsilon} = 0. \quad (1-193)$$

故

$$\varepsilon = \frac{Z^2}{2(n_r+l+1)^2}. \quad (1-194)$$

或根据(1-184)式写为

$$E = -|E| = -\frac{\mu e^4}{\hbar^2} \varepsilon = -\frac{Z^2 M e^4}{2\hbar^2 (n_r+l+1)^2} \quad (1-195)$$

$$(n_r = 0, 1, 2, 3, \dots; l = 0, 1, 2, 3, \dots).$$

令

$$n = (n_r + l + 1) \quad (1-196)$$

则

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (1-197)$$

这就是类氢离子能级量子化的公式， n 称为主量子数。

综合 § 9 和本节的结果可见，对于类氢离子存在以下量子化公式：

$$\left[\begin{array}{l} \hat{H} \psi_{nlm_l} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2 n^2} \psi_{nlm_l} ; \\ \hat{l}^2 \psi_{nlm_l} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{nlm_l} ; \\ \hat{l}_z \psi_{nlm_l} = m_l \hbar \psi_{nlm_l} ; \\ n = 1, 2, 3, \dots, \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1, \\ m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l . \end{array} \right. \quad (1-198)$$

由上式可见，当 n 一定后，能级 E_n 就一定了，但波函数还未定，因为对应一个固定的 n 值， l 还可取下面 n 个值：

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

而且，对于每一个 l 值， m_l 又可取下面 $2l+1$ 个值：

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l .$$

l ， m_l 不相同，波函数也不相同，所以，对应于一个能级，共有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

个波函数，即第 n 能级有 n^2 度轨道简并。

(二) 电子自旋

将一束处于基态($1S$)的氢原子通过一非均匀磁场(如图1-3)。根据物理原理,电子在球对称轨道上的轨道角动量和轨道磁矩为零。因此,若氢原子基态磁矩为零,则原子束通过磁场时,不会

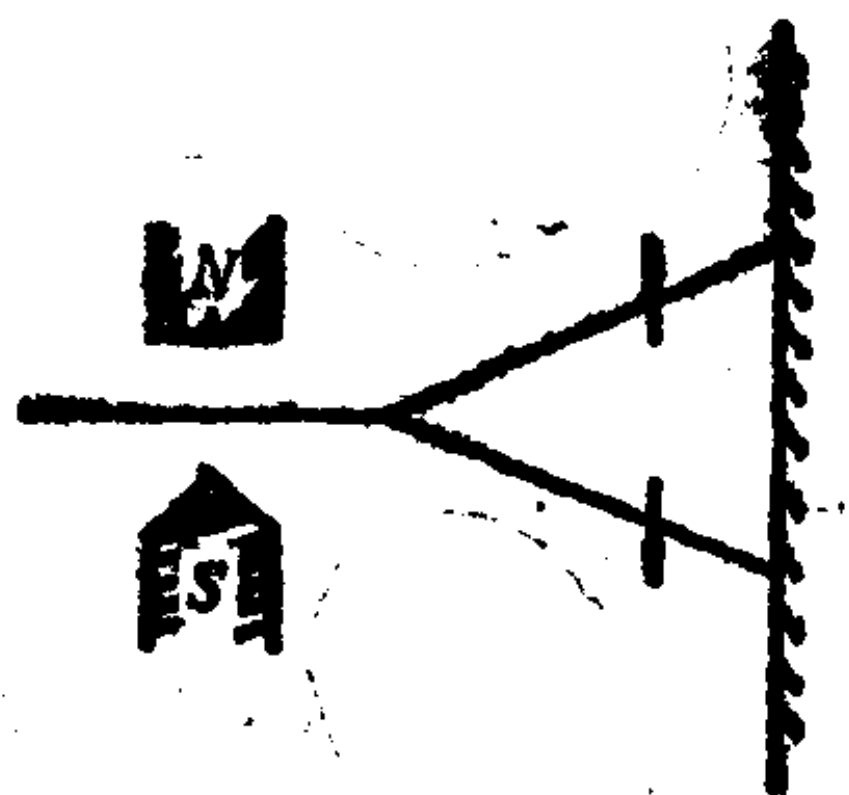


图 1-3

发生偏转。但是实验发现,氢原子束在通过非均匀磁场时发生了偏转,原子束分为两部分射在底板上。这说明电子运动除了有“轨道”部分外,还有“自旋”部分,实验得到两种偏转方向,说明电子自旋有两种状态,我们用 $(\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ 表示电子自旋角动量, α 和 β 为自旋本征波函数,并

且有与轨道角动量相类似的以下关系:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x = i\hbar \hat{S}_z, \\ \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = i\hbar \hat{S}_x, \\ \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z = i\hbar \hat{S}_y, \\ \hat{S}^2 \hat{S}_i - \hat{S}_i \hat{S}^2 = 0, \\ (i = x, y, z); \end{array} \right. \quad (1-199)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha, \\ \hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta, \\ \hat{S}^2 \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha, \\ \hat{S}^2 \beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta, \\ \langle \alpha | \beta \rangle = 0, \\ \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1. \end{array} \right. \quad (1-200)$$

这样,氢原子或类氢离子中的单电子的量子数就变成了四

个, 即

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1, \\ m_l &= -l, \dots, 0, \dots, l, \\ m_s &= \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (1-201)$$

其中 m_s 为电子自旋角动量投影量子数。

(三) 类氢离子轨函的讨论

类氢离子的轨道波函可分离变量, 写为

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (1-202)$$

其中径向波函数 $R_{nl}(r)$ 可写为拉盖尔多项式

$$\begin{aligned} R_{nl} &= \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \exp(-\rho/2), \\ \rho &= \left(\frac{2\mu Z e^2}{n\hbar^2} \right) r; \quad n \geq l+1. \end{aligned} \quad (1-203)$$

$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数, 在化学中常写成以下形式:

$$\left\{ \begin{aligned} Y_{lm_l}(\theta, \varphi) &= \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi); \\ \Theta_{lm_l}(\theta) &= \left[\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m_l|}(\cos\theta); \\ P_l^{|m_l|}(\theta) &= \frac{\sin^{|m_l|}\theta}{2^l l!} (-1)^l \frac{d^{l+|m_l|}}{d(\cos\theta)^{l+|m_l|}} (\sin\theta)^{2l}; \\ \Phi_{m_l}(\varphi) &= \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, & m_l = 0; \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos|m_l|\varphi, & m_l \neq 0; \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin|m_l|\varphi, & m_l \neq 0. \end{cases} \end{aligned} \right. \quad (1-204)$$

化学中常用的单电子归一化轨函如表1-1.表中, $\rho = \frac{2Z}{na_0}r$,

$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, 且全部轨道都要乘以 $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(\pi)^{-\frac{1}{2}}$.

表1-1 单电子归一化轨函

n	l	$ m_l $	波 函 数
1	0	0	$1s = e^{-\rho/2}$
2	0	0	$2s = (32)^{-\frac{1}{2}}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1	0	$\left. \begin{array}{l} 2p_z = \\ 2p_x = \\ 2p_y = \end{array} \right\} (32)^{-\frac{1}{2}}\rho e^{-\rho/2} \left\{ \begin{array}{l} \cos\theta \\ \sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \end{array} \right.$
2	1	1	
2	1	1	
3	0	0	$3s = (972)^{-\frac{1}{2}}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3	1	0	$\left. \begin{array}{l} 3p_z = \\ 3p_x = \\ 3p_y = \end{array} \right\} (648)^{-\frac{1}{2}}(4\rho-\rho^2)e^{-\rho/2} \left\{ \begin{array}{l} \cos\theta \\ \sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \end{array} \right.$
3	1	1	
3	1	1	
3	2	0	$\left. \begin{array}{l} 3d_{z^2} = \\ \left\{ \begin{array}{l} 3d_{xz} = \\ 3d_{zy} = \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} 3d_{x^2-y^2} = \\ 3d_{xy} \end{array} \right. \end{array} \right\} (2592)^{-\frac{1}{2}}\rho^2 e^{-\rho/2} \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{1}{3}}(3\cos^2\theta-1) \\ \sin 2\theta\cos\varphi \\ \sin 2\theta\sin\varphi \\ \sin^2\theta\cos 2\varphi \\ \sin^2\theta\sin 2\varphi \end{array} \right.$
3	2	1	
3	2	2	

几个常用轨函的图形如图1-4所示。

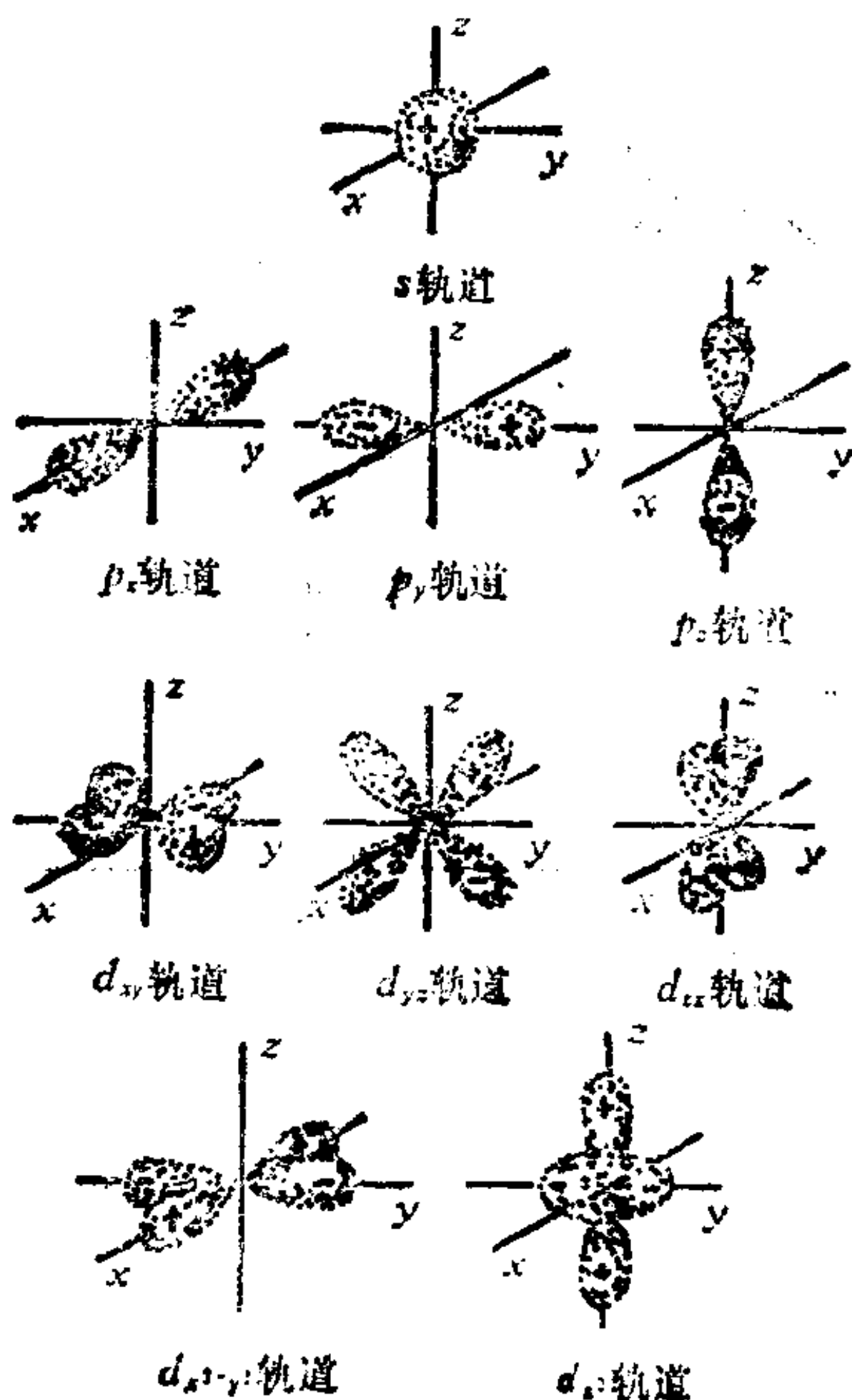


图 1-4

(四) 多电子原子和原子结构

设核外共有 n 个电子，则第 i 个电子的位能为

$$V_i = -\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{(j \neq i)} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1-205)$$

其中 r_i 为第 i 个电子与原子核间的距离， r_{ij} 为第 i 个电子与第 j 个电子间的距离，后一项表示 $n-1$ 个其他电子对第 i 个电子的排斥能。

因为电子分布平均而言可看作是球对称的，而第 i 个电子所受到的排斥来自其他的内部电荷分布，所以直接与第 i 个电子离核的平均距离有关。在这种近似下，后一项用“中心场”位能代替之，于是，

$$\frac{1}{2} \sum_{(j \neq i)} \frac{e^2}{r_{ij}} \approx \sigma \frac{e^2}{r_i}. \quad (1-206)$$

这样，单电子位能可近似为

$$V \approx -\frac{(Z-\sigma)e^2}{r_i} = -\frac{Z'e^2}{r_i}, \quad (1-207)$$

其中， Z' 称为有效核电荷， σ 称为屏蔽常数，此时，单电子定态能量本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Z'e^2}{r} \right] \psi = \epsilon\psi. \quad (1-208)$$

它与类氢离子的能量本征方程在数学上完全一样，故得：

$$\epsilon_{nl} = -\frac{\mu e^2 Z'^2(n,l)}{2\hbar^2 n^2}; \quad (1-209)$$

$$\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi). \quad (1-210)$$

必须注意，由于 σ 与 n 、 l 有关，单电子能量不仅与 n 有关，而且与 l 也有关。当 l 固定时， n 越大，电子离核越远，屏蔽效应越大，因此

$$\epsilon(4s) > \epsilon(3s) > \epsilon(2s) > \epsilon(1s); \quad (1-211)$$

当 n 一定时， l 增大，屏蔽也增大，则

$$\epsilon(nd) > \epsilon(np) > \epsilon(ns). \quad (1-212)$$

但是，对于 n 、 l 都不相同的能级，有可能出现如

$$\epsilon(3d) > \epsilon(4s) \quad (1-213)$$

这种情况。

原子轨道能级图如下：

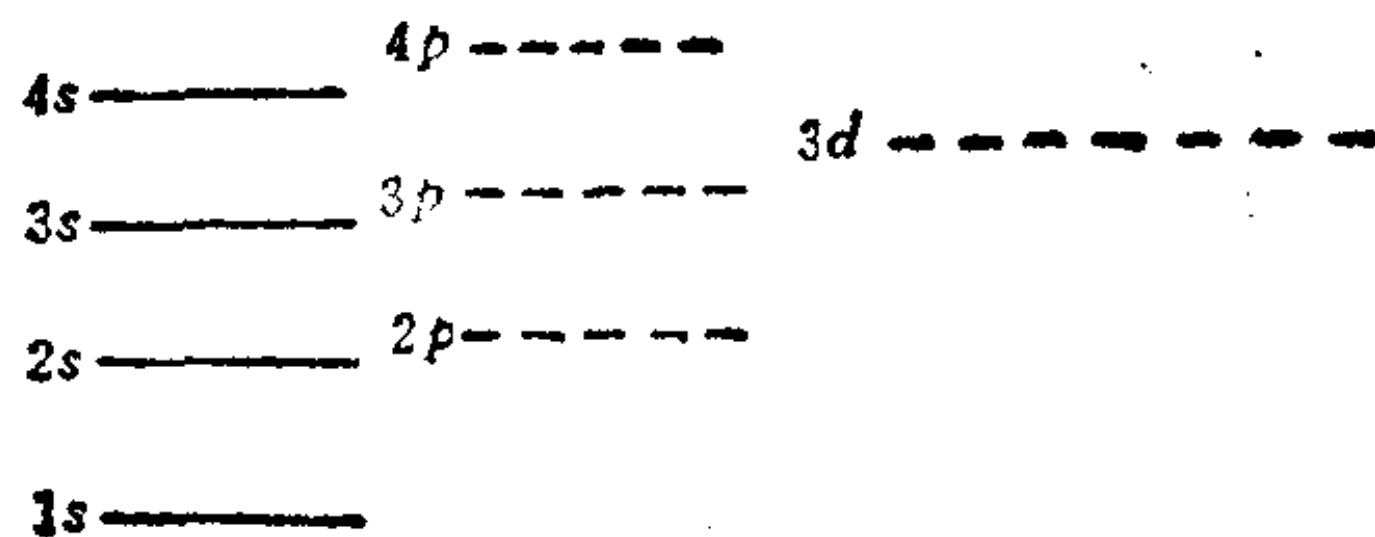


图 1-5 原子轨道能级示意图

应该指出，与中性原子的情况不同，对于离子，由于电子数减少，屏蔽效应也减少，因此仍然可能是

$$\epsilon(3d) < \epsilon(4s). \quad (1-214)$$

在化学中，为了简化计算，径向波函数常用斯莱特经验波函数作为近似，其形式为：

$$R_{nl}(r) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (1-215)$$

($\xi = Z'/n$).

最后，说明一下多电子原子中电子的填充规则。

(1) 能量最低原则：电子从最低能级填起。

(2) 保里原理：在同一轨道中，不允许存在两个电子自旋方向互相平行的状态。这就是说，不允许在同一轨道中容纳两个以上的电子，因为在一个轨道中有两个电子时，电子自旋可取反平行态($\uparrow\downarrow$)，但第三个电子再进入轨道时，它的自旋方向不与第一个电子平行，就必定与第二个电子平行，与保里原理矛盾。

(3) 洪德定则：最高填充能级为简并非充满时，电子自旋平行越多，能量越低。也就是说，在多电子原子中，处在不同轨道上的电子，其自旋可平行，也可反平行，但以自旋平行的状态能量较低。

根据原子轨道的能级次序和有关的三条填充规则，将多电子

电子构型

H (1s)¹

He [(1s)²]

Li [(1s)²](2s)¹

Be [(1s)²](2s)²

B [(1s)²](2s)²(2p)¹

C [(1s)²](2s)²(2p)²

N [(1s)²](2s)²(2p)³

O [(1s)²](2s)²(2p)⁴

F [(1s)²](2s)²(2p)⁵

Ne [(1s)²](2s)²(2p)⁶

电子排布

1s

↑

↑↓

2s

↑↓ ↑

↑↓ ↑↓

2p

↑↓ ↑↓ ↑

↑↓ ↓↑ ↑ ↑

↑↓ ↓↑ ↑ ↑ ↑

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

原子中的电子由低至高地逐个填到原子轨道上去，就能得到各个原子基态的电子构型。上面列出由H至Ne的10个元素的电子构型。

上述电子构型表示中，方括号表示电子层，圆括号表示电子亚层，圆括号右上方的小字母表示电子亚层中电子的数目。充满的电子层也可用一个字母来表示，如 $[(1s)^2]$ 用K表示， $[(2s)^2(2p)^6]$ 用L表示等等。电子排布往往能比较形象地将电子填充轨道的三条原则体现出来。如氮(N)原子的电子排布，1s中填满2个自旋反平行的一对电子，这是满电子层(K)，L层是个未满电子层，其中2s能量低于2p轨道能量，因此，按能量最低原则和保里不相容原理，电子将先填满2s，氮原子中余下的三个电子则根据洪德定则，以互相平行的自旋取向分别占据简并的2p轨道，从而形成了具有球对称性的半满电子亚层。这种半满层与全满的电子亚层或电子层都有一定的相对稳定性。

§14 两个角动量的耦合和CG系数

(一) 两个角动量的耦合

设角动量 \hat{J}_1 和 \hat{J}_2 分别作用于不同的函数空间，因而它们彼此可对易，即

$$[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}] = 0, \quad i, j = x, y, z. \quad (1-216)$$

例如， \hat{J}_1 表粒子的轨道角动量， \hat{J}_2 表它的自旋角动量；又例如， \hat{J}_1 表第一个粒子的总角动量， \hat{J}_2 表第二个粒子的总角动量，等等。

按总角动量的定义，存在以下本征方程：

$$\begin{cases} \hat{J}_1^2 |j_1 m_1\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1 m_1\rangle, \\ \hat{J}_{1z} |j_1 m_1\rangle = m_1 \hbar |j_1 m_1\rangle, \end{cases} \quad (1-217)$$

$$\begin{cases} \hat{J}_2^2 |j_2 m_2\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_2 m_2\rangle \\ \hat{J}_{2z} |j_2 m_2\rangle = m_2 \hbar |j_2 m_2\rangle \end{cases} \quad (1-218)$$

并且，

$$\begin{cases} j_1, j_2 = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots; \\ m_1 = j_1, j_1-1, \dots, -j_1; \\ m_2 = j_2, j_2-1, \dots, -j_2. \end{cases} \quad (1-219)$$

为了简化公式，常常取 $\hbar = 1$ ，质子电荷 $e = 1$ ，电子质量 $m = 1$ 的原子单位制。

现在，我们定义一新的算符 \hat{J} 为

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2, \quad (1-220)$$

则容易证明

$$\begin{cases} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hat{J}_z; \\ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hat{J}_x; \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hat{J}_y. \end{cases} \quad (1-221)$$

这说明 \hat{J} 也表示角动量算符，因而存在以下本征方程：

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |jm\rangle = j(j+1) |jm\rangle, \\ \hat{J}_z |jm\rangle = m |jm\rangle, \end{cases} \quad (1-222)$$

$$\begin{cases} j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots; \\ m = j, j-1, \dots, -j. \end{cases} \quad (1-223)$$

(二) CG 系数

$$\text{令 } |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (1-224)$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \hat{J}_z |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle &= (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \\ &= (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \\ &= \hat{J}_{1z} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle + \hat{J}_{2z} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle. \end{aligned} \quad (1-225)$$

由于 \hat{J}_{1z} 和 \hat{J}_{2z} 分别作用于不同空间的基矢 $|j_1 m_1\rangle$ 和 $|j_2 m_2\rangle$ 上，故上

$$\begin{aligned} \text{式化为 } \hat{J}_z |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle &= m_1 |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle + m_2 |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2) |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \\ &= m |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle, \end{aligned} \quad (1-226)$$

$$\text{其中 } m = m_1 + m_2. \quad (1-227)$$

这说明 $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ 是 \hat{J}_z 的本征函数，其本征值为 m 。容易检验，

$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ 不是 \hat{J}^2 的本征函数。为了求得 \hat{J}_z 和 \hat{J}^2 的共同本征函数 $|j_1 j_2 j m\rangle$ ，我们按展开定理写成：

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle \quad (1-228)$$

展开系数 $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle$ 称为 Clebsch-Gordan 系数，简称 CG 系数。

可以证明， $|j_1 j_2 j m\rangle$ 是 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征函数，且

$$\begin{cases} j_1 + j_2 + j = n & (n \text{ 为整数}); \\ m = m_1 + m_2 = j, j-1, \dots, -j; \\ j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \end{cases} \quad (1-229)$$

作为例子，我们考虑 $j_1 = \frac{1}{2}$ 和 $j_2 = \frac{1}{2}$ 的耦合系数。由于 $j_1 = \frac{1}{2}$ ，

$j_2 = \frac{1}{2}$ ，故 $m_1 = \pm \frac{1}{2}$ ， $m_2 = \pm \frac{1}{2}$ ，因而据 (1-229) 式得

$$j = \begin{cases} 0, m = 0; \\ 1, m = 1, 0, -1. \end{cases} \quad (1-230)$$

从最大的 $j (= 1)$ 和最大的 $m (= 1)$ 出发，我们有

$$|j m\rangle = |1 1\rangle = \begin{matrix} j_1 & j_2 & m_1 & m_2, \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \end{matrix} \quad (1-231)$$

上式右端是 $|j_1 m_1\rangle$ 和 $|j_2 m_2\rangle$ 的乘积，且 $m = m_1 + m_2$ ($m = 1$)。对 (1-231) 式作用降算符 \hat{J}_- ，则得

$$\begin{aligned} \hat{J}_- |1, 1\rangle &= \sqrt{2} |1, 0\rangle, \\ \hat{J}_- \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \end{aligned}$$

因此由上两式得

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (1-232)$$

对于上式两端作用 \hat{J}_- ，得

$$|1-1\rangle = \left| \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (1-233)$$

对于 $j=0$, m 只能为 0, 故只有一个态 $|00\rangle$, 它应该与 $|11\rangle$, $|10\rangle$, $|1-1\rangle$ 正交, 故得

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (1-234)$$

因此, 对这个例子, CG 系数如下表.

$j_1 = \frac{1}{2}$ $j_2 = \frac{1}{2}$		$j = 1$	$j = 0$
m_1	m_2	$m = 1 \quad 0 \quad -1$	$m = 0$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$		1

CG 系数的一般公式, 由维格纳 (Wigner) 导出, 结果为

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle = \delta(m, m_1 + m_2).$$

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{(j+j_1-j_2)!(j-j_1+j_2)!(j_1+j_2-j)!(j+m)!(j-m)!(2j+1)}{(j+j_1+j_2+1)!(j_1-m)!(j_1+m)!(j_2-m_2)!(j_2+m_2)!}} \\ & \cdot \sum_k \frac{(-1)^{k+j_2+m_2} (j+j_2+m_1-k)!(j_1-m_1+k)!}{(j-j_1+j_2-k)!(j+m-k)!k!(k+j_1-j_2-m)!} \quad (1-234) \end{aligned}$$

上式中, 对所有不使式中因子取负值的 k 值求和, 并且 $\theta = 1$.

CG 系数是实数, 并且满足以下关系:

$$\langle j_1 j_2 j m | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle; \quad (1-235)$$

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle = (-1)^{j_1+j_2-j} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 | j_2 j_1 j m \rangle \quad (1-236)$$

对于 $j_2 = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$ 的非零 CG 系数见以下三个表.

表1-2

$$\langle j_1 \frac{1}{2} m_1 m_2 | j_1 \frac{1}{2} j m \rangle$$

j	$m_2 = \frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$j_1 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$
$j_1 - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$

表1-3

$$\langle j_1 1 m_1 m_2 | j_1 1 j m \rangle$$

j	$m_2 = 1$	$m_2 = 0$	$m_2 = -1$
$j_1 + 1$	$\sqrt{\frac{(j_1 + m)(j_1 + m + 1)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 - m + 1)(j_1 + m + 1)}{(2j_1 + 1)(j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 - m)(j_1 - m + 1)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$
j_1	$-\sqrt{\frac{(j_1 + m)(j_1 - m + 1)}{2j_1(j_1 + 1)}}$	$\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 - m)(j_1 + m + 1)}{2j_1(j_1 + 1)}}$
$j_1 - 1$	$\sqrt{\frac{(j_1 - m)(j_1 - m + 1)}{2j_1(2j_1 + 1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1 - m)(j_1 + m)}{j_1(2j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 + m + 1)(j_1 + m)}{2j_1(2j_1 + 1)}}$

表1-4

 $\langle j_1 \frac{3}{2} m_1 m_3 | j_1 \frac{3}{2} j m \rangle$

j	$m_2 = \frac{3}{2}$	$m_2 = \frac{1}{2}$
$j_1 + \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{(j_1 + m - \frac{1}{2})(j_1 + m + \frac{1}{2})(j_1 + m + \frac{3}{2})}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)(2j_1 + 3)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1 + m + \frac{1}{2})(j_1 + m + \frac{3}{2})(j_1 - m + \frac{3}{2})}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)(2j_1 + 3)}}$
$j_1 + \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3(j_1 + m - \frac{1}{2})(j_1 + m + \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{3}{2})}{2j_1(2j_1 + 1)(2j_1 + 3)}}$	$-(j_1 - 3m + \frac{3}{2}) \sqrt{\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1(2j_1 + 1)(2j_1 + 3)}}$
$j_1 - \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{3(j_1 + m - \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{3}{2})}{(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$	$-(j_1 + 3m - \frac{1}{2}) \sqrt{\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$
$j_1 - \frac{3}{2}$	$-\sqrt{\frac{(j_1 - m - \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{3}{2})}{2j_1(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1 + m - \frac{1}{2})(j_1 - m - \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{1}{2})}{2j_1(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}}$

表1-5

 $\langle j_1 \frac{3}{2} m_1 m_3 | j_1 \frac{3}{2} j m \rangle$

j	$m_2 = -\frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{3}{2}$
$j_1 + \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{3(j_1 + m + \frac{3}{2})(j_1 - m + \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{3}{2})}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)(2j_1 + 3)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 - m - \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{3}{2})}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)(2j_1 + 3)}}$
$j_1 + \frac{1}{2}$	$(j_1 + 3m + \frac{3}{2}) \sqrt{\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{(2j_1 + 1)2j_1(2j_1 + 3)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1 + m + \frac{3}{2})(j_1 - m - \frac{1}{2})(j_1 - m + \frac{1}{2})}{2j_1(2j_1 + 1)(2j_1 + 3)}}$
$j_1 - \frac{1}{2}$	$-(j_1 - 2m - \frac{1}{2}) \sqrt{\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1 + m + \frac{1}{2})(j_1 + m + \frac{3}{2})(j_1 - m - \frac{1}{2})}{(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$
$j_1 - \frac{3}{2}$	$-\sqrt{\frac{3(j_1 + m - \frac{1}{2})(j_1 + m + \frac{1}{2})(j_1 - m - \frac{1}{2})}{2j_1(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 + m - \frac{1}{2})(j_1 + m + \frac{1}{2})(j_1 + m + \frac{3}{2})}{2j_1(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}}$

第一章 参考文献

1. P. A. M. Dirac, *Principles of Quantum Mechanics*, Oxford University Press, London, England, 1958.
2. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics - Nonrelativistic Theory*, Pergamon Press, New York, 1958.
3. E. Clementi, *Tables of Atomic Functions*, IBM Corp, New York, 1965.
4. E. P. Wigner, *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, Academic Press, New York, 1959.
5. H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1944.
6. 徐光宪、黎乐民, *量子化学基本原理*, 科学出版社, 1980.
7. 颜达予、孙守威, *结构化学*, 贵州人民出版社, 1984.

自由离子的多重态理论

原子的多重态理论的主要贡献者是 Slater, Condon-Shotley。本章仅就过渡金属离子为对象, 讨论有关内容。我们自己的工作, 也作些介绍, 仅供参考。

§1 单电子波函数

如上章所指出的, 在球对称势场中, 单电子波函数可分离变量为两个函数的乘积:

$$\begin{cases} \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi); \\ l = 0, 1, 2, \dots, \\ m_l = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l. \end{cases} \quad (2-1)$$

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

线性组合复球谐函数, 可得实球谐函数:

$$\begin{cases} Z_{l0} = Y_{l0} \\ Z_{lm}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{l-m} + (-1)^m Y_{lm}], \\ Z_{lm}^s = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{l-m} - (-1)^m Y_{lm}], \end{cases} \quad (2-2)$$

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

常用的 Y_{lm_l} 列于表 2-1 中。

	$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$	$Y_{lm_l}(x, y, z)$
$Y_{0,0}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{2}}$
$Y_{1,0}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{z}{r}$
$Y_{1,\pm 1}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{x \pm iy}{r}$
$Y_{2,0}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} (2 \cos^2\theta - \sin^2\theta)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
$Y_{2,\pm 1}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \frac{z(x \pm iy)}{r^2}$
$Y_{2,\pm 2}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2\theta e^{\pm i2\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{16}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$
$Y_{3,0}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{7}{8}} (5 \cos^3\theta - 3 \cos\theta)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{7}{8}} \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$
$Y_{3,\pm 1}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{21}{32}} \sin\theta (5 \cos^2\theta - 1) e^{\pm i\varphi}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{21}{32}} \frac{(x \pm iy)(5z^2 - r^2)}{r^3}$
$Y_{3,\pm 2}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{105}{16}} \cos\theta \sin^2\theta e^{\pm i2\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{105}{16}} \frac{z(x \pm iy)^2}{r^3}$
$Y_{3,\pm 3}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{35}{32}} \sin^3\theta e^{\pm i3\varphi}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{35}{32}} \frac{(x \pm iy)^3}{r^3}$

$Y_{4,0}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{9}{128}} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{9}{128}} \frac{(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)}{r^4}$
$Y_{4,\pm 1}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{45}{32}} \sin\theta(7\cos^3\theta - 3\cos\theta)e^{\pm i\varphi}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{45}{32}} (x \pm iy) \frac{7z^3 - 3zr^2}{r^4}$
$Y_{4,\pm 2}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{45}{64}} \sin^2\theta(7\cos^2\theta - 1)e^{\pm i2\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{45}{64}} \frac{(x \pm iy)^2(7z^2 - r^2)}{r^4}$
$Y_{4,\pm 3}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{315}{32}} \sin^3\theta \cos\theta e^{\pm i3\varphi}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{315}{32}} \frac{z(x \pm iy)^3}{r^4}$
$Y_{4,\pm 4}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{315}{256}} \sin^4\theta e^{\pm i4\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{315}{256}} \frac{(x \pm iy)^4}{r^4}$
$Y_{5,0}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{11}{2}} \frac{1}{8} (63\cos^5\theta - 70\cos^3\theta + 15\cos\theta)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{11}{2}} \frac{1}{8} \frac{63z^5 - 70z^3r^2 + 15zr^4}{r^5}$
$Y_{5,\pm 1}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{165}{256}} \sin\theta(21\cos^4\theta - 14\cos^2\theta + 1)e^{\pm i\varphi}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{165}{256}} \frac{(x \pm iy)(21z^4 - 14z^2r^2 + r^4)}{r^5}$
$Y_{5,\pm 2}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{1155}{64}} \sin^3\theta(3\cos^3\theta - \cos\theta)e^{\pm i2\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{1155}{64}} \frac{(x \pm iy)^2(3z^3 - zr^2)}{r^5}$
$Y_{5,\pm 3}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{385}{512}} \sin^3\theta(9\cos^2\theta - 1)e^{\pm i3\varphi}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{385}{512}} \frac{(x \pm iy)^3(9z^2 - r^2)}{r^5}$
$Y_{5,\pm 4}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{3465}{256}} \cos\theta \sin^4\theta e^{\pm i4\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{3465}{256}} \frac{z(x \pm iy)^4}{r^5}$
$Y_{5,\pm 5}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{693}{512}} \sin^5\theta e^{\pm i5\varphi}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{693}{512}} \frac{(x \pm iy)^5}{r^5}$

§2 多电子体系的多重态波函数

当略去自旋-轨道耦合作用时, 核电荷为 Ze 的 N 电子体系的定态方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi = E\Psi, \quad (2-3)$$

其中 μ 为电子的质量; ∇_i^2 为第 i 个电子的拉普拉斯算符; Ze^2/r_i 为第 i 个电子与原子核间的库仑势; e^2/r_{ij} 为第 i 个电子与第 j 个电子间的库仑排斥势能; 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

$$\Psi = \Psi(r_1\sigma_1; r_2\sigma_2; \cdots; r_N\sigma_N), \quad (2-4)$$

其中 $r_i(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ 为第 i 个电子的空间坐标, σ_i 为第 i 个电子的自旋坐标。

当 $N > 1$ 时, 只能用近似法求解 (2-3) 式。

我们现在来研究最基本的近似——中心场近似。

在哈密顿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

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \\ & + \sum_{i=1}^N eV(r_i) - \sum_{i=1}^N eV(r_i). \end{aligned} \quad (2-5)$$

令

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N eV(r_i); \quad (2-6)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = -\sum_{i=1}^N \left[\frac{Ze^2}{r_i} - eV(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2-7)$$

$$\sum_{m_1 = -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \cdots \sum_{m_N = -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_N \Psi^* \Psi' = 0, \quad (2-15)$$

$$(a_1, a_2, \cdots, a_N) \neq (a_1', a_2', \cdots, a_N').$$

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

$$\begin{cases} \hat{L}^2 \Psi(L, M_L, S, M_S) = L(L+1) \Psi(L, M_L, S, M_S), \\ L = 0, 1, 2, \cdots; \\ \hat{L}_z \Psi(L, M_L, S, M_S) = M_L \Psi(L, M_L, S, M_S) \end{cases} \quad (2-16)$$

$$M_L = -L, -L+1, \cdots, L-1, L;$$

$$\begin{cases} \hat{S}^2 \Psi(L, M_L, S, M_S) = S(S+1) \Psi(L, M_L, S, M_S), \\ S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \cdots; \\ \hat{S}_z \Psi(L, M_L, S, M_S) = M_S \Psi(L, M_L, S, M_S), \end{cases} \quad (2-17)$$

$$M_S = -S, -S+1, \cdots, S-1, S;$$

$$\begin{cases} \hat{L}_{\pm} \Psi(L, M_L, S, M_S) \equiv (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y) \Psi(L, M_L, S, M_S) \\ \quad = \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L \pm 1)} \Psi(L, M_L \pm 1, S, M_S); \\ \hat{S}_{\pm} \Psi(L, M_L, S, M_S) \\ \quad = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)} \Psi(L, M_L, S, M_S \pm 1). \end{cases} \quad (2-18)$$

考虑到 $\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{l}_i$ 和 $\hat{S} = \sum_{i=1}^N \hat{s}_i$ ，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：

$$\Psi = \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}). \quad (2-19)$$

根据前一章中关于单电子角动量的性质，我们得到以下公式：

$$\begin{aligned} & \hat{L}^2 \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \\ & = \left[\sum_{i=1}^N l_i(l_i+1) + \sum_{i=1}^N m_{l_i} m_{s_i} \right] \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\sum_{i=1}^N \sqrt{l_i(l_i+1) - m_{l_i}(m_{l_i}-1)} \cdot \right. \\
& \quad \left. \sqrt{l_i(l_i+1) - m_{l_i}(m_{l_i}+1)} \right] \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; \\
& \quad m_{l_i}-1, m_{s_i}; \cdots; m_{l_i}+1, m_{s_i}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) ; \quad (2-20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{S}^2 &= \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \\
&= \left[\sum_{i=1}^N s_i(s_i+1) + \sum_{i \neq j}^N m_{s_i} m_{s_j} \right] \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \\
&+ \left[\sum_{i=1}^N \sqrt{s_i(s_i+1) - m_{s_i}(m_{s_i}-1)} \cdot \right. \\
& \quad \left. \sqrt{s_i(s_i+1) - m_{s_i}(m_{s_i}+1)} \right] \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; \\
& \quad m_{l_i}, m_{s_i}-1; \cdots; m_{l_i}, m_{s_i}+1; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) ; \quad (2-21)
\end{aligned}$$

$$\begin{cases} \hat{L}_z \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \\ \quad = M_L \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}), \end{cases} \quad (2-22)$$

$$\begin{cases} M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \cdots + m_{l_N}; \\ \hat{S}_z \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \\ \quad = M_S \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}), \end{cases} \quad (2-23)$$

$$\begin{aligned}
& \hat{L}_{\pm} \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_i}, m_{s_i}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \\
&= \sum_{i=1}^N \sqrt{l_i(l_i+1) - m_{l_i}(m_{l_i} \pm 1)} \cdot \\
& \quad \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_i} \pm 1, m_{s_i}, \cdots); \quad (2-24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \hat{S}_{\pm} \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_i}, m_{s_i}; \cdots; m_{l_N}, m_{s_N}) \\
&= \sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - m_{s_i}(m_{s_i} \pm 1)} \cdot \\
& \quad \Psi(m_{l_1}, m_{s_1}; \cdots; m_{l_i}, m_{s_i} \pm 1, \cdots). \quad (2-25)
\end{aligned}$$

请注意：以上行列式波函数 Ψ 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 $\Psi(L, M_L, S, S_M)$ 。

在 LS 耦合图象中, 本征矢可写成 $|\alpha LSM_L M_S\rangle$, 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 , $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, 对应 S, P, D, F, G, H, \dots ; 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 $\Psi(LM_L SM_S)$, 常利用以下法则:

(1) $\Psi(LM_L SM_S)$ 可表为由 M_L, M_S 方块图所组成的 ϕ 函数的线性组合;

(2) 若某一波函数 $\Psi(LM_L SM_S)$ 已知, 则所有其他具有相同 L, S 的项波函数 $\Psi(LM_L' SM_S')$ 可由重复应用升、降算符 \hat{L}_{\pm} 和 \hat{S}_{\pm} 来得到;

(3) 函数 $\Psi(LM_L SM_S)$ 应正交归一化:

$$\begin{aligned} \langle \Psi(LM_L SM_S) | \Psi'(L'M_L' S'M_S') \rangle \\ = \delta_{LL'} \delta_{M_L M_L'} \delta_{SS'} \delta_{M_S M_S'}. \end{aligned} \quad (2-26)$$

作为例子, 我们研究 nd^2 和 nd^3 组态.

(一) 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, 所以总的简并度为 $(2l+1)(2s+1)=10$. 当两个 d 电子中的一个进入了十个简并单电子态之一, 则据保里不相容原理, 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 $m_l=2, m_s=\frac{1}{2}$ 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:

$$\begin{aligned} \phi(2^+, 2^-), \quad \phi(2^+, 1^+), \quad \phi(2^+, 1^-), \\ \phi(2^+, 0^+), \quad \phi(2^+, 0^-), \quad \phi(2^+, -1^+), \end{aligned}$$

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

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）归总如表2-2。

表2-2

d^2 组态的 ϕ 函数（微观态）

m_{l1}	m_{l2}	M_s			
		M_L	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	0	2	$\phi(2^+, 0^+)$	$\phi(2^+, 0^-), \phi(2^-, 0^+)$	$\phi(2^-, 0^-)$
1	1			$\phi(1^+, 1^-)$	
2	-1	1	$\phi(2^+, -1^+)$	$\phi(2^+, -1^-), \phi(2^-, -1^+)$	$\phi(2^-, -1^-)$
1	0		$\phi(1^+, 0^+)$	$\phi(1^+, 0^-), \phi(1^-, 0^+)$	$\phi(1^-, 0^-)$
2	-2	0	$\phi(2^+, -2^+)$	$\phi(2^+, -2^-), \phi(2^-, -2^+)$	$\phi(2^-, -2^-)$
1	-1		$\phi(1^+, -1^+)$	$\phi(1^+, -1^-), \phi(1^-, -1^+)$	$\phi(1^-, -1^-)$
0	0			$\phi(0^+, 0^-)$	
1	-2	-1	$\phi(1^+, -2^+)$	$\phi(1^+, -2^-), \phi(1^-, -2^+)$	$\phi(1^-, -2^-)$
0	-1		$\phi(0^+, -1^+)$	$\phi(0^+, -1^-), \phi(0^-, -1^+)$	$\phi(0^-, -1^-)$
0	-2	-2	$\phi(0^+, -2^+)$	$\phi(0^+, -2^-), \phi(0^-, -2^+)$	$\phi(0^-, -2^-)$
-1	-1			$\phi(-1^+, -1^-)$	
-1	-2	-3	$\phi(-1^+, -2^+)$	$\phi(-1^+, -2^-),$ $\phi(-1^-, -2^+)$	$\phi(-1^-, -2^-)$
-2	-2	-4		$\phi(-2^+, -2^-)$	

注意：按排列组合法， $\phi(1^+, 1^+)$ ， $\phi(0^+, 0^+)$ ，...是允许的，但据保里不相容原理，它们是不允许的，故在上表中没有这些态。事实上，写成行列式波函数的形式， $|1^+, 1^+| \equiv 0$ ， $|0^+, 0^+| \equiv 0$ ，...

由公式(2-20), 我们得

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\phi(2^+, 2^-) &= 12\phi(2^+, 2^-) + 8\phi(2^+, 2^-) \\ &= 20\phi(2^+, 2^-).\end{aligned}$$

于是,

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

这说明 $\phi(2^+, 2^-)$ 是 $L = 4$ 的本征函数, 即

$$\Psi(4, 4, 0, 0) = \phi(2^+, 2^-). \quad (2-27)$$

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(2-18)式, 我们有

$$\begin{aligned}\hat{L}_-\Psi(4, 4, 0, 0) &= \sqrt{4(4+1) - 4(4-1)}\Psi(4, 4-1, 0, 0) \\ &= 2\sqrt{2}\Psi(4, 3, 0, 0).\end{aligned} \quad (2-28)$$

另一方面, 据(2-24)式, 我们又有

$$\begin{aligned}\hat{L}_-\phi(2^+, 2^-) &= \sqrt{2(2+1) - 2(2-1)}\phi(1^+, 2^-) \\ &\quad + \sqrt{2(2+1) - 2(2-1)}\phi(2^+, 1^-) \\ &= 2[\phi(1^+, 2^-) + \phi(2^+, 1^-)] \\ &= 2[\phi(2^+, 1^-) - \phi(2^-, 1^+)]\end{aligned} \quad (2-29)$$

在(2-29)式的推导中, 用了行列式的性质:

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

— 由于 $\Psi(4, 4, 0, 0) = \phi(2^+, 2^-)$, 故由(2-28)式和(2-29)式,

得到

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

于是

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

(2-30)

对上式再作用 \hat{L}_- ，我们有

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

故得

$$\begin{aligned} \Psi(4,2,0,0) &= \sqrt{\frac{3}{14}} \phi(2^+,0^-) + \sqrt{\frac{8}{14}} \phi(1^+,1^-) \\ &\quad - \sqrt{\frac{3}{14}} \phi(2^-,0^+). \end{aligned} \quad (2-31)$$

对于 3F 态，我们易见

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

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 $\phi(1^+,1^+) \equiv 0$ ，上式化为

$$\Psi(3,2,1,1) = \phi(2^+,0^+). \quad (2-32)$$

再对上式作用以 \hat{S}_- ，得

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

于是

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

(2-33)

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 $a^2 + b^2 + c^2 = 1$, 我们有

$$\begin{aligned} \Psi(2, 2, 0, 0) &= \sqrt{\frac{2}{7}}\phi(2^+, 0^-) - \sqrt{\frac{2}{7}}\phi(2^-, 0^+) \\ &\quad - \sqrt{\frac{3}{7}}\phi(1^+, 1^-). \end{aligned} \quad (2-34)$$

我们再来求 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

$$\Psi(3, 1, 1, 1) = \sqrt{\frac{3}{5}}\phi(2^+, -1^+) + \sqrt{\frac{2}{5}}\phi(1^+, 0^+). \quad (2-35)$$

$\Psi(1, 1, 1, 1)$ 应为 $\phi(2^+, -1^+)$ 和 $\phi(1^+, 0^+)$ 的线性组合:

$$\Psi(1, 1, 1, 1) = a\phi(2^+, -1^+) + b\phi(1^+, 0^+). \quad (2-36)$$

由 $\Psi(1, 1, 1, 1)$ 与 $\Psi(3, 1, 1, 1)$ 相正交, 得

$$\Psi(1, 1, 1, 1) = -\sqrt{\frac{2}{5}}\phi(2^+, -1^+) + \sqrt{\frac{3}{5}}\phi(1^+, 0^+). \quad (2-37)$$

d^2 组态的全部谱项波函数见表2-3.

谱项 $2s+1L$	谱项波函 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	$\sum_i c_i \phi_i(m_{l_1}, m_{s_1}, m_{l_2}, m_{s_2})$
1G	$\Psi(4, 4, 0, 0)$	$\phi(2^+, 2^-)$
	$\Psi(4, 3, 0, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(2^+, 1^-) - \phi(2^-, 1^+)]$
	$\Psi(4, 2, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{3}{14}}\phi(2^+, 0^-) - \sqrt{\frac{3}{14}}\phi(2^-, 0^+) + \sqrt{\frac{8}{14}}\phi(1^+, 1^-)$
	$\Psi(4, 1, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{1}{14}}\phi(2^+, -1^-) - \sqrt{\frac{1}{14}}\phi(2^-, -1^+) + \sqrt{\frac{6}{14}}\phi(1^+, 0^-) - \sqrt{\frac{6}{14}}\phi(1^-, 0^+)$
	$\Psi(4, 0, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{1}{70}}\phi(2^+, -2^-) - \sqrt{\frac{1}{70}}\phi(2^-, -2^+) + \sqrt{\frac{16}{70}}\phi(1^+, -1^-) - \sqrt{\frac{16}{70}}\phi(1^-, -1^+) + \sqrt{\frac{36}{70}}\phi(0^+, 0^-)$
	$\Psi(4, -1, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{1}{14}}\phi(1^+, -2^-) - \sqrt{\frac{1}{14}}\phi(1^-, -2^+) + \sqrt{\frac{6}{14}}\phi(0^+, -1^-) - \sqrt{\frac{6}{14}}\phi(0^-, -1^+)$
	$\Psi(4, -2, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{3}{14}}\phi(0^+, -2^-) - \sqrt{\frac{3}{14}}\phi(0^-, -2^+) + \sqrt{\frac{8}{14}}\phi(-1^+, -1^-)$
	$\Psi(4, -3, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\phi(-1^+, -2^-) - \phi(-1^-, -2^+)]$
	$\Psi(4, -4, 0, 0)$	$\phi(-2^+, -2^-)$

谱项 $2S+1L$	谱项波函 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	$\sum_i c_i \phi_i(m_{l_1}, m_{s_1}, m_{l_2}, m_{s_2})$
3F	$\Psi(3, 3, 1, 1)$	$\phi(2^+, 1^+)$
	$\Psi(3, 2, 1, 1)$	$\phi(2^+, 0^+)$
	$\Psi(3, 1, 1, 1)$	$\sqrt{\frac{6}{10}}\phi(2^+, -1^+) + \sqrt{\frac{4}{10}}\phi(1^+, 0^+)$
	$\Psi(3, 0, 1, 1)$	$\sqrt{\frac{1}{5}}\phi(2^+, -2^+) + \sqrt{\frac{4}{5}}\phi(1^+, -1^+)$
	$\Psi(3, -1, 1, 1)$	$\sqrt{\frac{6}{10}}\phi(1^+, -2^+) + \sqrt{\frac{4}{10}}\phi(0^+, -1^+)$
	$\Psi(3, -2, 1, 1)$	$\phi(0^+, -2^+)$
	$\Psi(3, -3, 1, 1)$	$\phi(-1^+, -2^+)$
		$M_S = 0$ 和 $M_S = -1$ 的波函数, 可由作用 \hat{S}_- 一次和二次得出
1D	$\Psi(2, 2, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{2}{7}}\phi(2^+, 0^-) - \sqrt{\frac{2}{7}}\phi(2^-, 0^+) - \sqrt{\frac{3}{7}}\phi(1^+, 1^-)$
	$\Psi(2, 1, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{6}{14}}\phi(2^+, -1^-) - \sqrt{\frac{6}{14}}\phi(2^-, -1^+) - \sqrt{\frac{1}{14}}\phi(1^+, 0^-) + \sqrt{\frac{1}{14}}\phi(1^-, 0^+)$

续表

谱项 $2s+1L$	谱项波函数 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	$\sum_i c_i \phi_i(m_{l_1}, m_{s_1}, m_{l_2}, m_{s_2})$
1D	$\Psi(2, 0, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{4}{14}} \phi(2^+, -2^-) - \sqrt{\frac{4}{14}} \phi(2^-, -2^+) + \sqrt{\frac{1}{14}} \phi(1^+, -1^-) - \sqrt{\frac{1}{14}} \phi(1^-, -1^+) - \sqrt{\frac{4}{14}} \phi(0^+, 0^-)$
	$\Psi(2, -1, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{6}{14}} \phi(1^+, -2^-) - \sqrt{\frac{6}{14}} \phi(1^-, -2^+) - \sqrt{\frac{1}{14}} \phi(0^+, -1^-) + \sqrt{\frac{1}{14}} \phi(0^-, -1^+)$
	$\Psi(2, -2, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{2}{7}} \phi(0^+, -2^-) - \sqrt{\frac{2}{7}} \phi(0^-, -2^+) - \sqrt{\frac{3}{7}} \phi(-1^+, -1^-)$
3P	$\Psi(1, 1, 1, 1)$	$-\sqrt{\frac{2}{5}} \phi(2^+, -1^+) + \sqrt{\frac{3}{5}} \phi(1^+, 0^+)$
	$\Psi(1, 0, 1, 1)$	$-\sqrt{\frac{4}{5}} \phi(2^+, -2^+) + \sqrt{\frac{1}{5}} \phi(1^+, -1^+)$
	$\Psi(1, -1, 1, 1)$	$-\sqrt{\frac{2}{5}} \phi(1^+, -2^+) + \sqrt{\frac{3}{5}} \phi(0^+, -1^+)$
		$M_S = 0$ 和 $M_S = -1$ 的波函数, 可由作用 \hat{S}_- 一次和二次得出
1S	$\Psi(0, 0, 0, 0)$	$\sqrt{\frac{1}{5}} [\phi(2^+, -2^-) - \phi(2^-, -2^+) - \phi(1^+, -1^-) + \phi(1^-, -1^+) + \phi(0^+, 0^-)]$

(二) nd^3 组态的微观态和谱项波函数

考虑保里不相容原理的制约, nd^3 组态的总微观态数目为 $C_3^1 = 120$ 。这些微观态如表2-4。

表2-4 nd^3 组态的 ϕ 函数 (微观态)

m_{l_1}	m_{l_2}	m_{l_3}	$M_L \backslash M_S$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
2	2	1	5	$\phi_1(2^+, 2^-, 1^+)$	
2	2	0	4	$\phi_2(2^+, 2^-, 0^+)$	
2	1	1		$\phi_3(2^+, 1^+, 1^-)$	
2	2	-1	3	$\phi_4(2^+, 2^-, -1^+)$	$\phi_{14}(2^+, 1^+, 0^+)$
2	1	0		$\phi_5(2^+, 1^+, 0^-)$	
				$\phi_6(2^+, 1^-, 0^+)$	
			$\phi_7(2^-, 1^+, 0^+)$		
2	2	-2	2	$\phi_8(2^+, 2^-, -2^+)$	$\phi_{15}(2^+, 1^+, -1^+)$
2	1	-1		$\phi_9(2^+, 1^+, -1^-)$	
				$\phi_{10}(2^+, 1^-, -1^-)$	
				$\phi_{11}(2^-, 1^+, -1^+)$	
2	0	0		$\phi_{12}(2^+, 0^+, 0^-)$	
1	1	0	$\phi_{13}(1^+, 1^-, 0^+)$		
2	0	-1	1	$\phi_{16}(2^+, 0^+, -1^-)$	$\phi_{24}(2^+, 0^+, -1^+)$
				$\phi_{17}(2^+, 0^-, -1^+)$	
				$\phi_{18}(2^-, 0^+, -1^+)$	
1	1	-1		$\phi_{19}(1^+, 1^-, -1^+)$	$\phi_{25}(1^+, 2^+, -2^+)$
1	0	0		$\phi_{20}(1^+, 0^-, 0^+)$	
1	2	-2		$\phi_{21}(1^+, 2^+, -2^-)$	
				$\phi_{22}(1^+, 2^-, -2^+)$	
			$\phi_{23}(1^-, 2^+, -2^+)$		

续表

m_{l_1}	m_{l_2}	m_{l_3}	M_S		
			M_L		
				$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
1	0	-1	0	$\phi_{25}(1^+, 0^+, -1^-)$	$\phi_{34}(1^+, 0^+, -1^+)$
				$\phi_{27}(1^+, 0^-, -1^+)$	
				$\phi_{28}(1^-, 0^+, -1^+)$	
2	0	-2		$\phi_{29}(2^+, 0^+, -2^-)$	
				$\phi_{30}(2^+, 0^-, -2^+)$	
				$\phi_{31}(2^+, 0^-, -2^+)$	$\phi_{35}(2^+, 0^+, -2^+)$
1	1	-2		$\phi_{32}(1^+, 1^-, -2^+)$	
2	-1	-1	$\phi_{33}(2^+, -1^+, -1^-)$		
				$M_S = -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ 以及 $M_L = -4, -3, -3, -2, -1$ 的 ϕ 波函可由逐次作用 \hat{S}_- 及 \hat{L}_- 得出	

利用公式(2-24)和(2-25)以及上表中的 ϕ 函数, 我们得:

$$\hat{L}_-\phi_1 = -2\phi_3 + \sqrt{6}\phi_2; \quad (2-38)$$

$$\hat{L}_-\phi_2 = -2\phi_7 + 2\phi_8 + \sqrt{6}\phi_4; \quad (2-39)$$

$$\hat{L}_-\phi_3 = -\sqrt{6}\phi_8 + \sqrt{6}\phi_5; \quad (2-40)$$

$$\hat{S}_-\phi_{14} = \phi_7 + \phi_8 + \phi_5; \quad (2-41)$$

$$\hat{L}_-\phi_4 = -2\phi_{11} + 2\phi_{10} + 2\phi_8; \quad (2-42)$$

$$\hat{L}_-\phi_5 = \sqrt{6}\phi_{12} + \sqrt{6}\phi_9; \quad (2-43)$$

$$\hat{L}_-\phi_6 = 2\phi_{13} - \sqrt{6}\phi_{12} + \sqrt{6}\phi_{10}; \quad (2-44)$$

$$\hat{L}_-\phi_7 = -2\phi_{13} + \sqrt{6}\phi_{11}; \quad (2-45)$$

$$\hat{S}_-\phi_{15} = \phi_{11} + \phi_{10} + \phi_8. \quad (2-46)$$

容易检验, ϕ_1 就是谱项波函数 $\Psi(5, 5, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. 若用 $\Psi(2S+1L,$

M_L, M_S) 的写法, 这个谱项波函可写成 $\Psi(^2H, 5, \frac{1}{2})$ 。因此,

$$\Psi(^2H, 5, \frac{1}{2}) = \phi_1(2^+, 2^-, 1^+). \quad (2-47)$$

根据(2-18)和(2-38)式, 对上式两端作用 \hat{L}_- , 我们得:

$$\sqrt{10}\Psi(^2H, 4, \frac{1}{2}) = \sqrt{6}\phi_2 - 2\phi_3,$$

因此,

$$\Psi(^2H, 4, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{10}}(\sqrt{6}\phi_2 - 2\phi_3). \quad (2-48)$$

同理

$$\Psi(^2H, 3, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{30}}(\sqrt{6}\phi_4 - 2\phi_5 + 4\phi_6 - 2\phi_7); \quad (2-49)$$

$$\begin{aligned} \Psi(^2H, 2, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{30}}(\phi_8 - \phi_9 + 3\phi_{10} - 2\phi_{11} - 3\phi_{12} \\ + \sqrt{6}\phi_{13}). \end{aligned} \quad (2-50)$$

由表(2-4)可见, $\Psi(^2G, 4, \frac{1}{2})$ 是 ϕ_2 和 ϕ_3 的线性组合, 它应与

$\Psi(^2H, 4, \frac{1}{2})$ 正交, 于是求得

$$\Psi(^2G, 4, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{10}}(2\phi_2 + \sqrt{6}\phi_3). \quad (2-51)$$

用相同的方法可求出其他谱项波函数, 结果如表2-5。

表2-5

d³组态的谱项波函数

谱项	谱项波函数	$\sum_i c_i \phi_i(m_{l_1} m_{s_1}, m_{l_2} m_{s_2}, m_{l_3} m_{s_3})$
$2s+1L$	$\Psi(L, M_L, S, M_S)$	
4F	$\Psi(3, 0, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{5}}[2\phi(2^+, 0^+, -2^+) + \phi(1^+, 0^+, -1^+)]$
	$\Psi(3, 1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{15}}[\sqrt{6}\phi(2^+, 1^+, -2^+) + 3\phi(2^+, 0^+, -1^+)]$
	$\Psi(3, 2, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$\phi(2^+, 1^+, -1^+)$
	$\Psi(3, 3, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$\phi(2^+, 1^+, 0^+)$
	$\Psi(3, -1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{15}}[3\phi(1^+, 0^+, -2^+) + \sqrt{6}\phi(2^+, -1^+, -2^+)]$
	$\Psi(3, -2, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$\phi(1^+, -1^+, -2^+)$
	$\Psi(3, -3, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$\phi(0^+, -1^+, -2^+)$
4P	$\Psi(1, 1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{15}}[-3\phi(2^+, 1^+, -2^+) + \sqrt{6}\phi(2^+, 0^+, -1^+)]$
	$\Psi(1, 0, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{5}}[-\phi(2^+, 0^+, -2^+) + 2\phi(1^+, 0^+, -1^+)]$

续表

谱项	谱项波函数	$\sum_i c_i \phi_i(m_{l_1}, m_{s_1}, m_{l_2}, m_{s_2}, m_{l_3}, m_{s_3})$
4P	$\Psi(1, -1, \frac{3}{2}, \frac{3^+}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{15}}[\sqrt{6}\phi(1^+, 0^+, -2^+) - 3\phi(2^+, -1^+, -2^+)]$
		用 \hat{S} -作用上面波函数一次、二次, 可以得到其他谱项波函数
2H	$\Psi(5, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{42}}[-\phi(2^+, 0^+, -2^-) - \phi(2^-, 0^-, -2^+) + 2\phi(2^+, 0^-, -2^+) - 2\phi(1^+, 0^+, -1^-)$ $- 2\phi(1^-, 0^+, -1^+) + 4\phi(1^+, 0^-, -1^+) - \sqrt{6}\phi(2^+, -1^+, -1^-) + \sqrt{6}\phi(1^+, 1^-, -2^+)]$
	$\Psi(5, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{210}}[-\phi(2^+, 1^+, -2^-) - 2\sqrt{6}\phi(2^+, 0^+, -1^-) - 3\phi(2^-, 1^+, -2^+) - \sqrt{6}\phi(2^-, 0^+, -1^+)$ $+ 4\phi(2^+, 1^-, -2^+) + 3\sqrt{6}\phi(2^+, 0^-, -1^+) - 6\phi(1^+, 0^+, 0^-) + 8\phi(1^+, 1^-, -1^+)]$
	$\Psi(5, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{30}}[-\phi(2^+, 1^+, -1^-) - 3\phi(2^+, 0^+, 0^-) + \phi(2^+, 2^-, -2^+) - 2\phi(2^-, 1^+, -1^+)$ $+ 3\phi(2^+, 1^-, -1^+) + \sqrt{6}\phi(1^+, 1^-, 0^+)]$
	$\Psi(5, 3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{30}}[-2\phi(2^+, 1^+, 0^-) + 4\phi(2^+, 1^-, 0^+) + \sqrt{6}\phi(2^+, 2^-, -1^+) - 2\phi(2^-, 1^+, 0^+)]$
	$\Psi(5, 4, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{15}}[-\sqrt{6}\phi(2^+, 1^+, 1^-) + 3\phi(2^+, 2^-, 0^+)]$
	$\Psi(5, 5, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\phi(2^+, 2^-, 1^+)$

谱项	谱项波函数	$\sum_i c_i \phi_i(m_{l_1}, m_{s_1}, m_{l_2}, m_{s_2}, m_{l_3}, m_{s_3})$
2H	$\Psi(5, -5, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\phi(-1^+, -2^+, -2^-)$
	$\Psi(5, -4, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{15}}[-3\phi(0^+, -2^+, -2^-) + \sqrt{6}\phi(-1^+, -1^-, -2^*)]$
	$\Psi(5, -3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{30}}[-2\phi(0^+, -1^+, -2^-) - \sqrt{6}\phi(1^+, -2^+, -2^-) - 2\phi(0^-, -1^+, -2^*)$ $+ 4\phi(0^+, -1^-, -2^*)]$
	$\Psi(5, -2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{30}}[-2\phi(1^+, -1^+, -2^-) - \phi(2^+, -2^+, -2^-) + 3\phi(0^+, 0^-, -2^*) - \phi(1^-, -1^+, -2^*)$ $+ 3\phi(1^+, -1^-, -2^*) - \sqrt{6}\phi(0^+, -1^+, -1^-)]$
	$\Psi(5, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{210}}[-\sqrt{6}\phi(1^+, 0^+, -2^-) - 3\phi(2^+, -1^+, -2^-) - 2\sqrt{6}\phi(1^-, 0^+, -2^*)$ $- \phi(2^-, -1^+, -2^*) + 3\sqrt{6}\phi(1^+, 0^-, -2^*) + 4\phi(2^+, -1^-, -2^*) - 8\phi(1^+, -1^+, -1^-)$ $+ 6\phi(0^+, 0^-, -1^*)]$
2G	$\Psi(4, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{28}}[2\phi(2^+, 0^+, -2^-) - 2\phi(2^-, 0^+, -2^*) + 2\phi(1^+, 0^+, -1^-)$ $- 2\phi(1^-, 0^+, -1^*) + \sqrt{6}\phi(2^+, -1^+, -1^-) + \sqrt{6}\phi(1^+, 1^-, -2^*)]$
	$\Psi(4, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{140}}[\sqrt{6}\phi(2^+, 1^+, -2^-) + 7\phi(2^+, 0^+, -1^-) - 2\sqrt{6}\phi(2^-, 1^+, -2^*) - 4\phi(2^-, 0^+, -1^*)$ $+ \sqrt{6}\phi(2^+, 1^-, -2^*) - 3\phi(2^+, 0^-, -1^*) + \sqrt{6}\phi(1^+, 0^+, 0^-) + 2\sqrt{6}\phi(1^+, 1^-, -1^*)]$

谱项	谱项波函数	$\sum_i c_i \phi_i(m_{i_1} m_{S_1}, m_{i_2} m_{S_2}, m_{i_3} m_{S_3})$
2G	$\Psi(4, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{280}}[3\sqrt{6}\phi(2^+, 1^+, -1^-) + 4\sqrt{6}\phi(2^+, 0^+, 0^-) + 2\sqrt{6}\phi(2^+, 2^-, -2^+) - 4\sqrt{6}\phi(2^-, 1^+, -1^+) + \sqrt{6}\phi(2^+, 1^-, -1^+) + 2\phi(1^+, 1^-, 0^+)]$
	$\Psi(4, 3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{20}}[3\phi(2^+, 1^+, 0^-) - \phi(2^+, 1^-, 0^+) + \sqrt{6}\phi(2^+, 2^-, -1^-) - 2\phi(2^-, 1^+, 0^+)]$
	$\Psi(4, 4, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{10}}[\sqrt{6}\phi(2^+, 1^+, 1^-) + 2\phi(2^+, 2^-, 0^+)]$
	$\Psi(4, -4, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{10}}[2\phi(0^+, -2^+, -2^-) + \sqrt{6}\phi(-1^+, -1^-, -2^+)]$
	$\Psi(4, -3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{20}}[2\phi(0^+, -1^+, -2^-) + \sqrt{6}\phi(1^+, -2^+, -2^-) + \phi(0^+, -1^-, -2^+) - 3\phi(0^-, -1^+, -2^+)]$
	$\Psi(4, -2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{280}}[4\sqrt{6}\phi(1^+, -1^+, -2^-) + 2\sqrt{6}\phi(2^+, -2^+, -2^-) + 4\sqrt{6}\phi(0^+, 0^-, -2^+) - 3\sqrt{6}\phi(1^-, -1^+, -2^+) - \sqrt{6}\phi(1^+, -1^-, -2^+) + 2\phi(0^+, -1^+, -1^-)]$
	$\Psi(4, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{140}}[4\phi(1^+, 0^+, -2^-) + 2\sqrt{6}\phi(2^+, -1^+, -2^-) - 7\phi(1^-, 0^+, -2^+) - \sqrt{6}\phi(2^-, -1^+, -2^+) + 3\phi(1^+, 0^-, -2^+) - \sqrt{6}\phi(2^+, -1^-, -2^+) + 2\sqrt{6}\phi(1^+, -1^+, -1^-) + \sqrt{6}\phi(0^+, 0^-, -1^+)]$

谱项	谱项波函数	$\sum_i c_i \phi_i(m_{I_1} m_{S_1}, m_{I_2} m_{S_2}, m_{I_3} m_{S_3})$
2F	$\Psi(3, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{60}} [2\phi(2^+, 0^+, -2^-) + 2\phi(2^-, 0^+, -2^+) - 4\phi(2^+, 0^-, -2^+) - 2\phi(1^+, 0^+, -1^-) - 2\phi(1^-, 0^+, -1^+) + 4\phi(1^+, 0^-, -1^+) + \sqrt{6}\phi(2^+, -1^+, -1^-) - \sqrt{6}\phi(1^+, 1^-, -2^+)]$
	$\Psi(3, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{30}} [\phi(2^+, 1^+, -2^-) + \frac{3\sqrt{6}}{2}\phi(2^+, 0^+, -1^-) + 2\phi(2^-, 1^+, -2^+) - 3\phi(2^+, 1^-, -2^+) - \frac{\sqrt{6}}{2}\phi(2^+, 0^-, -1^+) - 3\phi(1^+, 0^+, 0^-) + 2\phi(1^+, 1^-, -1^+)]$
2F	$\Psi(3, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [\phi(2^+, 1^+, -1^-) - 2\phi(2^+, 2^-, -2^+) - \phi(2^+, 1^-, -1^+) + \sqrt{6}\phi(1^+, 1^-, 0^+)]$
	$\Psi(3, 3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [\phi(2^+, 1^+, 0^-) + \phi(2^+, 1^-, 0^+) - \sqrt{6}\phi(2^+, 2^-, -1^+) - 2\phi(2^-, 1^+, 0^+)]$
2F	$\Psi(3, -3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [-2\phi(0^+, -1^+, -2^-) + \sqrt{6}\phi(1^+, -2^+, -2^-) + \phi(0^-, -1^+, -2^+) + \phi(0^+, -1^-, -2^+)]$
	$\Psi(3, -2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{12}} [2\phi(2^+, -2^+, -2^-) + \phi(1^-, -1^+, -2^+) - \phi(1^+, -1^-, -2^+) - \sqrt{6}\phi(0^+, -1^+, -1^-)]$
2F	$\Psi(3, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{30}} [2\phi(2^+, -1^+, -2^-) + \frac{\sqrt{6}}{2}\phi(1^-, 0^+, -2^+) + \phi(2^-, -1^+, -2^+) - \frac{\sqrt{6}}{2}\phi(1^+, 0^-, -2^+) - 3\phi(2^+, -1^-, -2^+) - 2\phi(1^+, -1^+, -1^-) + 3\phi(0^+, 0^-, -1^+)]$

谱项	谱项波函数	$\sum_i c_i \phi_i(m_{l_1}, m_{s_1}, m_{l_2}, m_{s_2}, m_{l_3}, m_{s_3})$
3D	$\Psi(2, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}[-\phi(2^+, 0^+, -2^-) + \phi(2^-, 0^+, -2^+) + \phi(1^+, 0^+, -1^-) - \phi(1^-, 0^+, -1^+)]$
	$\Psi(2, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}[-\phi(2^+, 1^+, -2^-) + \phi(2^-, 1^+, -2^+) + \phi(1^+, 0^+, 0^-) + \phi(1^+, 1^-, -1^+)]$
	$\Psi(2, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}[-\phi(2^+, 1^+, -1^-) + \phi(2^+, 0^+, 0^-) - \phi(2^+, 2^-, -2^+) + \phi(2^+, 1^-, -1^+)]$
	$\Psi(2, -2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}[\phi(0^+, 0^-, -2^+) + \phi(1^-, -1^+, -2^+) - \phi(1^+, -1^-, -2^+) - \phi(2^+, -2^+, -2^-)]$
	$\Psi(2, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}[-\phi(2^+, -1^+, -2^-) + \phi(2^-, -1^+, -2^+) + \phi(1^+, -1^+, -1^-) + \phi(0^+, 0^-, -1^+)]$
1D	$\Psi(2, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{84}}[3\phi(2^+, 0^+, -2^-) - 3\phi(2^-, 0^+, -2^+) + 3\phi(1^+, 0^+, -1^-) - 3\phi(1^-, 0^+, -1^+)]$ $- 2\sqrt{6}\phi(2^+, -1^+, -1^-) - 2\sqrt{6}\phi(1^+, 1^-, -2^+)]$
	$\Psi(2, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ●	$\frac{1}{\sqrt{84}}[3\phi(2^+, 1^+, -2^-) + \phi(2^-, 1^+, -2^+) - 2\sqrt{6}\phi(2^-, 0^+, -1^+) - 4\phi(2^+, 1^-, -2^+)]$ $+ 2\sqrt{6}\phi(2^+, 0^-, -1^+) + 3\phi(1^+, 0^+, 0^-) - \phi(1^+, 1^-, -1^+)]$
	$\Psi(2, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{84}}[3\phi(2^+, 1^+, -1^-) - 3\phi(2^+, 0^+, 0^-) - 5\phi(2^+, 2^-, -2^+) - 4\phi(2^-, 1^+, -1^+)]$ $+ \phi(2^+, 1^-, -1^+) - 2\sqrt{6}\phi(1^+, 1^-, 0^+)]$

续表

谱项	谱项波函数	$\sum_i c_i \phi_i(m_{L_1} m_{S_1}, m_{L_2} m_{S_2}, m_{L_3} m_{S_3})$
2D_6	$\Psi(2, -2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{84}}[4\phi(1^+, -1^+, -2^-) - 5\phi(2^+, -2^+, -2^-) - 3\phi(0^+, 0^-, -2^+) - 3\phi(1^-, -1^+, -2^+) - \phi(1^+, -1^-, -2^+) - 2\sqrt{6}\phi(0^+, -1^+, -1^-)]$
	$\Psi(2, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{84}}[2\sqrt{6}\phi(1^+, 0^+, -2^-) - \phi(2^+, -1^+, -2^-) - \phi(2^-, -1^+, -2^+) - 2\sqrt{6}\phi(1^+, 0^-, -2^+) + 4\phi(2^+, -1^-, -2^+) - \phi(1^+, -1^+, -1^-) + \phi(0^+, 0^-, -1^+)]$
1P	$\Psi(1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{210}}[-4\phi(2^+, 0^+, -2^-) - 4\phi(2^-, 0^+, -2^+) + 8\phi(2^+, 0^-, -2^+) - \phi(1^+, 0^+, -1^-) - \phi(1^-, 0^+, -1^+)]$
t	$\Psi(1, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{42}}[-4\sqrt{6}\phi(2^+, 1^+, -2^-) + 8\phi(2^+, 0^+, -1^-) + 2\sqrt{6}\phi(2^-, 1^+, -2^+) - 10\phi(2^-, 0^+, -1^+) + 2\sqrt{6}\phi(2^+, 1^-, -2^+) + 2\phi(2^+, 0^-, -1^+) - 3\sqrt{6}\phi(1^+, 0^+, 0^-) - 3\sqrt{6}\phi(1^+, 1^-, -1^+)]$
	$\Psi(1, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{420}}[-10\phi(1^+, 0^+, -2^-) + 2\sqrt{6}\phi(2^+, -1^+, -2^-) + 8\phi(1^-, 0^+, -2^+) - 4\sqrt{6}\phi(2^-, -1^+, -2^+) + 2\phi(1^+, 0^-, -2^+) + 2\sqrt{6}\phi(2^+, -1^-, -2^+) + 3\sqrt{6}\phi(1^+, -1^+, -1^-) + 3\sqrt{6}\phi(0^+, 0^-, -1^+)]$

其它波函数可由作用 \hat{S}_- 来求出

(三) d^4 和 d^5 的谱项波函数

用求 d^2 、 d^3 波函数的相同方法，可求出 d^4 和 d^5 电子组态的谱项波函数，主要结果如表2-6和表2-7。

表2-6 d^4 组态的谱项波函数

基本行列式波函数:		
$\phi_1 = 2^+, 2^-, -2^+, -2^- $	$\phi_2 = 1^+, 1^-, -1^+, -1^- $	
$\phi_3 = 2^+, 1^+, -1^-, -2^- $	$\phi_4 = 2^-, 1^-, -1^+, -2^+ $	
$\phi_5 = 2^+, 1^-, -1^+, -2^- $	$\phi_6 = 2^-, 1^+, -1^-, -2^+ $	
$\phi_7 = 2^-, 1^+, -1^+, -2^- $	$\phi_8 = 2^+, 1^-, -1^-, -2^+ $	
$\phi_9 = 2^+, 0^+, 0^-, -2^- $	$\phi_{10} = 2^-, 0^+, 0^-, -2^+ $	
$\phi_{11} = 1^+, 0^+, 0^-, -1^- $	$\phi_{12} = 1^-, 0^+, 0^-, -1^+ $	
$\phi_{13} = 2^+, 0^-, -1^+, -1^- $	$\phi_{14} = 2^-, 0^+, -1^+, -1^- $	
$\phi_{15} = 1^+, 1^-, 0^+, -2^- $	$\phi_{16} = 1^+, 1^-, 0^-, -2^+ $	

谱项 $2S+1L$	谱项波函数 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	$\sum c_i \phi_i$
5D	$\Psi(2, 0, 2, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{6}}[-\phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 - \phi_8]$
3H	$\Psi(5, 0, 1, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{84}}[\phi_3 - \phi_4 - 3\phi_5 + 3\phi_6 + 4\phi_9 + 4\phi_{10} + 2\phi_{11} + 2\phi_{12} + \sqrt{6}(-\phi_{13} - \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]$
3G	$\Psi(4, 0, 1, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{56}}[4\phi_7 - 4\phi_8 + \sqrt{6}(\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]$
3F_4	$\Psi(3, 0, 1, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{30}}[-\phi_3 + \phi_4 - 3\phi_5 + 3\phi_6 - \phi_9 - \phi_{10} - 2\phi_{11} - 2\phi_{12}]$
3F_2	$\Psi(3, 0, 1, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{120}}[4\phi_3 - 4\phi_4 + 4\phi_9 + 4\phi_{10} - 4\phi_{11} - 4\phi_{12} + \sqrt{6}(\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$
3D	$\Psi(2, 0, 1, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{42}}[3\phi_7 - 3\phi_8 + \sqrt{6}(-\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$

续表

谱项 $2S+1L$	谱项波函数 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	$\sum_i c_i \phi_i$
3P_o	$\Psi(1, 0, 1, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{30}} [3\phi_3 - 3\phi_4 - \phi_5 + \phi_6 - 2\phi_9 - 2\phi_{10} + \phi_{11} + \phi_{12}]$
3P_b	$\Psi(1, 0, 1, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{420}} [-3\phi_3 + 3\phi_4 - 5\phi_5 + 5\phi_6 + 2\phi_9 + 2\phi_{10} + 8\phi_{11} + 8\phi_{12} + 3\sqrt{6}(\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$
1I	$\Psi(6, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{924}} [-4\phi_1 - 16\phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - 9\phi_5 - 9\phi_6 + 8\phi_7 + 8\phi_8 + 6\phi_9 - 6\phi_{10} + 6\phi_{11} - 6\phi_{12} + 3\sqrt{6}(-\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{15} + \phi_{16})]$
1G_o	$\Psi(4, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{210}} [2\phi_1 - 8\phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 + 3\phi_5 + 3\phi_6 - 7\phi_9 + 7\phi_{10} + 2\phi_{11} - 2\phi_{12}]$
1G_b	$\Psi(4, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{9240}} [40\phi_1 - 16\phi_2 + 12\phi_3 + 12\phi_4 + 24\phi_5 + 24\phi_6 - 36\phi_7 - 36\phi_8 + 28\phi_9 - 28\phi_{10} + 28\phi_{11} - 28\phi_{12} + 3\sqrt{6}(-\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{15} + \phi_{16})]$
1F	$\Psi(3, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{2} [-\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} - \phi_{16}]$
1D_o	$\Psi(2, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{42}} [4\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - 3\phi_{11} + 3\phi_{12}]$
1D_b	$\Psi(2, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{84}} [4\phi_1 + 4\phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + 2\phi_7 + 2\phi_8 + \sqrt{6}(-\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{15} + \phi_{16})]$
1S_o	$\Psi(0, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{10}} [\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - \phi_9 + \phi_{10} + \phi_{11} - \phi_{12}]$

续表

谱项 $2S+1L$	谱项波函数 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	$\sum_i c_i \phi_i$
$1S_0$	$\Psi(0, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{120}} [5\phi_1 - \phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 - \phi_5 - \phi_6 + 4\phi_7 + 4\phi_8 + 3\phi_9 - 3\phi_{10} + 3\phi_{11} - 3\phi_{12} + 2\sqrt{3}(\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{15} - \phi_{16})]$
		其它谱项波函数可用作用 \hat{L}_+ 、 \hat{S}_+ 来求出

表2-7

d^5 组态的谱项波函数

基本行列式波函数:

$\phi_1 = 2^+, 2^-, 0^+, -2^+, -2^- $	$\phi_2 = 1^+, 1^-, 0^+, -1^+, -1^- $
$\phi_3 = 2^+, 1^+, 0^+, -1^-, 2^- $	$\phi_4 = 2^-, 1^-, 0^+, -1^+, -2^+ $
$\phi_5 = 2^+, 1^-, 0^+, -1^+, -2^- $	$\phi_6 = 2^-, 1^+, 0^+, -1^-, -2^+ $
$\phi_7 = 2^-, 1^+, 0^+, -1^+, -2^- $	$\phi_8 = 2^+, 1^-, 0^+, -1^-, -2^+ $
$\phi_9 = 2^+, 1^+, 0^-, -1^+, -2^- $	$\phi_{10} = 2^+, 1^+, 0^-, 1^-, -2^+ $
$\phi_{11} = 2^+, 1^-, 0^-, -1^+, -2^+ $	$\phi_{12} = 2^-, 1^+, 0^-, -1^+, -2^+ $
$\phi_{13} = 2^+, 0^+, 0^-, -1^+, -1^- $	$\phi_{14} = 1^+, 1^-, 0^+, 0^-, -2^+ $
$\phi_{15} = 2^+, 2^-, -1^+, -1^-, -2^+ $	$\phi_{16} = 2^+, 1^+, 1^-, -2^+, -2^- $

谱项 $2S+1L$	谱项波函数 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	$\sum_i c_i \phi_i$
$6S$	$\Psi(0, 0, \frac{5}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{-1}{\sqrt{10}} [\phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8 + \phi_9 + \phi_{10} + \phi_{11} + \phi_{12}]$
$4G$	$\Psi(4, 0, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{210}} [3\phi_3 + 3\phi_4 + 3\phi_5 + 3\phi_6 - 2\phi_7 + 8\phi_8 - 7\phi_9 - 2\phi_{10} - 2\phi_{11} - 7\phi_{12}]$
$4F$	$\Psi(3, 0, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{30}} [\phi_3 - \phi_4 - 3\phi_5 + 3\phi_6 - \phi_8 + 2\phi_{10} - 2\phi_{11} + \phi_{12}]$
$4D$	$\Psi(2, 0, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{42}} [\phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + 4\phi_7 - 2\phi_8 - 3\phi_{10} - 3\phi_{11}]$

续表

谱项 $2S+1L$	谱项波函数 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	$\sum_i c_i \phi_i$
4P	$\Psi(1, 0, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{30}}[3\phi_3 - 3\phi_4 + \phi_5 - \phi_6 + 2\phi_9 + \phi_{10} - \phi_{11} - 2\phi_{12}]$
2I	$\Psi(6, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{924}}[8\phi_1 + 8\phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + 9\phi_5 + 9\phi_6 - 4\phi_7 - 16\phi_8 - 6\phi_9 + 6\phi_{10} + 6\phi_{11} - 6\phi_{12} + 3\sqrt{6}(-\phi_{13} - \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]$
2H	$\Psi(5, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{84}}[\phi_3 - \phi_4 + 3\phi_5 - 3\phi_6 - 4\phi_9 + 2\phi_{10} - 2\phi_{11} + 4\phi_{12} + \sqrt{6}(-\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} - \phi_{16})]$
2G_e	$\Psi(4, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{56}}[4\phi_1 - 4\phi_2 + \sqrt{6}(\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]$
2G_o	$\Psi(4, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{9240}}[36\phi_1 + 36\phi_2 - 12\phi_3 - 12\phi_4 + 24\phi_5 + 24\phi_6 - 40\phi_7 + 16\phi_8 + 28\phi_9 - 23\phi_{10} - 28\phi_{11} + 28\phi_{12} + 3\sqrt{6}(\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$
2F_e	$\Psi(3, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{120}}[4\phi_3 - 4\phi_4 - 4\phi_9 - 4\phi_{10} + 4\phi_{11} + 4\phi_{12} + \sqrt{6}(\phi_{13} + \phi_{16} - \phi_{14} - \phi_{15})]$
2F_o	$\Psi(3, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}[\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{15} - \phi_{16}]$
2D_e	$\Psi(2, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{6}}[\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6]$
2D_o	$\Psi(2, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{42}}[3\phi_1 - 3\phi_2 + \sqrt{6}(-\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$
2D_e	$\Psi(2, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{84}}[2\phi_1 + 2\phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 - \phi_5 - \phi_6 + 4\phi_7 + 4\phi_8 + \sqrt{6}(-\phi_{13} - \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]$

续表

谱项 $2S+1L$	谱项波函数 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	$\sum_i c_i \phi_i$
2P	$\Psi(1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{420}} [3\phi_3 - 3\phi_4 - 5\phi_5 + 5\phi_6 + 2\phi_9 - 8\phi_{10}$ $+ 8\phi_{11} - 2\phi_{12} + 3\sqrt{6}(-\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15}$ $- \phi_{16})]$
2S	$\Psi(0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{210}} [4\phi_1 + 4\phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + 5\phi_7$ $- \phi_8 - 3\phi_9 + 3\phi_{10} + 3\phi_{11} - 3\phi_{12} + 2\sqrt{6}(\phi_{13}$ $+ \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$
		其它谱项波函数可由作用 \hat{L}_+ 、 \hat{S}_+ 来求出

§ 3 多电子谱项能级

(一) 计算矩阵元的几条定理

首先具体考虑一个双电子体系。设三个态的Slater行列式波函数为：

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_j(r_1, \sigma_1) & \phi_k(r_1, \sigma_1) \\ \phi_j(r_2, \sigma_2) & \phi_k(r_2, \sigma_2) \end{vmatrix}; \quad (2-52)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_j(r_1, \sigma_1) & \phi_l(r_1, \sigma_1) \\ \phi_j(r_2, \sigma_2) & \phi_l(r_2, \sigma_2) \end{vmatrix}; \quad (2-53)$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_l(r_1, \sigma_1) & \phi_m(r_1, \sigma_1) \\ \phi_l(r_2, \sigma_2) & \phi_m(r_2, \sigma_2) \end{vmatrix}. \quad (2-54)$$

我们假定单电子自旋-轨道 $\phi_k(r_i, \sigma_i)$ 已正交归一化，即

$$\langle \phi_k(r_i, \sigma_i) | \phi_l(r_i, \sigma_i) \rangle = \delta_{kl}. \quad (2-55)$$

为了简化，以后约定 $\phi_k(r_i, \sigma_i) \equiv \phi_k(i)$ 。

设算符 $\hat{f}(i) \equiv \hat{f}(r_i, \sigma_i)$ 只与第 i 个电子的坐标、自旋等有关，

则多电子体系的总算符

$$\hat{F} = \sum_i \hat{f}(i) \quad (2-56)$$

称为单粒子算符。反之，若某算符 \hat{G} 同时与第 i 、第 j 两个电子的坐标、自旋等有关，例如，双电子库仑排斥作用 $e^2/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ，自旋-自旋作用 $\sigma_i \cdot \sigma_j$ ，轨道-轨道作用 $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j$ 等等，则这种算符就称为双粒子算符，记为

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{g}(i,j) \quad (2-57)$$

考虑到积分变量是傀标变量，定积分与自变量的标号无关，必有

$$\begin{aligned} \langle \phi_k(1) | f(1) | \phi_k(1) \rangle &= \langle \phi_k(2) | f(2) | \phi_k(2) \rangle \\ &= \langle \phi_k | f | \phi_k \rangle. \end{aligned} \quad (2-58)$$

因此

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{F} | \Psi_1 \rangle &= \frac{1}{2} [\langle (\phi_j(1)\phi_k(2) - \phi_k(1)\phi_j(2)) | \hat{f}(1) \\ &\quad + \hat{f}(2) | (\phi_j(1)\phi_k(2) - \phi_k(1)\phi_j(2)) \rangle] \\ &= \frac{1}{2} [\langle \phi_j(1) | \hat{f}(1) | \phi_j(1) \rangle \langle \phi_k(2) | \phi_k(2) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_j(1) | \phi_j(1) \rangle \langle \phi_k(2) | \hat{f}(2) | \phi_k(2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_j(1) | \hat{f}(1) | \phi_k(1) \rangle \langle \phi_k(2) | \phi_j(2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_j(1) | \phi_k(1) \rangle \langle \phi_k(2) | \hat{f}(2) | \phi_j(2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_k(1) | \hat{f}(1) | \phi_j(1) \rangle \langle \phi_j(2) | \phi_k(2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_k(1) | \phi_j(1) \rangle \langle \phi_j(2) | \hat{f}(2) | \phi_k(2) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_k(1) | \hat{f}(1) | \phi_k(1) \rangle \langle \phi_j(2) | \phi_j(2) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_k(1) | \phi_k(1) \rangle \langle \phi_j(2) | \hat{f}(2) | \phi_j(2) \rangle] \end{aligned}$$

根据单电子自旋-轨道的正交归一化性质，上式化为

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{F} | \Psi_1 \rangle &= \frac{1}{2} [\langle \phi_j(1) | \hat{f}(1) | \phi_j(1) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_k(2) | \hat{f}(2) | \phi_k(2) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_k(1) | \hat{f}(1) | \phi_k(1) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_j(2) | \hat{f}(2) | \phi_j(2) \rangle], \end{aligned}$$

即

$$\langle \Psi_1 | \hat{f}(1) + \hat{f}(2) | \Psi_1 \rangle = \langle \phi_j | \hat{f} | \phi_j \rangle + \langle \phi_k | \hat{f} | \phi_k \rangle. \quad (2-59)$$

对 Ψ_2 和 Ψ_3 的对角元是相似的. 对于非对角元, 直接计算得到:

$$\begin{cases} \langle \Psi_1 | \hat{F} | \Psi_2 \rangle = \langle \phi_k | \hat{f} | \phi_l \rangle; \\ \langle \Psi_1 | \hat{F} | \Psi_3 \rangle = 0; \\ \langle \Psi_2 | \hat{F} | \Psi_3 \rangle = - \langle \phi_j | \hat{f} | \phi_m \rangle; \end{cases} \quad (2-60)$$

(注意: $j \neq k \neq l \neq m$).

对于双粒子算符 \hat{G} , 直接计算得:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{G} | \Psi_1 \rangle &= \langle \phi_j(1) \phi_k(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_j(1) \phi_k(2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_j(1) \phi_k(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_k(1) \phi_j(2) \rangle. \end{aligned} \quad (2-61)$$

Ψ_2 、 Ψ_3 的对角元计算是类似的. 对于非对角元, 直接计算得:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{G} | \Psi_2 \rangle &= \langle \phi_j(1) \phi_k(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_j(1) \phi_l(2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_j(1) \phi_k(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_l(1) \phi_j(2) \rangle; \end{aligned} \quad (2-62)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{G} | \Psi_3 \rangle &= \langle \phi_j(1) \phi_k(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_l(1) \phi_m(2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_j(1) \phi_k(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_m(1) \phi_l(2) \rangle; \end{aligned} \quad (2-63)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | \hat{G} | \Psi_3 \rangle &= - \langle \phi_j(1) \phi_l(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_m(1) \phi_l(2) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_j(1) \phi_l(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_l(1) \phi_m(2) \rangle. \end{aligned} \quad (2-64)$$

这些直接计算的结果可以推广到处理 n 电子体系.

定理一 n 电子体系的单粒子算符 \hat{F} 的对角元为

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = \sum_{k=1}^n \langle a_k | f | a_k \rangle, \quad (2-65)$$

其中

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i);$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_n(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_1(n) & a_2(n) & \cdots & a_n(n) \end{vmatrix} \quad (2-66)$$

A 通常简写为:

$$A = |a_1(1) \ a_2(2) \ a_3(3) \ \cdots \ a_n(n)|, \quad (2-67)$$

即只写出对角线上的单电子自旋-轨道, 并省去因子 $1/\sqrt{n!}$ 。我们以后的讨论, 全用简写符号。若我们有两个 n 电子Slater行列式波函数:

$$A = |a_1(1) \ a_2(2) \ \cdots \ a_n(n)|;$$

$$B = |b_1(1) \ b_2(2) \ \cdots \ b_n(n)|.$$

那么, 若 A 和 B 只有一对单电子自旋-轨道不相同, 例如 $a_k \neq b_l$, 就可先把 B 中的单电子自旋-轨道重新排列一下, 使得 a_k 和 b_l 在相同位置:

$$\begin{cases} A: a_1, a_2, \cdots, a_k, a_{k+1}, \cdots, a_l, a_{l+1}, \cdots, a_n; \\ B' = \pm B: a_1, a_2, \cdots, b_l, a_{k+1}, \cdots, a_l, a_{l+1}, \cdots, a_n; \end{cases} \quad (2-68)$$

其中 \pm 号取决于化为此标准形式时, 需要交换一对轨道偶数次还是奇数次(据行列式的性质, 交换两行或两列, 行列式值应反号)。于是, 我们有定理二。

定理二 若 A 和 B 只有一对单电子自旋-轨道不同, $a_k \neq b_l$, 则

$$\begin{aligned} \langle A | \hat{F} | B \rangle &= \pm \langle A | \hat{F} | B' \rangle \\ &= \pm \langle a_k | \hat{f} | b_l \rangle, \end{aligned} \quad (2-69)$$

即矩阵元只与不同的 a_k 、 b_l 有关。

定理三 若 A 和 B 有两对以上的单电子自旋-轨道不同, 则

$$\langle A | \hat{F} | B \rangle = 0. \quad (2-70)$$

对于双粒子算符, 我们也有几条定理。

定理四 若 \hat{G} 为 n 电子体系的双粒子算符, 则对角元为

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} [\langle a_k(1) a_l(2) | \hat{g}(1,2) | a_k(1) a_l(2) \rangle - \langle a_k(1) a_l(2) | \hat{g}(1,2) | a_l(1) a_k(2) \rangle] \quad (2-71)$$

定理五 若 A 和 B 只有一对单电子自旋-轨道不相同, 例如 $a_k \neq b_l$, 则

$$\langle A | \hat{G} | B \rangle = \pm \sum_t [\langle a_k(1) a_l(2) | \hat{g}(1,2) | b_l(1) a_t(2) \rangle - \langle a_k(1) a_l(2) | \hat{g}(1,2) | a_t(1) b_l(2) \rangle] \quad (2-72)$$

t 的作和遍及 A, B 中的 $n-1$ 个共同轨道。

定理六 若 A 和 B 有两对单电子自旋-轨道不相同, 例如

$$(a_k, a_l) = (b_m, b_n),$$

则
$$\langle A | \hat{G} | B \rangle = \pm [\langle a_k(1) a_l(2) | \hat{g}(1,2) | b_m(1) b_n(2) \rangle - \langle a_k(1) a_l(2) | \hat{g}(1,2) | b_n(1) b_m(2) \rangle] \quad (2-73)$$

其中, \pm 号取决于把 B 标准化为 B' 所需交换次数的偶或奇。

定理七 若 A 和 B 有三对以上的单电子自旋-轨道彼此不相同, 则

$$\langle A | \hat{G} | B \rangle = 0. \quad (2-74)$$

(二) 库仑矩阵元公式

我们用前面关于双粒子算符矩阵元计算的几条定理来具体处理库仑排斥作用 $e^2/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 。

单电子自旋-轨道为

$$a(i) = R_{n_l}^{s_l}(r_i) Y_{l m}^{s_l}(\theta_i, \varphi_i) \zeta_{m_s}^{s_l}(i); \quad (2-75)$$

其中 $\zeta_{m_s}^{s_l}(i)$ 是第 i 电子的自旋本征函数, $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 可按余弦定理写成

$$r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \omega}, \quad (2-76)$$

ω 是 \mathbf{r}_1 与 \mathbf{r}_2 的夹角。

设在空间某点, r_1, r_2 中较大者为 $r_>$, 较小者为 $r_<$, 则

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \frac{1}{r_>} \sqrt{1 + \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^2 - 2\left(\frac{r_<}{r_>}\right) \cos \omega} \\ &= \frac{1}{r_>} \left[1 + \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^2 - 2\left(\frac{r_<}{r_>}\right) \cos \omega \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_k(\cos \omega), \end{aligned} \quad (2-77)$$

其中 $P(\cos \omega)$ 为勒让特多项式. 考虑到

$$\cos \omega = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (2-78)$$

可进一步把 $P(\cos \omega)$ 按球谐函数展开, 于是

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\theta_1, \varphi_1) Y_{km}^*(\theta_2, \varphi_2) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \Theta_{km}(\theta_1) \Theta_{km}(\theta_2) \Phi_m(\varphi_1) \Phi_m^*(\varphi_2). \end{aligned} \quad (2-79)$$

考虑到 $\Phi_m^*(\varphi) = \Phi_{-m}(\varphi)$, 并注意自旋本征函数的正交归一化性质, 我们得:

$$\begin{aligned} &\langle a(1)b(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| c(1)d(2) \rangle \\ &= \langle R_{n_1}^a(r_1) R_{n_2}^b(r_2) \frac{r_<^k e^2}{r_>^{k+1}} R_{n_1}^c(r_1) R_{n_2}^d(r_2) \rangle \cdot \\ &\quad \cdot \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \langle \Theta_{l^a m^a} | \Theta_{km} | \Theta_{l^c m^c} \rangle \langle \Theta_{l^b m^b} | \Theta_{km} | \Theta_{l^d m^d} \rangle \cdot \\ &\quad \cdot \langle \Phi_{m^a} | \Phi_m | \Phi_{m^c} \rangle \langle \Phi_{m^b} | \Phi_{-m} | \Phi_{m^d} \rangle \cdot \\ &\quad \cdot \delta(m_s^a, m_s^c) \delta(m_s^b, m_s^d). \end{aligned} \quad (2-80)$$

Φ 函数的积分为:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{m^a} | \Phi_m | \Phi_{m^c} \rangle &= \int_0^{2\pi} \frac{e^{-im^a\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{im^c\varphi}}{\sqrt{2\pi}} d\varphi \\
&= \int_0^{2\pi} \frac{e^{i(-m^a+m+m^c)\varphi}}{\sqrt{8\pi^3}} d\varphi \\
&= \begin{cases} \frac{2\pi}{\sqrt{8\pi^3}}, & -m^a+m+m^c=0; \\ 0, & -m^a+m+m^c \neq 0. \end{cases} \quad (2-81)
\end{aligned}$$

同理

$$\langle \Phi_{m^b} | \Phi_{-m} | \Phi_{m^d} \rangle = \begin{cases} \frac{2\pi}{\sqrt{8\pi^3}}, & -m^b-m+m^d=0; \\ 0, & -m^b-m+m^d \neq 0. \end{cases} \quad (2-82)$$

因此 (2-80) 式中对 m 的求和只剩下满足条件 $m^a+m^b=m^c+m^d$ 的项, 因而可把作和号去掉. 令

$$\begin{aligned}
&R^k(n^a l^a, n^b l^b, n^c l^c, n^d l^d) \\
&= e^2 \langle R_{n^a l^a}(r_1) R_{n^b l^b}(r_2) \left| \frac{r_{12}^k}{r_{12}^{k+1}} \right| R_{n^c l^c}(r_1) R_{n^d l^d}(r_2) \rangle, \quad (2-83)
\end{aligned}$$

(2-80) 式可化为:

$$\begin{aligned}
&\langle a(1)b(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| c(1)d(2) \rangle \\
&= \delta(m_s^a, m_s^c) \delta(m_s^b, m_s^d) \sum_{k=0}^{\infty} R^k(n^a l^a, n^b l^b, n^c l^c, n^d l^d) \cdot \\
&\quad \cdot \frac{2}{2k+1} \delta(m^a+m^b, m^c+m^d) \langle \Theta_{l^a m^a} | \Theta_{k, m^a-m^c} | \Theta_{l^c m^c} \rangle \cdot \\
&\quad \cdot \langle \Theta_{l^b m^b} | \Theta_{k, m^d-m^b} | \Theta_{l^d m^d} \rangle. \quad (2-84)
\end{aligned}$$

令

$$c^k(l^a m^a, l^c m^c) = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \langle \Theta_{l^a m^a} | \Theta_{k, m^a-m^c} | \Theta_{l^c m^c} \rangle, \quad (2-85)$$

并注意 Θ_{km} 是实函数, 有

$$\langle \Theta_{l^b m^b} | \Theta_{k m^d - m^b} | \Theta_{l^d m^d} \rangle = \langle \Theta_{l^d m^d} | \Theta_{k m^d - m^b} | \Theta_{l^b m^b} \rangle. \quad (2-86)$$

于是

$$\langle a(1)b(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| c(1)d(2) \rangle = \delta(m_s^a, m_s^c) \delta(m_s^b, m_s^d) \cdot \delta(m^a + m^b, m^c + m^d) \sum_{k=0}^{\infty} R^k(ab, cd) c^k(l^a m^a, l^c m^c) c^k(l^d m^d, l^b m^b), \quad (2-87)$$

其中,

$$c^k(l^a m^a, l^c m^c) = (-1)^{m^c - m^a} c^k(l^c m^c, l^a m^a); \quad (2-88)$$

$$R^k(ab, cd) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{e^2 r^k}{r^{k+1}} R_{n^a l^a}(r_1) R_{n^b l^b}(r_2) r_1^2 r_2^2 \cdot R_{n^c l^c}(r_1) R_{n^d l^d}(r_2) dr_1 dr_2. \quad (2-89)$$

对于 d 电子, $l=l'=2$, 系数 $c^k(lm, l'm')$ 的数值如表 2-8.

表 2-8 d 电子的 $c^k(lm, l'm')$

m	m'	k	k	k	k	k
		0	1	2	3	4
± 2	± 2	1	0	$-\sqrt{4/49}$	0	$\sqrt{1/441}$
± 2	± 1	0	0	$\sqrt{6/49}$	0	$-\sqrt{5/441}$
± 2	0	0	0	$-\sqrt{4/49}$	0	$\sqrt{15/441}$
± 2	∓ 1	0	0	0	0	$-\sqrt{35/441}$
± 2	∓ 2	0	0	0	0	$\sqrt{70/441}$
± 1	± 1	1	0	$\sqrt{1/49}$	0	$-\sqrt{16/441}$
± 1	0	0	0	$\sqrt{1/49}$	0	$\sqrt{30/441}$
± 1	∓ 1	0	0	$-\sqrt{6/49}$	0	$-\sqrt{40/441}$
0	0	1	0	$\sqrt{4/49}$	0	$\sqrt{36/441}$

对于 $a=c, b=d$ 的特殊情形, (2-87) 式中的积分称为库仑积分, 其公式为:

$$\begin{aligned}
 J(a, b) &= \langle a(1)b(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| a(1)b(2) \rangle \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l^a m^a, l^a m^a) c^k(l^b m^b, l^b m^b) R^k(ab, ab).
 \end{aligned}
 \tag{2-90}$$

定义

$$a^k(l^a m^a, l^b m^b) = c^k(l^a m^a, l^a m^a) c^k(l^b m^b, l^b m^b). \tag{2-91}$$

$$\begin{aligned}
 F^k(n^a l^a, n^b l^b) &= R^k(ab, ab) \\
 &= e^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{n^a l^a}(r_1)^2 R_{n^b l^b}(r_2)^2, \\
 &\quad \cdot r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2,
 \end{aligned}
 \tag{2-92}$$

则得

$$J(a, b) = J(b, a) = \sum_{k=0}^{\infty} a^k F^k. \tag{2-93}$$

对于 d 电子, k 只有等于 0、2、4, a^k 才不等于零, 其值如表 2-9.

表 2-9. d 电子的 $a^k(lm, l'm')$, $l=l'=2$

m	m'	k	k	k
		0	2	4
± 2	± 2	1	4/49	1/441
± 2	± 1	1	-2/49	-4/441
± 2	0	1	-4/49	6/441
± 1	± 1	1	1/49	16/441
± 1	0	1	2/49	-24/441
0	0	1	4/49	36/441

第二种特殊情形是 $a=d, b=c$, 此时 (2-87) 式的积分称为交换积分, 记为 $K(a, b)$, 其公式为

$$K(a, b) = \langle a(1)b(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| b(1)a(2) \rangle$$

$$= \delta(m_s^a, m_s^b) \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l^a m^a, l^b m^b) c^k(l^a m^a, l^b m^b) \cdot R^k(ab, ba). \quad (2-94)$$

定义

$$b^k(l^a m^a, l^b m^b) = [c^k(l^a m^a, l^b m^b)]^2; \quad (2-95)$$

$$G^k(n^a l^a, n^b l^b) = R^k(ab, ba) \\ = e^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_1^k}{r_{12}^{k+1}} R_{n^a l^a}(r_1) R_{n^b l^b}(r_2) R_{n^b l^b}(r_1) \cdot R_{n^a l^a}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \quad (2-96)$$

则

$$K(b, a) = K(a, b) = \delta(m_s^a, m_s^b) \sum_{k=0}^{\infty} b^k G^k. \quad (2-97)$$

径向积分 F^k 和 G^k 称为 Slater-Condon 参量。对于 d 电子，常定义以下参量：

$$F_0 = F^0, \quad F_2 = F^2/49, \quad F_4 = F^4/441; \quad (2-98)$$

$$A = F_0 - 49F_4;$$

$$B = F_2 - 5F_4; \quad (2-99)$$

$$C = 35F_4,$$

A, B, C 称为 Racah 静电参量。

当两个电子的 n, l 相同时（例如，对两个 $3d$ 电子），称它们互为等效电子，此时

$$\begin{cases} n^a = n^b, \quad l^a = l^b; \\ R_{n^a l^a}(r_i) = R_{n^b l^b}(r_i); \\ F^k = G^k. \end{cases} \quad (2-100)$$

由前面的定理和公式可见，对 d^n 组态，对角元为

$$\langle A | \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} | A \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} [J(k, l) - K(k, l)].$$

(2-101)

代入公式容易证明，以 Racah 参量表示的库仑及交换积分（对 d 电子）如表 2-10 所示。

表2-10

J、K的Racah参数表示

m		J	K
± 2	± 2	$A + 4B + 2C$	$A + 4B + 2C$
± 2	∓ 2	$A + 4B + 2C$	$2C$
± 2	± 1	$A - 2B + C$	$6B + C$
± 2	∓ 1	$A - 2B + C$	C
± 2	0	$A - 4B + C$	$4B + C$
± 1	± 1	$A + B + 2C$	$A + B + 2C$
± 1	∓ 1	$A + B + 2C$	$6B + 2C$
± 1	0	$A + 2B + C$	$B + C$
0	0	$A + 4B + 3C$	$A + 4B + 3C$

(三) d^N 组态的谱项能级

我们先考虑 d^2 组态的谱项能级。

对于 1G 谱项，选 $|{}^1G, 4, 0\rangle = |2^+, 2^-\rangle$ 计算能级最简单。因为两个电子的自旋方向相反， $\delta(m_s^a, m_s^b) = 0$ ，故交换项为零，因而 1G 的能级为

$$E({}^1G) = J(2, 2) = A + 4B + 2C. \quad (2-102)$$

能级只与 L 、 S 有关，与 M_L 、 M_S 无关，在用其它 1G 的波函数计算时，也会得到相同结果。

对于 3F 谱项，选 $|{}^3F, 3, 1\rangle = |2^+, 1^+\rangle$ 计算能级最简单。因为两个电子的自旋方向平行， $\delta(m_s^a, m_s^b) = 1$ ，故

$$\begin{aligned} E({}^3F) &= J(2, 1) - K(2, 1) \\ &= (A - 2B + C) - (6B + C) \\ &= A - 8B. \end{aligned} \quad (2-103)$$

对于 3P 谱项，选 $|{}^3P, 1, 1\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}}|1^+, 0^+\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}}|2^+, -1^+\rangle$

计算。因为

$$\langle {}^3P, 1, 1 | \frac{e^2}{r_{12}} | {}^3P, 1, 1 \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \left\langle \left(\sqrt{\frac{3}{5}} |1^+, 0^+| - \sqrt{\frac{2}{5}} |2^+, -1^+| \right) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left(\sqrt{\frac{3}{5}} |1^+, 0^+| \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \sqrt{\frac{2}{5}} |2^+, -1^+| \right) \right\rangle \\
&= \frac{3}{5} \langle |1^+, 0^+| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |1^+, 0^+| \rangle + \frac{2}{5} \langle |2^+, -1^+| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |2^+, -1^+| \rangle \\
&\quad - 2\sqrt{\frac{6}{25}} \langle |1^+, 0^+| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |2^+, -1^+| \rangle \\
&= \frac{2}{5} [J(1, 0) - K(1, 0)] + \frac{2}{5} [J(2, -1) - K(2, -1)] \\
&\quad - 2\sqrt{\frac{6}{25}} \langle |1^+, 0^+| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |2^+, -1^+| \rangle,
\end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned}
&\langle |1^+, 0^+| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |2^+, -1^+| \rangle \\
&= \langle 1^+, 0^+ | \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 2^+, -1^+ \rangle - \langle 1^+, 0^+ | \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| -1^+, 2^+ \rangle \\
&= [c^0(1, 2)c^0(-1, 0)F^0 + c^2(1, 2)c^2(-1, 0)F^2 \\
&\quad + c^4(1, 2)c^4(-1, 0)F^4] - [c^0(1, -1)c^0(2, 0)F^0 \\
&\quad + c^2(1, -1)c^2(2, 0)F^2 + c^4(1, -1)c^4(2, 0)F^4] \\
&= 0 \times 0 \times F^0 + (-\sqrt{6} \times 1)F^2/49 + \sqrt{5}\sqrt{30}F^4/441 \\
&\quad - 0 \times 0 \times F^0 - (-\sqrt{6}) \times (-2)F^2/49 \\
&\quad - (-\sqrt{40}) \times (\sqrt{15})F^4/441 \\
&= -3\sqrt{6} F^2 + 15\sqrt{6} F^4 = -3\sqrt{6} B.
\end{aligned}$$

(注意: $c^k(1, 2) = (-1)^{2-1}c^k(2, 1) = -c^k(2, 1)$.)

因此

$$\begin{aligned}
E(^3P) &= \frac{3}{5} [(A + 2B + C) - (B + C)] \\
&\quad + \frac{2}{5} [(A - 2B + C) - C] \\
&\quad - 2\sqrt{\frac{6}{25}} (-3\sqrt{6} B)
\end{aligned}$$

$$= A + 7B. \quad (2-104)$$

同理可得 $E(^1S)$ 、 $E(^1D)$ ，结果为

$$E(^1S) = A + 14B + 7C, \quad (2-105)$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C. \quad (2-106)$$

用相同的方法可以求得 d^3 、 d^4 、 d^5 的谱项能级。 d^3 、 d^4 、 d^5 的能级与 d^2 、 d^3 、 d^4 的能级只相差一个常数项，相对能级公式相同。全部结果见下表。

表2-11 d^N 组态的谱项能级

d^2		d^3	
$2S+1L$	$E(2S+1L)$	$2S+1L$	$E(2S+1L)$
3F	$A - 8B$	4F	$3A - 15B$
3P	$A + 7B$	4P	$3A$
1G	$A + 4B + 2C$	2P	$3A - 6B + 3C$
1D	$A - 3B + 2C$	2H	$3A - 6B + 3C$
1S	$A + 14B + 7C$	2G	$3A - 11B - 3C$
		2F	$3A + 9B + 3C$
		$^2D_{\pm}$	$3A + 5B + 5C$ $\pm [193B^2 + 8BC + 4C^2]^{\frac{1}{2}}$
d^4		d^5	
5D	$6A - 21B$	6S	$10A + 35B$
3H	$6A - 17B + 4C$	4G	$10A + 25B + 5C$
3G	$6A - 12B + 4C$	4F	$10A - 13B + 7C$
$^3F_{\pm}$	$6A - 5B + \frac{11}{2}C$ $\pm \frac{3}{2}[68B^2 + 4BC + C^2]^{\frac{1}{2}}$	4D	$10A - 18B + 5C$
3D	$6A - 5B + 4C$	4P	$10A - 28B + 7C$
$^3P_{\pm}$	$6A - 5B + \frac{11}{2}C$ $\pm \frac{1}{2}[912B^2 - 24BC + 9C^2]^{\frac{1}{2}}$	2I	$10A - 24B + 8C$
1I	$6A - 15B + 6C$	2H	$10A - 22B + 10C$
		2G	$10A - 13B + 8C$
		2G	$10A + 13B + 10C$

续表

d^4		d^8	
$^1G_{\pm}$	$6A - 5B + \frac{15}{2}C$ $\pm \frac{1}{2}[708B^2 - 12BC + 9C^2]^{\frac{1}{2}}$	2F_4	$10A - 9B + 8C$
1F	$6A + 6C$	2F_3	$10A - 25B + 10C$
$^1D_{\pm}$	$6A + 9B + \frac{15}{2}C$ $\pm \frac{3}{2}[144B^2 + 8BC + C^2]^{\frac{1}{2}}$	2D_0	$10A - 4B + 10C$
$^1S_{\pm}$	$6A + 10B + 10C$ $\pm 2[193B^2 + 8BC + 4C^2]^{\frac{1}{2}}$	$^2D_{\pm}$	$10A - 3B + 11C$ $\pm 3[57B^2 + 2BC + C^2]^{\frac{1}{2}}$
		2P	$10A + 20B + 10C$
		2S	$10A - 3B + 8C$
相差一常数相加项, d^{10-N} 与 d^N 能级相同			

§ 4 自旋-轨道耦合

(一) 自旋-轨道相互作用

当不考虑磁性相互作用时, 多电子原子的哈密顿算符为

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2-107)$$

考虑到电子的自旋磁矩与轨道磁矩的相互作用后, $\hat{\mathcal{H}}_0$ 应附加一项

$$\hat{\mathcal{H}}_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \hat{l}(i) \cdot \hat{s}(i), \quad (2-108)$$

它称为自旋-轨道耦合(SO耦合)。

在不考虑SO作用时, 我们有对易关系式

$$\begin{cases} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2] = 0; & [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2] = 0; \\ [\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z] = 0; & [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z] = 0. \end{cases} \quad (2-109)$$

但是，若考虑SO作用，上述关系就不再成立，因而 L 、 S 、 M_L 、 M_S 不再是守恒量子数。下面我们就单电子体系来证明这一点。

因为

$$\begin{cases} (\hat{l} \cdot \hat{s}) = l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z, \\ l_z (\hat{l} \cdot \hat{s}) = l_z l_x s_x + l_x l_y s_y + l_x l_z s_z, \\ (\hat{l} \cdot \hat{s}) l_z = l_x s_x l_z + l_y s_y l_z + l_z s_z l_z. \end{cases} \quad (2-110)$$

故

$$\begin{aligned} [l_x, \hat{l} \cdot \hat{s}] &= l_x \hat{l} \cdot \hat{s} - \hat{l} \cdot \hat{s} l_x \\ &= i(l_y s_x - l_x s_y) \neq 0. \end{aligned} \quad (2-111)$$

同理有

$$[s_x, \hat{l} \cdot \hat{s}] = i(l_x s_y - l_y s_x) \neq 0. \quad (2-112)$$

因此

$$\begin{aligned} [l_z, \hat{\mathcal{H}}] &= [l_z, \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{so}] = [l_z, \hat{\mathcal{H}}_0] + [l_z, \hat{\mathcal{H}}_{so}] \\ &= [l_z, \hat{\mathcal{H}}_{so}] = i\zeta(l_y s_x - l_x s_y); \end{aligned} \quad (2-113)$$

$$[s_x, \hat{\mathcal{H}}] = i\zeta(l_x s_y - l_y s_x). \quad (2-114)$$

从而

$$[(l_z + s_x), \hat{\mathcal{H}}] = 0. \quad (2-115)$$

令单电子的总角动量算符为

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}, \quad (2-116)$$

则

$$[\hat{j}_z, \hat{\mathcal{H}}] = 0. \quad (2-117)$$

同理

$$[\hat{j}_x, \hat{\mathcal{H}}] = 0, \quad (2-118)$$

$$[\hat{j}_y, \hat{\mathcal{H}}] = 0. \quad (2-119)$$

由此可见，当存在SO作用时，守恒量不是 l 、 s ，而是 j 。

(二) 单电子自旋-轨道耦合能量

用 $|l, m, s, m_s\rangle$ 作为零级波函数，把 $\hat{\mathcal{H}}_{so}$ 作为微扰项，微扰

矩阵元则为

$$\mathcal{H}_{ab} = \langle l, m, s, m_s | \mathcal{H}_{so} | l', m', s, m_s' \rangle \quad (2-120)$$

把径向积分分离出来, 得

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ab} &= \langle R_{nl} | \xi(r) | R_{n'l'} \rangle \delta_{nn'} \delta_{ll'} \langle m, m_s | \hat{l} \cdot \hat{s} | m', m_s' \rangle \\ &= \langle R_{nl} | \xi(r) | R_{nl} \rangle \langle m, m_s | \hat{l}_z \hat{s}_z + \frac{1}{2} (\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{l}_- \hat{s}_+) \cdot \\ &\quad | m', m_s' \rangle. \end{aligned} \quad (2-121)$$

上式右端不为零的条件是:

$$\begin{cases} \hat{l}_z \cdot \hat{s}_z: & m = m', & m_s = m_s'; \\ \hat{l}_\pm \cdot \hat{s}_\mp: & m = m' \pm 1, & m_s = m_s' \mp 1. \end{cases} \quad (2-122)$$

故(2-121)式不等于零的条件是:

$$m + m_s = m' + m_s', \quad (2-123)$$

即

$$m_j = m_j'. \quad (2-124)$$

这表明 m_j 是好量子数, 可用 j 标记状态.

据 j 的定义, $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, 所以

$$\hat{j}^2 = \hat{l}^2 + \hat{s}^2 + 2 \hat{l} \cdot \hat{s},$$

或

$$\hat{l} \cdot \hat{s} = \frac{1}{2} (\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2). \quad (2-125)$$

因此一级近似下的能量为:

$$\begin{aligned} E(n, l, j, m_j) &= E^0(n, l) + \xi_{nl} \langle n, l, j, m_j | \hat{l} \cdot \hat{s} | n, l, j, m_j \rangle \\ &= E^0(n, l) + \frac{\xi_{nl}}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)], \end{aligned} \quad (2-126)$$

其中

$$\xi_{nl} = \hbar^2 \int_0^\infty R_{nl}(r^2) \xi(r) r^2 dr. \quad (2-127)$$

ξ_{nl} 称为自旋-轨道耦合系数.

对于单电子, $s = \frac{1}{2}$, $j = l \pm \frac{1}{2}$, 故

$$E(n, l, j, m_j) = E^0(n, l) + \zeta_{nl} \begin{cases} \frac{l}{2}, & j = l + \frac{1}{2}, \\ -\frac{(l+1)}{2}, & j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (2-128)$$

对于在球对称势场 $V(r)$ 中运动的电子, $\zeta(r)$ 为:

$$\zeta(r) = + \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{dV}{dr}. \quad (2-129)$$

若 $V(r) = -Ze^2/r$, 利用类氢离子径向波函数, 能够算得

$$\begin{aligned} \zeta_{nl} &= \hbar^2 \langle R_{nl} | \zeta(r) | R_{nl} \rangle \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 a_0^3} \frac{Z^4}{n^3 l (l + \frac{1}{2})(l+1)}. \end{aligned} \quad (2-130)$$

对于 $3d$ 电子, $n=3, l=2$, 可由上式得出以波函数 (cm^{-1}) 为能量单位的自旋-轨道耦合系数为

$$\zeta_{3d} = 1.44 \times 10^{-2} Z^4 \quad (\text{cm}^{-1}). \quad (2-131)$$

注意: 只有在 $R_{nl}(r)$ 用 Slater 径向波函数表示时, 上式才成立. 随后的讨论将证明: 用 (2-131) 式计算出的 ζ_{3d} 比实验值低 20 倍左右! 因此, Slater 轨道有待改进.

(三) 多电子原子的自旋-轨道耦合能量

用 $|L, M, S, M_s\rangle$ 作为零级多电子波函数, 其一级微扰能量为

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle L, M, S, M_s | \hat{\mathcal{H}}_{so} | L, M', S, M_s' \rangle \\ &= \langle L, M, S, M_s | \sum_i \zeta(r_i) \hat{l}(i) \cdot \hat{s}(i) | L, M', S, M_s' \rangle. \end{aligned} \quad (2-132)$$

Condon-Shortley 已经证明, 在一个 ^{2S+1}L 谱项内, 上式可化为

$$E^{(1)} = \lambda(L, M, S, M_s) \langle L, M, S, M_s | \hat{L} \cdot \hat{S} | L, M', S, M_s' \rangle, \quad (2-133)$$

其中自旋-轨道耦合系数 λ 只与 L 、 S 有关, (2-133) 式右端不等于零的条件是

$$M + M_s = M' + M_s' = M_J, \quad (2-134)$$

其中 M_J 为 n 电子的总角动量投影量子数。

同单电子情形一样, 我们有

$$\hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2), \quad (2-135)$$

在略去非对角元的近似下, 能量为

$$E = E^0(L, S) + \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (2-136)$$

因此得 J 和 $J-1$ 的能级差为

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(L, S, J, M) - E(L, S, J-1, M) \\ &= \lambda J. \end{aligned} \quad (2-137)$$

这个关系称为 Lande' 间隔定则。

作为例子, 对于 $V^{3+}(d^2)$ 的 3F 态, 有如下结果:

能级	实验能量 (cm^{-1})	实验间隔 ΔE	$\lambda = \Delta E/J$
3F_2	0		
3F_3	318	318	106
3F_4	730	412	103

我们可以看出, 由间隔定则得到 $\lambda = 106 \approx 103 \text{cm}^{-1}$, 这说明 Lande' 定则很好成立。

(四) λ 与 ζ 的关系

对于对角元, 我们有

$$\langle L, M, S, M_s | \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | L, M, S, M_s \rangle = \lambda M M_s. \quad (2-138)$$

另一方面, 根据行列式波函数的性质, 我们又有

$$\begin{aligned} & \langle L, M, S, M_s | \sum_i \xi(r_i) \hat{l}(i) \cdot \hat{s}(i) | L, M, S, M_s \rangle \\ &= \sum_i \xi_{nl} m_l(i) m_s(i). \end{aligned} \quad (2-139)$$

令上两式相等，得

$$\lambda = \frac{1}{MM_s} \sum_i \xi_{nl} m_l(i) m_s(i). \quad (2-140)$$

如果多于一个行列式波函数具有相同的 M, M_s ，则

$$MM_s \sum_{\text{项数}} \lambda(L, S) = \sum_{\text{行列式数}} \sum_i \xi_{nl} m_l(i) m_s(i). \quad (2-141)$$

对于 d^n 基态，按洪德定则，对少于半充满壳层， $\sum m_l = M = L$ ， $\sum m_s = M_s = S$ ，故

$$LS\lambda = \xi_{nl} \frac{1}{2} \sum m_l = \frac{1}{2} L \xi_{nl},$$

于是 $\lambda = \xi_{nl}/2S$. (2-142)

同样，对过半充满壳层，我们有

$$LS\lambda = \xi_{nl} \left[\frac{1}{2} \sum_l m_l - \frac{1}{2} \sum_s m_s \right] = -\xi_{nl} \frac{1}{2} L,$$

于是 $\lambda = -\xi_{nl}/2S$. (2-143)

注意：由半满到超半满， λ 改变正负号，即对 d^n 组态的基层，我们有：

半充满前， $n < 5$ ， $\lambda > 0$ ；

半充满， $n = 5$ ， $\lambda = 0$ ；

半充满后， $n > 5$ ， $\lambda < 0$ 。

§5 轨道-轨道相互作用和Trees改正

前面在推导自由过渡金属离子的能级时，没有考虑组态的相

互作用（例如， d^6 与 d^5s 间的矩阵元就没有考虑）。为了弥补这-误差，Trees和Racah引进了等效轨道-轨道相互作用，

$$\hat{\mathcal{H}}_{l-l} = \sum_{i \neq j} a \hat{l}(i) \cdot \hat{l}(j), \quad (2-144)$$

其中， $\hat{l}(i)$ 是第*i*个电子的轨道角动量标符，由于 $\hat{\mathcal{H}}_{l-l}$ 同时与两个电子的轨道角动量有关，它是一种双粒子标符，在推导矩阵元时，应按双粒子算符的定理处理。直接计算，可以证明：对 ^{2S+1}L 谱项， $\hat{\mathcal{H}}_{l-l}$ 的微扰贡献是

$$\Delta E(^{2S+1}L) = aL(L+1). \quad (2-145)$$

a 称为Trees改正系数，其值约为 70cm^{-1} 。

§ 6 参量对观察谱的拟合

为了看到理论公式与实验符合到何种程度，有效的方法是使理论公式拟合观察谱。

Griffith对Racah静电参量 B 、 C 总结出了以下经验关系：

$$\begin{cases} B = 145 + 80(Z - 18) + 95m, \\ C = 520 + 370(Z - 18), \quad m = 0.1, \\ C = 1400 + 300(Z - 18), \quad m = 2. \end{cases} \quad (2-146)$$

其中， m 表金属离子的电离度；对中性原子， $m = 0$ ；对一次电离离子， $m = 1$ ；对二次电离离子， $m = 2$ 。 Z 表元素的原子序数。 B 、 C 的单位用波数(cm^{-1})。例如，对 Mn^{2+} 离子， $Z = 25$ ， $m = 2$ ，可得： $B = 895\text{cm}^{-1}$ ， $C = 3500\text{cm}^{-1}$ 。对 Fe^{2+} ， $Z = 28$ ， $m = 2$ ，可得： $B = 975\text{cm}^{-1}$ ， $C = 3800\text{cm}^{-1}$ 。

关于 $3d$ 族离子 M^{2+} 、 M^{3+} 的自旋-轨道耦合系数 ζ_d ，我们总结出的经验关系为：

M^{2+} ：

$$\zeta_d = 107 - 30.5(Z - 18) + 8.5(Z - 18)^2; \quad (2-147)$$

M^{3+} ：

$$\zeta_d = 1.187[107 - 30.5(Z - 18) + 8.5(Z - 18)^2]. \quad (2-148)$$

ζ_d 的单位用 cm^{-1} ; Z 为原子序数.

对于 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} , 由(2-147)、(2-148)式得:

$$\text{Mn}^{2+}: \zeta_d = 310\text{cm}^{-1};$$

$$\text{Fe}^{2+}: \zeta_d = 407\text{cm}^{-1}.$$

计算值与实验值的对比见下面表格.

表2-12 B 值 (括号内的值为实验值)*

m	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0	465 (560)	545 (578)	625 (790)	705 (720)	785 (806)	865 (798)	945 (1025)	1025 (-)
1	560 (682)	640 (659)	720 (710)	800 (873)	880 (869)	960 (878)	1040 (1037)	1120 (1216)
2	655 (718)	735 (766)	815 (830)	895 (960)	975 (1058)	1055 (1115)	1135 (1084)	1215 (1238)

(* 实验值见Griffith的书)

表2-13 C 值 (括号内的值为实验值)*

m	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0	2000 (1840)	2370 (2273)	2740 (2520)	3110 (3087)	3480 (3506)	3850 (4167)	4220 (4226)	4590 (-)
1	2000 (2481)	2370 (2417)	2740 (2790)	3110 (3130)	3480 (3638)	3850 (3828)	4220 (4314)	4590 (4745)
2	2600 (2629)	2900 (2855)	3200 (3430)	3500 (3325)	3800 (3901)	4100 (4366)	4400 (4831)	4700 (4659)

(* 实验值见Griffith的书)

表2-14

 ζ_d 值 (括号内的值为实验值)*

m	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
2	121	167	230	310	407	521	652	800
	(121)	(167)	(230)	(347)	(410)	(533)	(649)	(829)
3	144	198	273	368	483	618	774	950
	(154)	(209)	(273)	(352)	(-)	(-)	(-)	(-)

(* 实验值见Griffith的书)

应该特别强调的是： B 、 C 、 ζ_d 在原则上是可以用3d径向波函数计算出来的量，但若用Slater函数

$$R_{3d} = \left[\frac{2(Z^*/3)^7}{6!} \right]^{1/2} r^2 \exp\left(-\frac{Z^*r}{3a_0}\right), \quad (2-149)$$

则可导出 B 、 C 、 ζ_d 的表示式为：

$$B = 129.5 Z^*, \quad (2-150)$$

$$C = 514.5 Z^*, \quad (2-151)$$

$$\zeta_d = 0.0144 (Z^*)^4. \quad (2-152)$$

对于 Cu^{2+} ， $Z^* = 7.85$ ，于是由上面三式得：

$$B = 1016.6 \text{cm}^{-1},$$

$$C = 4038.8 \text{cm}^{-1},$$

$$\zeta_d = 54.7 \text{cm}^{-1}.$$

所得 B 、 C 值与实验值较为接近，但 ζ_d 值是实验值 829cm^{-1} 的十五分之一，这是很不合理的，因此，Slater轨道有待改进。

Watson采用自洽场方法，改进了Slater的工作，取得了重要的进展。接着，Richardson等人用双Slater函数简化了Watson轨道的表示式。为了比较，把 Cr^{2+} 的 B 、 C 、 ζ_d 列在下面：

作者	$B(\text{cm}^{-1})$	$C(\text{cm}^{-1})$	$\zeta_d(\text{cm}^{-1})$
Watson	1037.7	3835.2	255
Richardson	1023	3740	283
Slater	642.2	2554.2	8.66
实验家	830	3430	250*

(* 此值是我们根据最近实验文献拟合出的值)

Watson 理论的成功, 使人想到有可能应用他的波函数较好地处理过渡金属络离子的能级, 但是与预期相反, 算出的晶场参量比实验值低五倍左右。这样, 最近 (1980年), Richardson 又不得不回到了使用Slater函数处理配位场能级。他采用Slater函数计算晶场参量和 B 、 C 值, 但 ζ_d 值则不用计算值, 而用实验值。这显然是一种不恰当的方法。

§ 7 d^N 组态的双Slater函数模型

(一) d -轨函模型

对于 nd^N 电子组态, d 电子除了受到原子核的库仑势外, 还要受到各内壳层电子的作用。在中心场近似下, 这种有效势由球壳势、库仑势和均匀电荷分布所引起的势组成, 可表为:

$$V(r) = C_0 + C_1 r^{-1} + C_2 r + C_3 r^3 + \dots, \quad (2-153)$$

上式右端头两项是 Condon-Shortly 有效势。一种物理上合理的 d -轨函应该满足这一条件。我们发现, 双Slater函数正好满足此条件。现证明如下:

在中心场中, 单个 d 电子的波方程可近似为

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + 3r^{-2} - V(r) - E \right] rR_d(r) = 0, \quad (2-154)$$

(原子单位制)

此处，已略去组态混合。双Slater函数是：

$$\begin{cases} R_d(r) = a_1 N_1 r^2 \exp(-\zeta_1 r) + a_2 N_2 r^2 \exp(-\zeta_2 r); \\ N_j = [(2\zeta_j)^7 / 6!]^{1/2}, \quad j = 1, 2; \\ a_1^2 + a_2^2 + 2a_1 a_2 [2\sqrt{\zeta_1 \zeta_2} / (\zeta_1 + \zeta_2)]^7 = 1. \end{cases} \quad (2-155)$$

把(2-155)式代入(2-154)式，我们求得中心有效势为：

$$\begin{aligned} V(r) = & \frac{3}{r} \frac{a_1 N_1 \zeta_1 \exp(-\zeta_1 r) + a_2 N_2 \zeta_2 \exp(-\zeta_2 r)}{a_1 N_1 \exp(-\zeta_1 r) + a_2 N_2 \exp(-\zeta_2 r)} - E \\ & - \frac{1}{2} \frac{a_1 N_1 \zeta_1^2 \exp(-\zeta_1 r) + a_2 N_2 \zeta_2^2 \exp(-\zeta_2 r)}{a_1 N_1 \exp(-\zeta_1 r) + a_2 N_2 \exp(-\zeta_2 r)}. \end{aligned} \quad (2-156)$$

将上式展为级数，得到

$$\begin{aligned} V(r) = & - \frac{3a_1 N_1 a_2 N_2 (\zeta_1 - \zeta_2)^2}{(a_1 N_1 + a_2 N_2)^2} - \frac{1}{2} \frac{a_1 N_1 \zeta_1^2 + a_2 N_2 \zeta_2^2}{a_1 N_1 + a_2 N_2} - E \\ & + \frac{3}{r} \left(\frac{a_1 N_1 \zeta_1 + a_2 N_2 \zeta_2}{a_1 N_1 + a_2 N_2} \right) - \frac{a_1 N_1 a_2 N_2 (\zeta_1 - \zeta_2)^2}{(a_1 N_1 + a_2 N_2)^3} \cdot \\ & \cdot [a_1 N_1 (\zeta_1 - 2\zeta_2) + a_2 N_2 (\zeta_2 - 2\zeta_1)] r \\ & + \left[\frac{1}{4} \frac{a_1 N_1 a_2 N_2 (\zeta_1 - \zeta_2)^3}{(a_1 N_1 + a_2 N_2)^3} \cdot (a_1 N_1 - a_2 N_2) (\zeta_1 + \zeta_2) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \frac{a_1 N_1 a_2 N_2 (\zeta_1 - \zeta_2)^4}{(a_1 N_1 + a_2 N_2)^4} \cdot \right. \\ & \left. \cdot (a_1^2 N_1^2 + a_2^2 N_2^2 - 4a_1 N_1 a_2 N_2) \right] r^2 + \dots \end{aligned} \quad (2-157)$$

这个式子与条件(2-154)符合，这说明采用双重Slater函数作为d-轨函是合理的。下面用上式讨论几个问题。

(二) 自旋-轨道耦合系数

N电子体系的自旋-轨道相互作用算符为

$$\hat{\mathcal{H}}_{so} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}(i), \quad (2-158)$$

其中

$$\hat{\mathcal{H}}(i) = \zeta_d(r) \hat{l} \cdot \hat{s}, \quad (2-159)$$

$$\zeta_d(r_i) = -\frac{1}{2m^2c^2r} \frac{d}{dr} V(r_i). \quad (2-160)$$

对于 d 轨道, 自旋-轨道耦合系数为

$$\begin{aligned} \zeta_d &= \hbar^2 \langle R_d(r) | \zeta_d(r) | R_d(r) \rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2-161)$$

以波数 cm^{-1} 为能量单位, 并将 (2-155)、(2-153) 式代入上式, 则得

$$\begin{aligned} \zeta_d &= 5.844167 \left[\frac{9}{8} \left(\frac{a_1^2 N_1^2}{\zeta_1} + \frac{a_2^2 N_2^2}{\zeta_2} + \frac{16a_1 N_1 a_2 N_2}{(\zeta_1 + \zeta_2)^3} \right) \right. \\ &\quad \left. + 12a_1 N_1 a_2 N_2 \frac{(\zeta_1 - \zeta_2)^2}{(\zeta_1 + \zeta_2)^5} \right]. \end{aligned} \quad (2-162)$$

(三) Racah 静电参量

电子-电子排斥相互作用可写作:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_e &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \\ i, j &= 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (2-163)$$

电子-电子排斥作用对 d^N 体系能级的贡献可用 Racah 参量描写:

$$\begin{cases} A_0 = F^0 - \frac{49}{441} F^4; \\ B_0 = \frac{1}{49} F^2 - \frac{5}{441} F^4; \\ C_0 = \frac{35}{441} F^4. \end{cases} \quad (2-164)$$

其中,

$$F^k = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^k r_2^k \frac{r_1^k}{r_{12}^{k+1}} R_d(r_1)^2 R_d(r_2)^2 dr_1 dr_2. \quad (2-165)$$

利用公式

$$\begin{aligned}
 J^R(\alpha, \beta) &= \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^6 r_2^6 \frac{r_1^k}{r_1^k + 1} e^{-\alpha r_1} e^{-\beta r_2} dr_1 dr_2 \\
 &= \frac{(6+k)!}{\beta^{7+k}} \left[\frac{(5+k)!}{\alpha^{6-k}} - \sum_{m=0}^{6+k} \frac{\beta^m (5-k+m)!}{m! (\beta+\alpha)^{6-k+m}} \right] \\
 &\quad + \frac{(6+k)!}{\alpha^{7+k}} \left[\frac{(5-k)!}{\beta^{6-k}} - \sum_{m=0}^{6+k} \frac{\alpha^m (5-k+m)!}{m! (\alpha+\beta)^{6-k+m}} \right]
 \end{aligned}$$

(2-166)

可算出 F^R 。

(四) 自洽场 d 轨函的解析近似

六十年代，Watson求得了哈特里-福克自洽场 d -轨函，用它们算出的 SO 系数与实验很符合，但所得 B_0 、 C_0 值与实验的偏差较大。近几年，我们（本书作者及其合作者）在国内发表的工作中，引进三个数学上的重迭条件以逼近 SCF d 轨函，获得了与实验甚为符合的结果。这三个条件是：

$$\begin{cases} R_d(r) \sim R_d'(r); \\ \langle R_d(r) | R_d'(r) \rangle \sim 1; \\ \langle R_d(r) | r^{-3} | R_d(r) \rangle \sim \langle R_d'(r) | r^{-3} | R_d'(r) \rangle. \end{cases} \quad (2-167)$$

其中 $R_d'(r)$ 表示Watson的 SCF 径向 d 轨函。

以 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 为例，由重迭条件(2-167)所求得的 SCF d 轨函的解析近似式以及导出的参量如下：

$\text{Co}^{2+} (3d^7)$ ：

$$\begin{aligned}
 R_d(r) &= 0.7043 \left[\frac{10.8^7}{6!} \right]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-5.4r) \\
 &\quad + 0.5500 \left[\frac{3^7}{6!} \right]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-1.5r); \quad (2-168)
 \end{aligned}$$

$$\begin{cases} \langle r^2 \rangle = 2.357 \text{ a.u.}; \\ \langle r^4 \rangle = 19.4538 \text{ a.u.}; \\ \langle r^{-3} \rangle = 5.827 \text{ a.u.}; \end{cases} \quad (2-169)$$

$$\begin{cases} \xi_d = 535.3 \text{ cm}^{-1}; \\ A = 177320.6 \text{ cm}^{-1}; \\ B = 1063.2 \text{ cm}^{-1}; \\ C = 3879.4 \text{ cm}^{-1}. \end{cases} \quad (2-170)$$

$\text{Fe}^{2+}(3d^6)$:

$$\begin{aligned} R_d(r) = & 0.5692 \left[\frac{11.03806^7}{6!} \right]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-5.51903r) \\ & + 0.6500 \left[\frac{3.54794^7}{6!} \right]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-1.77397r); \end{aligned} \quad (2-171)$$

$$\begin{cases} \langle r^2 \rangle = 2.2949 \text{ a.u.}; \\ \langle r^4 \rangle = 14 \text{ a.u.}; \\ \langle r^{-3} \rangle = 4.6072 \text{ a.u.}; \end{cases} \quad (2-172)$$

$$\begin{cases} \xi_d = 416 \text{ cm}^{-1}; \\ A = 160830 \text{ cm}^{-1}; \\ B = 947 \text{ cm}^{-1}; \\ C = 3375 \text{ cm}^{-1}. \end{cases} \quad (2-173)$$

$\text{Mn}^{2+}(3d^5)$:

$$\begin{aligned} R_d(r) = & 0.63922 \left[\frac{10^7}{6!} \right]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-5r) \\ & + 0.600000 \left[\frac{3^7}{6!} \right]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-1.5r); \end{aligned} \quad (2-174)$$

$$\begin{cases} \langle r^2 \rangle = 2.7755 \text{ a.u.}; \\ \langle r^4 \rangle = 23.2594 \text{ a.u.}; \\ \langle r^{-3} \rangle = 4.01557 \text{ a.u.}; \end{cases} \quad (2-175)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta_d = 336.6 \text{cm}^{-1}; \\ A = 154167 \text{cm}^{-1}; \\ B = 911 \text{cm}^{-1}; \\ C = 3273 \text{cm}^{-1}. \end{array} \right. \quad (2-176)$$

$\text{Cr}^{3+}(3d^3)$;

$$\begin{aligned} R_d(r) = & 0.591474 \left[\frac{9.3232^7}{6!} \right]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-4.6616r) \\ & + 0.601498 \left[\frac{3.3052^7}{6!} \right]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-1.6526r); \end{aligned} \quad (2-177)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle r^2 \rangle = 2.4843 \text{a.u.}; \\ \langle r^4 \rangle = 16.4276 \text{a.u.}; \\ \langle r^{-3} \rangle = 3.0841 \text{a.u.}; \end{array} \right. \quad (2-178)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta_d = 240 \text{cm}^{-1}; \\ A = 150848 \text{cm}^{-1}; \\ B = 920.48 \text{cm}^{-1}; \\ C = 3330.71 \text{cm}^{-1}. \end{array} \right. \quad (2-179)$$

对于自由金属离子光谱，理论与实验的对比如下面的四个表。可以看出，所得到的理论值与实验符合甚好。与此不同，用Slater轨函算出的自旋-轨道精细分裂（参看表中的基态分裂情况）与实验不符，相差一个数量级。

我们所提出的 d 轨函理论也适用于晶体中的络离子，这将在晶体中的多重态理论一章中加以讨论。

表2-15

自由Co²⁺离子光谱

跃迁	理论频率, cm ⁻¹		实验频率, cm ⁻¹
	Slater	赵等人 $\alpha = 70\text{cm}^{-1}$	Sugar 等人
$^4F_{9/2} \rightarrow$			
$^4F_{7/2}$	51	631	841.2
$^4F_{5/2}$	88	1441	1451.2
$^4F_{3/2}$	114	1856	1866.8
4P	13425	16092	15202~15811
2G	14260	17306	16977~17766
2P	18735	21351	20194~20918
2H	18735	23311	22720~23434
$^2D_-$	20509	23497	23058~24236
2F	32160	38001	37021~37316
$^2D_+$	50891	58732	
		激发态未考虑 SO相互作用	

表2-16

自由Fe²⁺离子光谱

跃迁	理论频率, cm ⁻¹		实验频率, cm ⁻¹
	Slater	赵等人 $\alpha = 86\text{cm}^{-1}$	Sugar 等人
$^5D_4 \rightarrow$			
5D_3	22	416	436
5D_2	38.5	728	738.9
5D_1	49.5	936	932.4
5D_0	55	1040	1027.3
$^3P_-$		18911	19404~21208
3H		18968	20051~20481
$^3F_-$		20292	21462~21857
3G		23003	24558~25142
D		28652	
$^3P_+$		47958	
$^3F_+$		47977	
		激发态未考虑 SO作用	

表2-17

自由Mn²⁺离子光谱

跃迁	理论频率, cm ⁻¹		实验频率, cm ⁻¹
	Slater	赵等人 $\alpha = 70\text{cm}^{-1}$	Sugar等人
${}^6S \rightarrow$			
4G	21710	26875	26850
4P	25710	29428	29200
4D	26800	32272	32350
4F	36210	48793	43620
2I	31110	39145	39180
2H	38340	46673	46600
2D	35455	41578	41400
2F_0	36160	42680	42800
2G_0	42022	47626	47930
2F_1	42010	50710	51040
2D_0	51437	61391	61800
2G_1	56500	68748	68900
		未考虑SO作用	

表2-18

自由Cr³⁺离子光谱

跃迁	理论频率, cm ⁻¹	实验频率, cm ⁻¹
${}^4F_{3/2} \rightarrow$	$\alpha = 75\text{cm}^{-1}, \beta = -131\text{cm}^{-1}$ 赵等人	Sugar 等人 Ekberg 等人
${}^4F_{5/2}$	202	236
${}^4F_{7/2}$	479	556
${}^4F_{9/2}$	824	946
${}^4F_{1/2}$	13325	14059, 13640
${}^4P_{3/2}$	13414	14177
${}^4F_{5/2}$	13649	14471
${}^2G_{7/2}$	14841	15051, 14660
${}^2G_{9/2}$	15140	15401
${}^2P_{3/2}$	18137	19438, 18400
${}^2F_{1/2}$	18255	19519

续表

跃 迁	理论频率, cm^{-1}	实验频率, cm^{-1}
${}^4F_{3/2} \rightarrow$	$\alpha = 75\text{cm}^{-1}$, $\beta = -131\text{cm}^{-1}$ 赵 等 人	Sugar 等人 Ekberg 等人
${}^2D_{5/2}^{(-)}$	20243	20650, 19930
${}^2D_{5/2}^{(-)}$	20263	20664
${}^2H_{9/2}$	20258	21066, 20590
${}^2H_{11/2}$	20487	21321
${}^2P_{7/2}$	32772	34263
${}^2P_{5/2}$	32900	34556
${}^2D_{5/2}^{(+)}$	50543	52975
${}^2D_{3/2}^{(+)}$	50704	53142
	各态皆考虑了SO作用	

第二章 参 考 文 献

1. E.U. Condon and G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, 2d. ed., Cambridge Univ. Press, London and New York, 1953.
2. G. Racah, *Phys. Rev.* **61**, 186; **62** 438 (1942).
3. E. Clementi, *Table of Atomic Functions*, IBM Corp. New York, 1965.
4. D. R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structures*, John Wiley and Sons, New York, 1957.
5. R. E. Watson, *Phys. Rev.* **117**, 742 (1960); Technical Report Number 12, June 15, MIT Camb. Massachusetts, 1959.
6. J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Camb. Press, 1961.
7. 赵敏光、徐济安、白贵儒, *中国科学*, **25**, 862 (1982); *Sci. Sin.*, **25**, 1066 (1982).
8. Zhao Minguang et al (赵敏光等人), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15**, 5959 (1982).

9. Zhao Minguang et al (赵敏光等人), *Phys. Rev. B*, **27**, 1516 (1983).
10. Zhao Minguang and Du Maolu (赵敏光、杜懋陆), *Phys. Rev. B*, **28**, 6481 (1983).
11. Shen Guiyen and Zhao Minguang, *Phys. Rev. B*, **29**, 3391 (1984).
12. Zhao Minguang and Zhang Yongfong (赵敏光、张永锋), *Intermag 83*, EE-2 (1983). IEEE: *Trans. Mag. M* **19**, 1972 (1983).
13. J. Sugar & C. Corliss, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7**, No. 3, 1191 (1978); **6**, 1283 (1978); **4**, 382 (1975); **6**, 343 (1977).
14. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
15. 徐光宪, 赵学庄, *化学学报*, **22**, 441 (1956).
16. 张永锋, 中国科学技术大学学位论文, 1981.
17. J. Sugar and C. Corliss, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7**, 1215 (1978).
18. J. Sugar and C. Corliss, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 343 (1977).
19. J. Reader and J. Sugar, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **4**, 382 (1975).
20. J. O. Ekberg, *Phys. Scr.*, **7**, 55 (1973).
21. W. J. Lotz, *J. Opt. Soc. Am.*, **57**, 873 (1967).
22. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Natl. Bur. Stand. Circ, 467 (1952).

群论基础

§1 群论

(一) 群的定义

设元素集合 $\{A_1, A_2, \dots, A_i, \dots\}$ 中的各元素之间通过特定的“乘法”运算 α 而彼此联系，并且满足四个条件，则称该集合对 α 乘法运算构成一个群 $G(\alpha)$ 。这四个条件是：

(1) 封闭性

若 A_i 和 A_j 是群 $G(\alpha)$ 的任意两个元素，则其“乘积”也是群的一个成员元素，即：若 $A_i \in G(\alpha)$, $A_j \in G(\alpha)$, 则

$$(A_i A_j)_\alpha = A_k \in G(\alpha),$$

其中 $A_i \in G(\alpha)$ 表示“ A_i 属于群 G ”。

(2) 结合性

三个元素相“乘”其结果同“乘”的组合方式无关，即：若 $A_i, A_j, A_k \in G(\alpha)$, 则

$$[(A_i A_j)_\alpha A_k]_\alpha = [A_i (A_j A_k)_\alpha]_\alpha$$

(3) 单位元素存在

$G(\alpha)$ 中有一个元素 E 存在，它同每一个元素相“乘”，都等于被“乘”的那个元素本身，即：若 $E \in G(\alpha)$, $A_i \in G(\alpha)$, 则

$$E A_i = A_i E = A_i.$$

这个元素 E 称为群 $G(\alpha)$ 的单位元素。

(4) 逆元素存在

$G(\alpha)$ 中每一元素 A_i , 都有它的逆元素 $A_i^{-1} \in G(\alpha)$, 两者相

“乘”等于单位元素，即：若 $A_i \in G(\alpha)$ ，则一定存在 $A_i^{-1} \in G(\alpha)$ ，使得

$$(A_i^{-1}A_i)_\alpha = (A_iA_i^{-1})_\alpha = E.$$

(二) 群的例子

(1) 乘法群

考虑有理数集合 $\{0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm \frac{n}{m}\}$

(m, n 为整数)。此集合对普通乘法满足群的条件(1)、(2)。单位元素是数 1，因为

$$(A_iE)_\alpha = (A_i1)_\alpha = A_i \times 1 = A_i;$$

$$(EA_i)_\alpha = (1A_i)_\alpha = 1 \times A_i = A_i.$$

除开 $A_i = 0$ 外，属于集合的任一元素 A_i 的逆元素是 $1/A_i$ ，因为

$$(A_iA_i^{-1})_\alpha = \left(A_i \frac{1}{A_i}\right)_\alpha = \frac{A_i}{A_i} = 1 = E;$$

$$(A_i^{-1}A_i)_\alpha = \left(\frac{1}{A_i}A_i\right)_\alpha = \frac{A_i}{A_i} = 1 = E.$$

但是由于元素 0 没有逆元素属于该集合，故上述集合对普通乘法不构成群。显然，若在该集合中除去元素 0，则剩下的集合满足群的四个条件，构成一乘法群；

$$\left\{ \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm \frac{n}{m} \right\}$$

(m, n 为整数)，

$$E = 1, A_i^{-1} = \frac{1}{A_i}.$$

(2) 加法群

$$\text{集合} \left\{ 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm \frac{n}{m} \right\}$$

(m, n 为整数)，

对普通数的加法构成一个群。

条件 (1)、(2) 显然成立。单位元素是 0，因为

$$(A_i E)_+ = (A_i 0)_+ = A_i + 0 = A_i,$$

$$(E A_i)_+ = (0 A_i)_+ = 0 + A_i = A_i.$$

任意元素 A_i 的逆元素是 $(-A_i)$ ，因为

$$(A_i A_i^{-1})_+ = [A_i (-A_i)]_+ = A_i + (-A_i) = 0 = E,$$

$$(A_i^{-1} A_i)_+ = [(-A_i) A_i]_+ = (-A_i) + A_i = 0 = E.$$

(3) 变换群

“乘法”规定为相继两个变换动作。坐标反演动作 I 与不动动作 E 构成一反演群，而 I 、 E 的定义为

$$I \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix}, \quad E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

【证明】

封闭性：

$$\therefore I E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = I \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\therefore I E = I.$$

$$\therefore E I \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = I \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\therefore E I = I.$$

$$\therefore E E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\therefore E E = E.$$

$$\therefore I I \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = I \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\therefore I I = E.$$

结合律显然成立。单位元为不动动作 E 。逆元素即逆变换： $E^{-1} = E$, $I^{-1} = I$ 。该群的乘法表如下：

i	E	I
E	E	I
I	I	E

(4) $G(t) = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$

“乘法”规定为相继两个变换动作。 E 为不动动作， C_2 为绕 z 轴转动 180° ， σ_v 为对 zx 平面的镜像反映； σ_v' 为对 yz 平面的镜像反映。 $G(t)$ 是一个变换群，称 C_{2v} 群。其乘积表为：

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

从乘积表可见，每一元素有其逆元素：

$$C_2^{-1} = C_2, \sigma_v^{-1} = \sigma_v, \sigma_v'^{-1} = \sigma_v'.$$

从上面两个群表可以看出：每行或每列元素没有重复出现，每个元素只出现一次。这是一条普遍规则。

(三) 群的阶和元素的阶

若群的元素个数是有限的，即 $G = \{A_1, A_2, A_3, \dots, A_i, \dots, A_n\}$ ，则称数目 g 为群的阶。例如 C_{2v} 群的阶为 4。

若对群的任意元素 A_i ，存在 $[A_i]^n = [A_i A_i \dots A_i]$ 。(乘 n 次) $= E$ ，其中整数 n 是使该等式成立的最低幂次，则称 n 为该元素 A_i 的阶。

(四) 群的同态与同构

已知两个群：

$$G(\alpha) = \{A_1, A_2, \dots, A_i, \dots\},$$

$$G(\alpha') = \{A'_1, A'_2, \dots, A'_i, \dots\}.$$

如果当

$$(A_i A_j)_\alpha = A_k$$

时, 有

$$(A'_i A'_j)_{\alpha'} = A'_k,$$

并且存在多对一的对应:

$$(A'_1, A'_2, \dots) \rightarrow A_i;$$

$$(A'_7, A'_8, \dots) \rightarrow A_j;$$

$$(A'_e, A'_s, \dots) \rightarrow A_k,$$

则称 $G(\alpha)$ 与 $G'(\alpha')$ 是同态的。此处, $G(\alpha)$ 与 $G'(\alpha')$ 的阶可以不同。

作为同态的特殊情形, 若 A 与 A' 一一对应, 即 $(A_i A_j)_\alpha = A_k \longleftrightarrow (A'_i A'_j)_{\alpha'} = A'_k$; $A_i \longleftrightarrow A'_i$, $A_j \longleftrightarrow A'_j$, $A_k \longleftrightarrow A'_k$, 则称 $G(\alpha)$ 与 $G'(\alpha')$ 是同构的。此时, $G(\alpha)$ 与 $G'(\alpha')$ 的阶相同。

例子:

定义 $G(\alpha) = \{E, A, B, C, D, F\}$, 其乘法表为:

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

定义 $G'(\alpha') = \{E', A', B', C', D', F'\}$, 其元素为:

$$E' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, A' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, B' = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$C' = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, D' = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$F' = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

且遵从矩阵乘法；容易检验由乘法表所定义的群 $G(\alpha)$ 与由矩阵乘法所定义的 $G'(\alpha')$ 是同构的，例如， $AB = D \iff A'B' = D'$ ，…等等。

(五) 共轭元素与类结构

若 $A \in G, B \in G, X \in G$ ，且 $B = XAX^{-1}$ ，或 $A = X^{-1}BX$ ，则称 A 与 B 为群 $G(\alpha)$ 的互为共轭的元素。

定理 若 B, C 为 A 的两个共轭元素，则 B, C 也相互共轭。

【证明】

$$\text{设 } B = XAX^{-1}, \quad C = YAY^{-1},$$

则有

$$\begin{aligned} A &= Y^{-1}CY, \quad B = XY^{-1}CYX^{-1} \\ &= (XY^{-1})C(XY^{-1})^{-1} \\ &= ZCZ^{-1}, \end{aligned}$$

即 B 与 C 亦互相共轭。

在以上推理中用了这样一个引理：两个群元素的乘积的逆元素是元素逆元的反次序乘积。这是显然成立的，因为

$$RS(S^{-1}R^{-1}) = R(SS^{-1})R^{-1} = RR^{-1} = E,$$

$$S^{-1}R^{-1} = (RS)^{-1}.$$

集合某元素的所有相互共轭的元素构成一个子集合，称其为元素的类。

包括元素 A_i 的类可以机械地由作出以下形式的全部乘积来找出：

$$EA_iE^{-1} = A_i, A_2A_iA_2^{-1}, \dots, A_nA_iA_n^{-1}.$$

这样作时，要用尽所有群的元素，从 A_1 到 A_n ， n 为群的阶。显然，类的数目小于或等于群的阶 n 。

一般，可以把群的所有元素分解为几个不同的类。

在某些情况下，我们可以用物理对称性、几何对称性或其他视察法来代替机械法，很快地把群分成类。例如：恒等元素本身构成一个类，因为 $A_1EA_1^{-1} = E, A_2EA_2^{-1} = E, \dots, A_nEA_n^{-1} = E$ ，即当用尽群的一切元素后，由 $A_iEA_i^{-1}$ 只能得到一个元素 E 。又例如：在可交换群中， $AB = BA$ ，每一个元素本身构成一个类，因为 $XAX^{-1} = AXX^{-1} = A$ 。再例如：在等边三角形迭合操作所构成的群中，分别沿 A 、 B 、 C 轴转 180° 角的三个操作元素 $A(\pi)$ 、 $B(\pi)$ 、 $C(\pi)$ 构成一个类，因为它们的物理情况相同，只不过转轴不同而已（依次相差 120° ）。同样，以 z 轴为转轴时，顺时针转 $2\pi/3$ 与逆时针转 $2\pi/3$ 的两个操作元素也构成一个类。当然，恒等操作本身必定构成一个类。因此，等边三角形的迭合操作群可分为三个类：

$$E; Z(2\pi/3), Z(-2\pi/3); A(\pi), B(\pi), C(\pi).$$

（六）群的直接乘积

给定两个群 $G_1 = \{E, A_1, A_2, \dots, A_m\}$ 和 $G_2 = \{E, B_1, B_2, \dots, B_n\}$ ，若它们的元素彼此相乘的定义已规定明确，而且又有

$$A_iB_j = B_jA_i \text{ (可对易性)},$$

则可定义一个更大的群 G ，称为 G_1 和 G_2 的直接乘积，表为

$$\begin{aligned} G &= G_1 \otimes G_2 \\ &= \{E, A_1, A_2, \dots, A_m\} \otimes \{E, B_1, B_2, \dots, B_n\}. \end{aligned}$$

G_1 有 n_1 个类, G_2 有 n_2 个类. 由于 G_1 与 G_2 彼此可对易, G 可分为 $n_1 \times n_2$ 个类. 例如

$$G_1 = \{E, C_3, C_3^2\},$$

$$G_2 = \{E, \sigma_h\},$$

σ_h 为对垂直于三重轴 C_3 的对称平面的镜像反射; C_3 为绕三重轴逆时针转 $2\pi/3$; C_3^2 为 $C_3 C_3$. 由于绕三重轴的转动与对 σ_h 平面的镜像反射是可以对易的, 因此可定义直积群

$$G = G_1 \otimes G_2,$$

G 的元素为

$$G \{E, C_3, C_3^2, \sigma_h, \sigma_h C_3 = S_3, \sigma_h C_3^2 = S_3^{-1}\},$$

其中, S_n 的定义为绕对称轴转 $2\pi/n$, 再对垂直该轴的平面作镜像反射. G 中的元素彼此可对易, 每一个元素自己构成一类, 所以 G 的元素分为 6 个类, $6 = 3 \times 2$.

(七) 子群

若 $g(\alpha) \in G(\alpha)$, 并且本身也构成一个群, 则称 $g(\alpha)$ 为 $G(\alpha)$ 的子群. 例如本节 (四) 中的 6 阶群, 就有一个子群 $g(\alpha) = \{E, A\}$.

§2 群表示论

(一) 群表示的定义

使群的元素 A 与一方阵 $D(A)$ 相对应, 并且用矩阵乘法作为群的乘法, 使得

$$(A_i A_j)_\alpha = A_k,$$

对应着

$$D(A_i) D(A_j) = D(A_k),$$

且 $D(E) = (\delta_{ij})$ —— 单位方阵,

则称 $D(A_i)$ 为群 $G\{A_i\}$ 的表示. 一般来说, $D(A_i)$ 与 $G\{A_i\}$ 同

态；特殊情况下，为同构。在后一情形，称 $D(A_i)$ 为群 G 的确实表示。

方阵的行或列的数目称为表示 $D(A)$ 的维。

若对所有元素 A_i 存在某一个矩阵 S ，使得群的两个表示 $D(A_i)$ 与 $D'(A_i)$ 彼此有关系式

$$D'(A_i) = S^{-1} D(A_i) S, \quad (3-1)$$

则称 $D(A_i)$ 与 $D'(A_i)$ 是群的两个等价表示。例如：绕轴旋转的二维旋轴群的一个表示为

$$D(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}, \quad (3-2)$$

而另一表示为

$$D'(\varphi) = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{pmatrix} \quad (3-3)$$

令

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix}, \quad (3-4)$$

容易证明

$$S^{-1} D(\varphi) S = D'(\varphi). \quad (3-5)$$

故 $D(\varphi)$ 与 $D'(\varphi)$ 是二维旋转群的两个等价表示。

（二）可约与不可约表示

由两个维数不一定相同的表示 $D'(A)$ 和 $D^2(A)$ ，可以构成一新的表示

$$D(A_i) = \begin{pmatrix} D'(A_i) & 0 \\ 0 & D^2(A_i) \end{pmatrix}, \quad (3-6)$$

因为这样定义的更高维方阵同样满足群表示的定义：

$$D(A_i) D(A_j) = \begin{pmatrix} D'(A_i) & 0 \\ 0 & D^2(A_i) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D'(A_j) & 0 \\ 0 & D^2(A_j) \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 &= \begin{pmatrix} D'(A_i) D'(A_j) & 0 \\ 0 & D^2(A_i) D^2(A_j) \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} D'(A_i A_j) & 0 \\ 0 & D^2(A_i A_j) \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} D'(A_k) & 0 \\ 0 & D^2(A_k) \end{pmatrix}; \quad (3-7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 D(E) &= \begin{pmatrix} D'(E) & 0 \\ 0 & D^2(E) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{ij} & 0 \\ 0 & \delta_{nm} \end{pmatrix} \\
 &= (\delta_{uv}). \quad (3-8)
 \end{aligned}$$

此时，我们说较高表示 $D(A_i)$ 是可约的，它可以约化为在对角线上的低维表示，记为

$$D(A_i) = D'(A_i) \oplus D^2(A_i). \quad (3-9)$$

注意：此处不是把 D^1 和 D^2 作矩阵加法，而是把 D^1 和 D^2 在对角线上串起来。

定义 若对群的所有元素的表示矩阵，存在一统一的变换矩阵 S ，使得

$$S^{-1} D(A_i) S = \begin{pmatrix} D^1(A_i) & & 0 \\ & D^2(A_i) & \\ & & \ddots \\ 0 & & & D^l(A_i) \end{pmatrix}, \quad (3-10)$$

就称 $D(A_i)$ 是可约表示，记为

$$D(A_i) = D^1(A_i) \oplus D^2(A_i) \oplus \cdots \oplus D^l(A_i)$$

$$= \sum_{\mu=1}^l D^{\mu}(A_i). \quad (3-11)$$

反之，若找不到一与元素无关的统一矩阵 S 把 $D(A_i)$ 化为更低维矩阵的对角串形式，则称 $D(A_i)$ 是不可约表示。

请注意：某一群 G 的表示 $D(A_i)$ 是不可约的，并不意味着其子群 $H(A_i)$ 也是不可约的，因为有可能对这一子集合，存在一 S 矩阵使子集的每一元素的表示约化为更低维的形式。这是因为对整个群 G 来说，某一变换矩阵 S 可以使得不在 H 中的一些元素的表示不能进一步约化，但是却能使一部份元素（恰好都属于 H ）的表示约化。

给定一个群，最重要的是找它的不可约表示。

表示的迹：表示矩阵的对角线上的元素值相加起来的数值，称为它的迹，记为 $\chi_i = T_r D(A_i)$ 。显然，

$$T_r [D(A_i) D(A_j)] = T_r D(A_i) + T_r D(A_j).$$

作为例子，我们来讨论如何求 C_{3v} 的不可约表示。 C_{3v} 群有 6 个元素： $E, C_3, C_3^2, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$ （参看下图）。

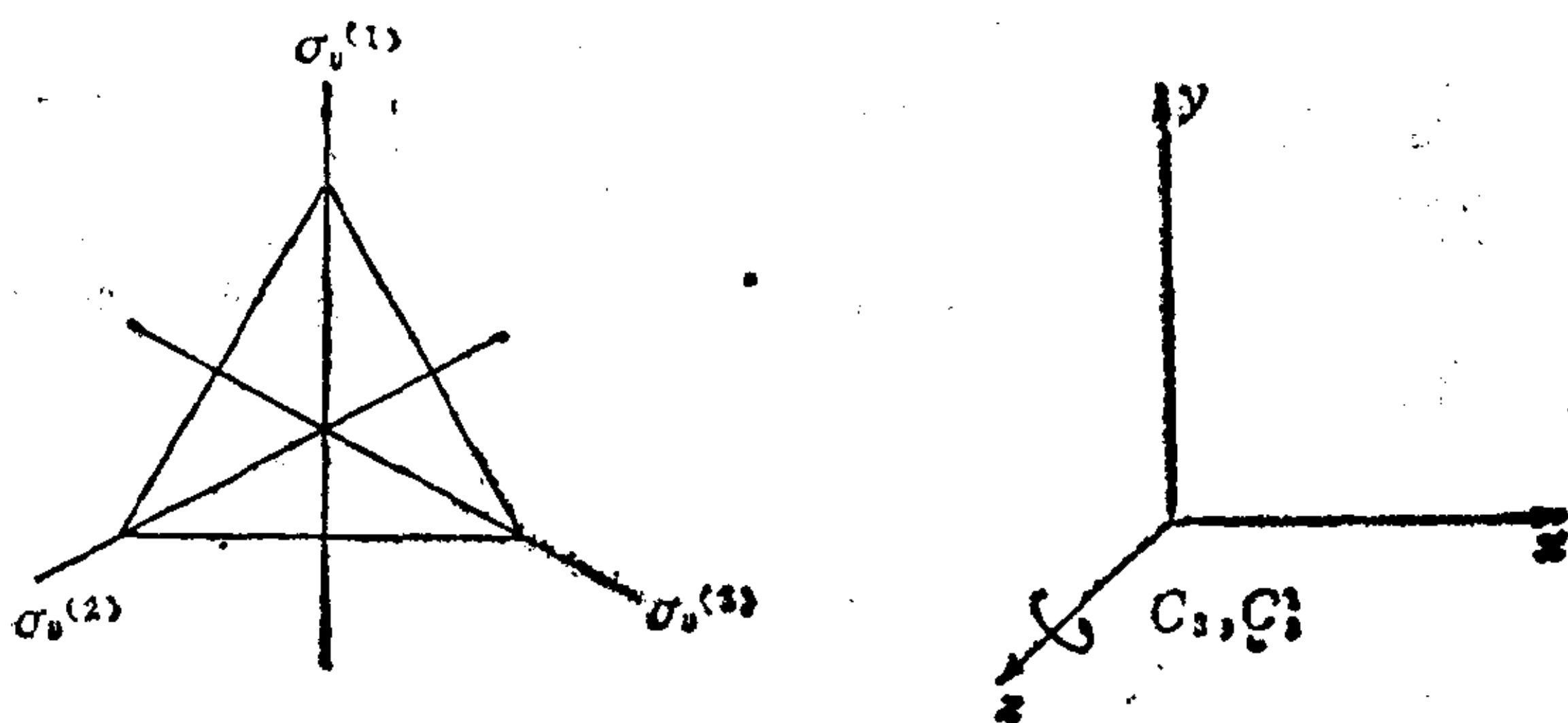


图3-1

其中 C_3 表绕 z 轴转 $2\pi/3$ 的操作； C_3^2 表绕 z 轴转 $2(2\pi)/3$ 的操作； $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$ 为对三个平面的镜反射操作； E 为恒等操作。

这个群的一个不可约表示是每一个元素对应于数值 1（一行一列矩阵），即

$$\begin{aligned} D(E) &= 1; \quad D(C_3) = 1; \quad D(C_3^2) = 1; \\ D(\sigma_v^{(1)}) &= 1; \quad D(\sigma_v^{(2)}) = 1; \quad D(\sigma_v^{(3)}) = 1. \end{aligned} \quad (3-12).$$

称此表示为恒等表示。显然，这样的对应为同态对应。

另一个不可约表示为：

$$D(E) = 1; D(C_3) = 1; D(C_3^2) = 1; \quad (3-13)$$

$$D(\sigma_v^{(1)}) = -1; D(\sigma_v^{(2)}) = -1; D(\sigma_v^{(3)}) = -1.$$

这样的对应也属于同态对应。

还有一个不可约表示是二维的，我们可以作如下的推求。

令 $x_1 = x$, $x_2 = y$, 则 (x_1, x_2) 的变换为

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}. \quad (3-14)$$

对于 C_{3v} 群，对应的元素表示矩阵为：

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (3-15)$$

$$D(C_3) = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} \end{pmatrix}; \quad (3-16)$$

$$D(C_3^2) = \begin{pmatrix} \cos \frac{4\pi}{3} & -\sin \frac{4\pi}{3} \\ \sin \frac{4\pi}{3} & \cos \frac{4\pi}{3} \end{pmatrix}; \quad (3-17)$$

$$D(\sigma_v^{(1)}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (3-18)$$

$$D(\sigma_v^{(2)}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & +\frac{\sqrt{3}}{2} \\ +\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad (3-19)$$

$$D(\sigma_v^{(3)}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (3-20)$$

此时，由于群的不同元素一一对应不同的矩阵，属于同构对应。

按密立根符号规定， A_1 、 A_2 （有时出现 B_1 、 B_2 、 B_3 ）代表一维； E 代表二维表示； T 代表三维表示。且 A_1 是恒等（全同）表示。用这种符号， C_{3v} 群的表示表如下：

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

请注意：不要把恒等元素 E 与二维不可约表示 E 的意义混淆了。

(三) 群的特征标

由于所有彼此以相似性变换相联系的矩阵是等价的，因此有很大的任意性来使用具体的表示矩阵。这就使得人们希望找到一些表示的特征量，它们在相似性变换下是不变量。矩阵的迹（对角元素的代数和） χ 就是这样一种不变量。因此，我们定义群的第 j 个不等价不可约表示的特征标为 n 个数 $\chi^{(j)}(E), \chi^{(j)}(A_2), \dots, \chi^{(j)}(A_n)$ 的集合，而

$$\chi^{(j)}(A_i) = T_j D(A_i). \quad (3-21)$$

因为同一类中的元素彼此共轭，它们的特征标必定相同，因此只要指出类的特征标就行了。通常用这样的方法列表：行标记各种

类（类号前的系数表示类中所含元素的个数），列标记各种不等价不可约表示。例如， C_{3v} 群的特征标表如下：

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

由上表可见， C_{3v} 有三个类，也就有三个不等价的不可约表示。

（四）群表示理论的几条重要定理

定理一 若 $D^{(i)}(A)$ 是群 G 的第 i 个不等价不可约表示， $D^{(i)}(A)_{mn}$ 是它的 mn 矩阵元，则

$$\sum_A D^{(i)}(A)_{mn} D^{(i)}(A)_{m'n'}^* = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}, \quad (3-22)$$

其中 h 为群的阶； l_i 是第 i 个不可约表示的维数； δ_{ij} 是克罗尼克符号， $\delta_{ij} = 1 (i = j)$ ， $\delta_{ij} = 0 (i \neq j)$ 。式中作和遍及所有的群元素。

这条定理称为群的大正交定理。

定理二 群的不等价不可约表示的维数平方和等于群的阶，即

$$\sum_i l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + \dots = h. \quad (3-23)$$

例如， C_{3v} 的阶（元素的个数）为 6，它有两个一维、一个二维表示， $l_1 = 1$ ， $l_2 = 1$ ， $l_3 = 2$ ， $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$ 。

定理三 群的不等价不可约表示的个数等于群的元素类的个数。

例如， C_{3v} 有三个元素类，也就有三个不等价不可约表示。

推理一 群的两个不可约表示的特征标之间存在关系式

$$\sum_i \chi_i(A) \chi_j^*(A) = h \delta_{ij}, \quad (3-24)$$

其中 h 为群的阶。(此式可由(3-22)式导出。)这说明 $\chi_i(A)$ 形成一正交矢量集。

给定一个表示 $D(A)$, 如何把它分解为不等价不可约的直和, 要用到这条定理。

例: 对 C_{3v} , 我们有:

$$A_1: (1 \times 1) + (1 \times 1) + (1 \times 1) + (1 \times 1) + (1 \times 1) + (1 \times 1) = 6;$$

$$A_2: (1 \times 1) + (1 \times 1) + (1 \times 1) + (-1) \times (-1) + (-1) \times (-1) + (-1) \times (-1) = 6;$$

$$E: (2 \times 2) + (-1) \times (-1) + (-1) \times (-1) + (0 \times 0) + (0 \times 0) + (0 \times 0) = 6;$$

$$A_1 A_2: 1(1 \times 1) + 2(1 \times 1) + 3(1) \times (-1) = 0;$$

$$A_1 E: 1(1 \times 2) + 2(1) \times (-1) + 3 \times (1) \times 0 = 0;$$

$$A_2 E: 1(1 \times 2) + 2(1) \times (-1) + 3(-1) \times 0 = 0.$$

定理四 设 \mathcal{H} 是群各元素作用下都保持不变的算符, $\phi_i(m)$ 是群表示 $\Gamma(m)$ 的第 i 个基矢量, $f_j(n)$ 为群表示 $\Gamma(n)$ 的第 j 个基矢量, 则有以下结果:

(A) 若 $\Gamma(m)$ 和 $\Gamma(n)$ 是不等价的不可约表示, 则

$$\langle \phi_i(m) | \mathcal{H} | f_j(n) \rangle = 0; \quad (3-25)$$

(B) 若 $\Gamma(m)$ 和 $\Gamma(n)$ 是相同的不可约表示, 则

$$\langle \phi_i | \mathcal{H} | f_k \rangle = 0 \quad (i \neq k); \quad (3-26)$$

$$\langle \phi_1 | \mathcal{H} | f_1 \rangle = \langle \phi_2 | \mathcal{H} | f_2 \rangle = \langle \phi_3 | \mathcal{H} | f_3 \rangle = \dots$$

(3-27)

此处设 $(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots)$ 和 (f_1, f_2, f_3, \dots) 是两组不同的基矢, 但变换矩阵相同。例如, 对 C_{3v} , 它的 A_1 不可约表示的基矢可以是 z , 也可以是 z^2 ; E 不可约表示的基矢可以是 (x, y) , 也可以是 $(x^2 - y^2, xy)$, 两组基矢所载荷的表示矩阵是相同的。

定理四在推导哈密顿矩阵元时很有用, 请特别注意。

(五) 可约表示的分解

因为一个可约表示 $D(A)$ 可分解为不可约表示的直和 (对角串形式), 即

$$D(A) = \sum_j a_j D^{(j)}(A), \quad (3-28)$$

其中 $D^{(j)}(A)$ 为元素 A 的第 j 个不可约表示; a_j 为 $D^{(j)}(A)$ 在对角串上重复出现的次数; $D(A)$ 为元素 A 的可约表示.

(3-28) 式两端取矩阵迹, 得

$$\chi(A) = \sum_j a_j \chi^{(j)}(A). \quad (3-29)$$

上式两端乘以 $\chi^{(i)}(A)^*$, 并对所有群的元素 A 求和, 得

$$\sum_A \chi(A) \chi^{(i)}(A)^* = \sum_A \sum_j a_j \chi^{(j)}(A) \chi^{(i)}(A)^*. \quad (3-30)$$

考虑到正交关系式 (3-24), 上式化为

$$\sum_A \chi(A) \chi^{(i)}(A)^* = \sum_j a_j h \delta_{ji} = h a_i,$$

于是得

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_A \chi(A) \chi^{(i)}(A)^*. \quad (3-31)$$

若群的元素分为 l 个类, 第 k 类所包含的元素个数为 n_k , 则 (3-31) 式又可写成

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{k=1}^l n_k \chi_k \chi_k^{(i)*}, \quad (3-32)$$

其中 χ_k 为可约表示对第 k 类元素的特征标; $\chi_k^{(i)}$ 为第 i 个不可约表示对第 k 类元素的特征标.

由此可见: 当群的特征标已知时, 各个不可约表示出现在一

给定的可约表示展开式中的次数 a_i ，由可约表示的特征标唯一确定。

(六) 特征标表

现在再举几个构造特征表的例子。

C_{2v} : 这个群由四个元素 E 、 C_2 、 σ_v 和 σ'_v 构成，并且每个元素自成一类，一共四个类。因此，据定理三，不可约表示的个数为四。设四个不等价不可约表示为： $\Gamma^{(1)} = A_1$ ， $\Gamma^{(2)} = A_2$ ， $\Gamma^{(3)} = B_1$ ， $\Gamma^{(4)} = B_2$ ；它们的维数分别为 l_1 ， l_2 ， l_3 ， l_4 。据定理二，应有

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4,$$

其唯一解为

$$l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1.$$

因此， C_{2v} 群有四个一维表示。

取 $\Gamma^{(1)} = A_1$ 为恒等表示，则有：

	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\chi_1 = \chi_{A_1}$	1	1	1	1
$\sum_A \chi_i(A)^2$	$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$			

又据特征标的正交关系

$$\sum_A \chi_i(A) \chi_j(A)^* = \sum_A \chi_i(A)^2 = h, \quad (3-33)$$

我们应有

$$\sum_A \chi_i(A)^2 = 4.$$

这只有每个 $\chi_i(A) = \pm 1$ 时才能成立。此外，为了保证每个其他

不可约表示都与 $\Gamma^{(1)} = A_1$ 正交，必须有两个 + 1 和两个 - 1，从而

$$(1)(-1) + (1)(-1) + (1)(1) + (1)(1) = 0.$$

因此，我们得 C_{2v} 的特征标表如下：

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

C_{3v} 群的元素分为三个类： E ， $2C_3$ ， $3\sigma_v$ ，故有三个不等价的不可约表示。若用 l_1 、 l_2 、 l_3 表示它们的维数，则有

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6,$$

故得

$$l_1 = 1, l_2 = 1, l_3 = 2.$$

取 $\Gamma^{(1)} = A_1$ 为恒等表示，则有

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma^{(1)} = A_1$	1	1	1

由特征标的正交条件，得

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma^{(1)} = A_1$	1	1	1
$\Gamma^{(2)} = A_2$	1	1	-1

第三个不可约表示是二维表示 $\Gamma^{(3)} = E$ ， $\chi^{(3)}(E) = 2$ ，由特征标的正交性条件，得

$$\sum_A \chi^{(1)}(A) \chi^{(3)}(A) = (1)(2) + 2(1)\chi^{(3)}(C_3)$$

$$+ 3(1)\chi^{(3)}(\sigma_v) = 0;$$

$$\sum_A \chi^{(2)}(A)\chi^{(3)}(A) = (1)(2) + 2(1)\chi^{(3)}(C_3)$$

$$+ 3(-1)\chi^{(3)}(\sigma_v) = 0.$$

解上面两式, 得

$$\chi^{(3)}(C_3) = -1;$$

$$\chi^{(3)}(\sigma_v) = 0.$$

因此有 C_{3v} 的特征标表如下:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

同理, 可构造其它点群特征标表, 结果如附表所示。

(七) 群表示的基函数

设 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 为三维空间的坐标矢; $f(\mathbf{r})$ 是 \mathbf{r} 的函数, 则当 \mathbf{r} 变换为 $\mathbf{r}' = A\mathbf{r}$ 时, 函数 f 的变换规定为

$$P_A f(\mathbf{r}) = f(A^{-1}\mathbf{r}). \quad (3-34)$$

设 $\varphi_1^{(j)}(\mathbf{r}), \varphi_2^{(j)}(\mathbf{r}), \dots, \varphi_n^{(j)}(\mathbf{r})$ 是 n 个线性独立的函数, 则当 $\mathbf{r}' = A\mathbf{r}$ 时, 若对所有群元素 A , 存在关系式

$$P_A \varphi^{(j)}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^n \varphi_k^{(j)}(\mathbf{r}) D_{ik}^{(j)}(A), \quad (3-35)$$

则称函数集 $\{\varphi_k^{(j)}(\mathbf{r})\}$ 为群的 $\Gamma^{(j)}$ 表示的基函. 基函不同, 它所对应的表示矩阵形式也不同. 因此, 在谈到群的某一表示的矩阵时, 一定要指明它对应的基函, 否则会出错. 通常选基函为正交归一化集合, 即

$$\langle \varphi_i^{(j)}(\mathbf{r}) | \varphi_k^{(j)}(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ik} \quad (3-36)$$

因此, 由(3-35)、(3-36)式得

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i^{(j)}(\mathbf{r}) | P_A | \varphi_k^{(j)}(\mathbf{r}) \rangle &= \sum_{\lambda} \langle \varphi_i^{(j)}(\mathbf{r}) | \varphi_{\lambda}^{(j)}(\mathbf{r}) \rangle D_{\lambda k}^{(j)}(A) \\ &= D_{ik}^{(j)}(A). \end{aligned} \quad (3-37)$$

若 P_A 为么正算符，则 $D_{ik}^{(j)}(A)$ 是么正表示矩阵 $D^{(j)}(A)$ 的矩阵元。

定理 群的两个不等价不可约表示的基函数互相正交。

【证明】 设 $\varphi_k^{(j)}$ 和 $\varphi_{k'}^{(j')}$ 是两个不等价的不可约表示， P_A 是群的对称操作的么正算符，则

$$\begin{aligned} \langle P_A \varphi_k^{(j)} | P_A \varphi_{k'}^{(j')} \rangle &= \langle \varphi_k^{(j)} | P_A^{-1} P_A | \varphi_{k'}^{(j')} \rangle \\ &= \langle \varphi_k^{(j)} | \varphi_{k'}^{(j')} \rangle. \end{aligned} \quad (3-38)$$

另一方面，据(3-37)式，我们又有

$$\langle P_A \varphi_k^{(j)} | P_A \varphi_{k'}^{(j')} \rangle = \sum_{\lambda \lambda'} D_{\lambda k}^{(j)}(A) D_{\lambda' k'}^{(j')}(A) \langle \varphi_{\lambda}^{(j)} | \varphi_{\lambda'}^{(j')} \rangle. \quad (3-39)$$

比较(3-38)、(3-39)两式，我们得

$$\langle \varphi_k^{(j)} | \varphi_{k'}^{(j')} \rangle = \sum_{\lambda \lambda'} D_{\lambda k}^{(j)}(A) D_{\lambda' k'}^{(j')}(A) \langle \varphi_{\lambda}^{(j)} | \varphi_{\lambda'}^{(j')} \rangle. \quad (3-40)$$

上式对 A 求和，则左端为：

$$\sum_A \langle \varphi_k^{(j)} | \varphi_{k'}^{(j')} \rangle = h \langle \varphi_k^{(j)} | \varphi_{k'}^{(j')} \rangle; \quad (3-41)$$

(h 为群的阶)

而(3-40)式右端，据正交定理(3-22)式，可化为

$$\begin{aligned} &\sum_A \sum_{\lambda \lambda'} D_{\lambda k}^{(j)}(A) D_{\lambda' k'}^{(j')}(A) \langle \varphi_{\lambda}^{(j)} | \varphi_{\lambda'}^{(j')} \rangle \\ &= \sum_{\lambda \lambda'} \frac{h}{l_j} \delta_{jj'} \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{kk'} \langle \varphi_{\lambda}^{(j)} | \varphi_{\lambda'}^{(j')} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{h}{l_j} \delta_{jj'} \delta_{kk'} \sum_{i=1}^{l_j} \langle \varphi_i^{(j)} | \varphi_i^{(j')} \rangle \\
 &= h \delta_{jj'} \delta_{kk'}.
 \end{aligned}
 \tag{3-42}$$

因此,

$$\langle \varphi_k^{(j)} | \varphi_{k'}^{(j')} \rangle = \delta_{jj'} \delta_{kk'}.
 \tag{3-43}$$

即 $\varphi_k^{(j)}$ 与 $\varphi_{k'}^{(j')}$ 互相正交.

(八) 直积表示

设有两个二维矩阵

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix},$$

则 \mathbf{A} 与 \mathbf{B} 的直积可定义为:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A} \otimes \mathbf{B} &= \begin{pmatrix} a_{11} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} & a_{12} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \\ a_{21} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} & a_{22} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{pmatrix}.
 \end{aligned}
 \tag{3-44}$$

一般来说, 两个维数不一定相同的方阵 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 的直积是一个矩阵 $\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$, 它的元素是 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 的所有元素的全部可能的乘积。显然, $\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$ 的迹等于 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 的迹相乘:

$$\chi(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}) = \chi(\mathbf{A}) \chi(\mathbf{B}).
 \tag{3-45}$$

定义: 若 $\Gamma^{(i)}$ 和 $\Gamma^{(j)}$ 是群 G 的两个不可约表示, 则它们的表示矩阵的直积所对应的表示称为 $\Gamma^{(i)}$ 与 $\Gamma^{(j)}$ 的直积表示, 记

为 $\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(j)}$ ；它的基是 $\Gamma^{(i)}$ 和 $\Gamma^{(j)}$ 的基的所有可能的乘积 $\{\varphi_\lambda^{(i)} \varphi_k^{(j)}\}$ 。

在群的对称操作下，我们有

$$\begin{aligned} P_A(\varphi_\lambda^{(i)} \varphi_k^{(j)}) &= \sum_{m,n} \varphi_m^{(i)} \varphi_n^{(j)} D_{m\lambda}^{(i)}(A) D_{n k}^{(j)}(A) \\ &= \sum_{m,n} \varphi_m^{(i)} \varphi_n^{(j)} [D^{(i)}(A) \times D^{(j)}(A)]_{m n \lambda k}. \end{aligned} \quad (3-46)$$

因此，

$$\chi^{(i \times j)}(A) = \sum_{m,n} D_{mm}^{(i)}(A) D_{nn}^{(j)}(A) = \chi^{(i)}(A) \chi^{(j)}(A). \quad (3-47)$$

两组基函 $\varphi_\lambda^{(i)}$ 和 $\varphi_k^{(j)}$ 可构成对称乘积和反对称乘积两种形式，它们所对应的直积表示分别称为对称直积表示和反对称直积表示，记为

$$\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(j)} = (\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(j)})^+ + (\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(j)})^-. \quad (3-48)$$

显然，若 $\varphi_\lambda^{(i)} = \varphi_k^{(j)}$ ，则反对称直积 $(\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(j)})^-$ 恒等于零。

一般来说，直积表示是可约表示，它可约化为不可约表示的直和。

定理 直积表示 $\Gamma^{(i)*} \otimes \Gamma^{(j)}$ 仅当 $i = j$ 时才能包含恒等表示 $\Gamma^{(1)}$ 一次。

【证明】 据可约表示分解为不可约表示的直和的公式， $\Gamma^{(1)}$ 在 $\Gamma^{(i)*} \otimes \Gamma^{(j)}$ 的直和中出现的次数为

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{h} \sum_A \chi^{(1)}(A)^* [\chi^{(i)}(A)^* \chi^{(j)}(A)] \\ &= \frac{1}{h} \sum_A \chi^{(i)}(A)^* \chi^{(j)}(A) = \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (3-49)$$

上式右端的 $\delta_{ij} = 1 (i = j)$ ； $\delta_{ij} = 0 (i \neq j)$ 。这说明，只能包含 $\Gamma^{(1)}$ 一次。

以 C_{3v} 为例，考虑一下直积表示的约化情况。它的特征标乘积如下表：

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
$\Gamma^{(1)}, A_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)}, A_2$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma^{(3)}, E$	2	-1	-1	0	0	0
$\Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(3)}$	4	1	1	0	0	0
$(\Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(3)})^+$	3	0	0	1	1	1
$(\Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(3)})^-$	1	1	1	-1	-1	-1

由上表可见：

$$\Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)} \oplus \Gamma^{(3)}$$

$$(\Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(3)})^+ = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(3)}$$

$$(\Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(3)})^- = \Gamma^{(2)}$$

在以上讨论中，我们用了直积特征标表：

G	维	特 征 标
$\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)}$	l_i^2	$[\chi^{(i)}(A)]^2$
$(\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)})^+$	$\frac{1}{2} l_i (l_i + 1)$	$\frac{1}{2} [\chi^{(i)}(A)^2 + \chi^{(i)}(A^2)]$
$(\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)})^-$	$\frac{1}{2} l_i (l_i - 1)$	$\frac{1}{2} [\chi^{(i)}(A)^2 - \chi^{(i)}(A^2)]$

(九) 直积矩阵元定理

据群的大正交定理(3-22)式，我们有

$$\sum_A D^{(i)}(A)_{mn}^* D^{(j)}(A)_{m'n'} = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

当 $i \neq j$ 时，上式化为正交关系

$$\sum_A D_{m'n}^{(i)}(A) * D_{m'n}^{(i)}(A) = 0. \quad (3-50)$$

设上式中的 $\Gamma^{(i)}(A)$ 为恒等表示, 则

$$\sum_A \Gamma_{m'n}^{(j)}(A) = 0, \quad (3-51)$$

其中 $\Gamma^{(i)}$ 不等于恒等表示.

若 $\varphi_\mu^{(j)}(\mathbf{r})$ 是 $\Gamma^{(j)}$ 基集的一个成员, 则在对称操作下, 我们有

$$\begin{aligned} \int \varphi_\mu^{(j)}(\mathbf{r}) d\tau &= \int P_A \varphi_\mu^{(j)}(\mathbf{r}) d\tau \\ &= \sum_a D_{a\mu}^{(j)}(A) \int \varphi_a^{(j)}(\mathbf{r}) d\tau. \end{aligned} \quad (3-52)$$

上式对群的所有元素 A 作和, 得

$$\sum_A \int \varphi_\mu^{(j)}(\mathbf{r}) d\tau = \sum_a \sum_A D_{a\mu}^{(j)}(A) \int \varphi_a^{(j)}(\mathbf{r}) d\tau. \quad (3-53)$$

据(3-51)式, 上式右端应等于零, 故

$$\sum_A \int \varphi_\mu^{(j)}(\mathbf{r}) d\tau = h \int \varphi_\mu^{(j)}(\mathbf{r}) d\tau = 0,$$

或

$$\int \varphi_\mu^{(j)}(\mathbf{r}) d\tau = 0. \quad (3-54)$$

其中 $\Gamma^{(j)}$ 不能是恒等表示, 这说明, 除开恒等表示外, 所有群的不可约表示的基函对整个空间的积分恒等于零.

我们来考虑矩阵元

$$\begin{aligned} M &= \langle \varphi_a^{(i)} | Q_\beta^{(j)} | \varphi_\gamma^{(k)} \rangle \\ &= \int \varphi_a^{(i)}(\mathbf{r}) * Q_\beta^{(j)}(\mathbf{r}) \varphi_\gamma^{(k)}(\mathbf{r}) d\tau, \end{aligned} \quad (3-55)$$

其中 $\varphi_a^{(i)}$ 、 $Q_\beta^{(j)}$ 、 $\varphi_\gamma^{(k)}$ 分别属于群的不可约表示 $\Gamma^{(i)}$ 、 $\Gamma^{(j)}$ 、 $\Gamma^{(k)}$. 乘积 $\varphi_a^{(i)} * Q_\beta^{(j)} \varphi_\gamma^{(k)}$ 属于直积表示 $\Gamma^{(i)} * \otimes \Gamma^{(j)} \otimes \Gamma^{(k)}$.

设直积表示是不可约的, 于是按(3-54)式, 除非为恒等表

示, (3-55)式右端应为零. 若直积表示是可约的, 即

$$\Gamma^{(i)*} \otimes \Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(k)} = \sum_{\mu} a_{\mu} \Gamma^{(\mu)}. \quad (3-56)$$

于是按上面的结果, 除非 $\Gamma^{(\mu)}$ 为恒等表示, (3-55)式右端也应为零. 这就是说, 除非 $\Gamma^{(i)*} \otimes \Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(k)}$ 包含恒等表示, 积分 (3-55) 应恒等于零. 或者说, 仅当 $\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(k)}$ 包含 $\Gamma^{(i)}$ 时, 才有 $M \neq 0$. 这叫**选择定则定理**.

对于对角矩阵元, $\varphi_a^{(i)} = \varphi_r^{(k)}$. 只有当 $\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)}$ 包含 $\Gamma^{(i)}$ 时, $\langle \varphi_a^{(i)} | Q_{\beta}^{(j)} | \varphi_r^{(k)} \rangle \neq 0$. 因为

$$\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)} = (\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)})^+ + (\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)})^-,$$

当两组基函相同时, $(\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)})^-$ 恒为零. 因此, 对于对角矩阵元, 选择定则定理化为:

$$\langle \varphi_a^{(i)} | Q_{\beta}^{(j)} | \varphi_r^{(i)} \rangle = 0,$$

除非 $(\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)})^+$ 包含 $\Gamma^{(i)}$. 或者说, 除非 $\{[\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(i)}] \otimes \Gamma^{(i)}\}^+$ 包含恒等表示, 对角元将恒等于零.

这条定理对计算物理量的矩阵元时, 很有用处.

(十) Wigner-Eckart定理

设 $\varphi_r^{(\Gamma)}$ 是群的不可约表示 Γ 的基函集, 记为 $|\Gamma_r\rangle$. 群的任何元素 A 作用到 $\varphi_r^{(\Gamma)}$ 上, 得

$$A\varphi_r^{(\Gamma)} = \sum_{r'} D^{(\Gamma)}(A)_{r'r} \varphi_{r'}^{(\Gamma)}. \quad (3-57)$$

若算符 $O_r^{(\Gamma)}$ (常取么正算符) 也有与 $\varphi_r^{(\Gamma)}$ 一样的变换性质, 则

$$AO_r^{(\Gamma)} = \sum_{r'} D^{(\Gamma)}(A)_{r'r} O_{r'}^{(\Gamma)}. \quad (3-58)$$

现在, 我们来更进一步地讨论矩阵元

$$\langle \varphi_{r_1}^{[\Gamma_1]} | O_{r_2}^{[\Gamma_2]} | \varphi_{r_3}^{[\Gamma_3]} \rangle \equiv \int \varphi_{r_1}^{[\Gamma_1]*} O_{r_2}^{[\Gamma_2]} \varphi_{r_3}^{[\Gamma_3]} d\tau$$

的计算公式. 此处的定积分遍及全部位形空间.

乘积函数 $\varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)} \varphi_{\gamma_2}^{(\Gamma_2)}$ 的变换式为

$$A \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)} \varphi_{\gamma_2}^{(\Gamma_2)} = \sum_{\gamma'_1 \gamma'_2} D^{(\Gamma_1 \otimes \Gamma_2)}(A)_{\gamma'_1 \gamma'_2, \gamma_1 \gamma_2} \varphi_{\gamma'_1}^{(\Gamma_1)} \varphi_{\gamma'_2}^{(\Gamma_2)}. \quad (3-59)$$

$D^{(\Gamma_1)} \otimes D^{(\Gamma_2)}$ 一般是可约表示, 对它作一个正变换 U , 可化为不可约表示 $D^{(\Gamma_i)}$ 的直和:

$$U^+ D^{(\Gamma_1 \otimes \Gamma_2)}(A) U = \begin{pmatrix} D^{(\Gamma_1)}(A) & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & D^{(\Gamma_2)}(A) & 0 & \cdots & 0 \\ & & \ddots & & \\ 0 & 0 & & & 0 \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & D^{(\Gamma_k)}(A) \end{pmatrix}. \quad (3-60)$$

设 a_{Γ_3} 是不可约表示 Γ_3 在 (3-60) 式右端对角线上重复出现的次数, 按展开定理, 我们可求得 a_{Γ_3} 个独立的基集, 其第 s 个集为

$$\varphi_{\gamma_3}^{(\Gamma_3)}(s) = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_3 \gamma_3 s \rangle \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)} \varphi_{\gamma_2}^{(\Gamma_2)}. \quad (3-61)$$

其中 s 取 a_{Γ_3} 个值 $1, 2, \cdots, a_{\Gamma_3}$. 数值 $\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_3 \gamma_3 s \rangle$ 是矢量耦合系数, 又称为 Clebsch-Gordan 系数 (CG 系数). CG 系数是么正的, 即

$$\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_3 \gamma_3 s \rangle = \langle \Gamma_3 \gamma_3 s | \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 \rangle^*, \quad (3-62)$$

或写成

$$U = U^+.$$

由于 U 是么正的, 它的行和列必须满足正交条件, 因此

$$\sum_{\gamma_1 \gamma_2} \langle \Gamma_3 \gamma_3 s | \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 \rangle \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma'_3 \gamma'_3 s' \rangle$$

$$= \delta_{\Gamma_3 \Gamma_3'} \delta_{\gamma_3 \gamma_3'} \delta_{ss'} ; \quad (3-63)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\Gamma_3 \gamma_3'} \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_3 \gamma_3 s \rangle \langle \Gamma_3 \gamma_3 s | \Gamma_1 \gamma_1' \Gamma_2 \gamma_2' \rangle \\ = \delta_{\gamma_1 \gamma_1'} \delta_{\gamma_2 \gamma_2'} . \end{aligned} \quad (3-64)$$

由上式，得(3-61)式的逆关系为

$$\varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)} \varphi_{\gamma_2}^{(\Gamma_2)} = \sum_{\Gamma_3 \gamma_3'} \langle \Gamma_3 \gamma_3 s | \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 \rangle \varphi_{\gamma_3}^{(\Gamma_3)}(s) . \quad (3-65)$$

由上式，

$$O_{\gamma_2}^{(\Gamma_2)} \varphi_{\gamma_3}^{(\Gamma_3)} = \sum_{\Gamma_k \gamma_k'} \langle \Gamma_k \gamma_k s | \Gamma_2 \gamma_2 \Gamma_3 \gamma_3 \rangle \varphi_{\gamma_k}^{(\Gamma_k)}(s) , \quad (3-66)$$

因此，

$$\int \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)*} O_{\gamma_2}^{(\Gamma_2)} \varphi_{\gamma_3}^{(\Gamma_3)} d\tau = \sum_{\Gamma_k \gamma_k'} \langle \Gamma_k \gamma_k s | \Gamma_2 \gamma_2 \Gamma_3 \gamma_3 \rangle \int \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)*} \varphi_{\gamma_k}^{(\Gamma_k)} d\tau . \quad (3-67)$$

因为定积分遍及整个位形空间，所以在任何群元素 A 的作用下，

$\int \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)*} \varphi_{\gamma_k}^{(\Gamma_k)}(s) d\tau$ 应为不变量：

$$\begin{aligned} \int \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)*} \varphi_{\gamma_k}^{(\Gamma_k)}(s) d\tau &= \int A \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)*} A \varphi_{\gamma_k}^{(\Gamma_k)}(s) d\tau \\ &= \sum_{\gamma_1' \gamma_k'} D_{\gamma_1' \gamma_1}^{(\Gamma_1)*}(A) D_{\gamma_k' \gamma_k}^{(\Gamma_k)}(A) \int \varphi_{\gamma_1'}^{(\Gamma_1)*} \varphi_{\gamma_k'}^{(\Gamma_k)}(s) d\tau . \end{aligned}$$

上式对 A 求和、除以 h ，并利用群的正交关系，有

$$\int \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)*} \varphi_{\gamma_k}^{(\Gamma_k)}(s) d\tau = \frac{1}{l(\Gamma_1)} \delta_{\Gamma_1 \Gamma_k} \delta_{\gamma_1 \gamma_k} \sum_{\gamma_1'} \int \varphi_{\gamma_1'}^{(\Gamma_1)*} \varphi_{\gamma_1'}^{(\Gamma_1)}(s) d\tau , \quad (3-68)$$

其中, $l(\Gamma_1)$ 是 Γ_1 表示的维数. 把上式代入(3-67)式, 得到

$$\begin{aligned} & \int \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)*} O_{\gamma_2}^{(\Gamma_2)} \varphi_{\gamma_3}^{(\Gamma_3)} d\tau \\ &= \sum_s \langle \Gamma_1 \gamma_1 s | \Gamma_2 \gamma_2 \Gamma_3 \gamma_3 \rangle \frac{1}{l(\Gamma_1)} \sum_{\gamma'_1} \int \varphi_{\gamma'_1}^{(\Gamma_1)*} \varphi_{\gamma'_1}^{(\Gamma_1)}(s) d\tau. \end{aligned} \quad (3-69)$$

又因为(3-66)式的逆关系为

$$\varphi_{\gamma'_1}^{(\Gamma_1)}(s) = \sum_{\gamma'_2 \gamma'_3} \langle \Gamma_2 \gamma'_2 \Gamma_3 \gamma'_3 | \Gamma_1 \gamma'_1 s \rangle O_{\gamma'_2}^{(\Gamma_2)} \varphi_{\gamma'_3}^{(\Gamma_3)}$$

于是有

$$\begin{aligned} & \sum_{\gamma'_1} \int \varphi_{\gamma'_1}^{(\Gamma_1)*} \varphi_{\gamma'_1}^{(\Gamma_1)}(s) d\tau \\ &= \sum_{\gamma'_1 \gamma'_2 \gamma'_3} \langle \Gamma_2 \gamma'_2 \Gamma_3 \gamma'_3 | \Gamma_1 \gamma'_1 s \rangle \int \varphi_{\gamma'_1}^{(\Gamma_1)*} O_{\gamma'_2}^{(\Gamma_2)} \varphi_{\gamma'_3}^{(\Gamma_3)} d\tau. \end{aligned}$$

令

$$\sum_{\gamma'_1} \int \varphi_{\gamma'_1}^{(\Gamma_1)*} \varphi_{\gamma'_1}^{(\Gamma_1)}(s) d\tau = \sqrt{l(\Gamma_1)} \langle \Gamma_1 || O^{(\Gamma_2)} || \Gamma_3 \rangle', \quad (3-70)$$

则(3-69)式化为:

$$\begin{aligned} & \int \varphi_{\gamma_1}^{(\Gamma_1)*} O_{\gamma_2}^{(\Gamma_2)} \varphi_{\gamma_3}^{(\Gamma_3)} d\tau = \\ & \sum_s \frac{\langle \Gamma_1 \gamma_1 s | \Gamma_2 \gamma_2 \Gamma_3 \gamma_3 \rangle}{\sqrt{l(\Gamma_1)}} \langle \Gamma_1 || O^{(\Gamma_2)} || \Gamma_2 \rangle'. \end{aligned} \quad (3-71)$$

上式右端第一个因子只与问题的对称性有关, 属于矩阵元的几何部分; 第二个因子 $\langle \Gamma_1 || O^{(\Gamma_2)} || \Gamma_2 \rangle'$ 既与 Γ_1 、 Γ_2 和 s 有关, 又与 $\varphi^{(\Gamma_1)}$ 、 $O^{(\Gamma_2)}$ 、 $\varphi^{(\Gamma_3)}$ 有关, 属于矩阵元的物理部分, 应视具体问

题作具体计算。

(3-71)式称为 Wigner-Echart 定理, 在具体推导物理量的矩阵元公式时, 它非常重要。

(十一) 投影算符

设 $\varphi_k^{(j)}$ 是群的第 j 个不可约表示的基, 那末在群的对称元作用下, 应有

$$P_A \varphi_k^{(j)} = \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}^{(j)} D_{\lambda k}^{(j)}(A).$$

上式两端乘以 $D_{\lambda' k'}^{(j)}(A)^*$, 并对元素 A 求和, 则得

$$\begin{aligned} \sum_A D_{\lambda' k'}^{(j)}(A)^* P_A \varphi_k^{(j)} &= \sum_A \sum_{\lambda=1}^{l_j} \varphi_{\lambda}^{(j)} D_{\lambda' k'}^{(j)}(A)^* D_{\lambda k}^{(j)}(A) \\ &= \frac{h}{l_j} \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}^{(j)} \delta_{j j'} \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{k k'} \\ &= \frac{h}{l_j} \varphi_{\lambda}^{(j)} \delta_{j j'} \delta_{k k'}. \end{aligned} \quad (3-72)$$

the great orthogonality theorem

(以上推导用了群的正交定理。)

定义一算符

$$\rho_{\lambda k}^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_A D_{\lambda k}^{(j)}(A)^* P_A, \quad (3-73)$$

由(3-72)式知:

$$\rho_{\lambda k}^{(j)} \varphi_m^{(j)} = \varphi_{\lambda}^{(j)} \delta_{ij} \delta_{mk}, \quad (3-74)$$

当 $i = j, m = k$ 时, 上式化为

$$\rho_{\lambda k}^{(j)} \varphi_k^{(j)} = \varphi_{\lambda}^{(j)}. \quad (3-75)$$

由此可见, 给定一不可约表示的基函数集合中的一个成员 $\varphi_k^{(j)}$, 可用算符 $\rho_{\lambda k}^{(j)}$ 产生其它成员基的集。

当 $\lambda = k$ 时, (3-74)式化为

$$\rho_{kk}^{(j)} \varphi_m^{(i)} = \varphi_k^{(i)} \delta_{ij} \delta_{mk}, \quad (3-76)$$

或写成

$$\rho_{kk}^{(j)} \varphi_k^{(j)} = \varphi_k^{(j)}, \quad (3-77)$$

$$\rho_{kk}^{(j)} \varphi_m^{(i)} = 0, \quad i \neq j, m \neq k. \quad (3-78)$$

由(3-77)式可见, $\varphi_k^{(j)}$ 是 $\rho_{kk}^{(j)}$ 的一个本征函数, 其本征值为 1.

又

$$(\rho_{kk}^{(j)})^2 \varphi_k^{(j)} = \rho_{kk}^{(j)} \varphi_k^{(j)} = \varphi_k^{(j)}, \quad (3-79)$$

所以

$$(\rho_{kk}^{(j)})^2 = \rho_{kk}^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_A D_{kk}^{(j)}(A)^* P_A. \quad (3-80)$$

$\rho_{kk}^{(j)}$ 称为投影算符.

(3-80)式对 k 求和, 得

$$\sum_k \rho_{kk}^{(j)} \equiv \rho^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_A \sum_k D_{kk}^{(j)}(A)^* P_A.$$

据特征标的定义, 上式化为

$$\rho^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_A \chi^{(j)}(A)^* P_A, \quad (3-81)$$

$\rho^{(j)}$ 也称为投影算符.

$\rho^{(j)}$ 对 j 求和, 得

$$\sum_j \rho^{(j)} \varphi_m^{(i)} = \sum_{ik} \rho_{kk}^{(j)} \varphi_m^{(i)} = \sum_{ik} \varphi_k^{(i)} \delta_{ij} \delta_{mk}.$$

此外, 我们有

$$\sum_{ik} \varphi_k^{(i)} \delta_{ij} \delta_{mk} = \varphi_m^{(i)}.$$

于是, 由上两式得到

$$\sum_j \rho^{(j)} = P_E. \quad (3-82)$$

P_E 为恒等操作。

例如，对 D_2 群，由特征标表可见：

$$\begin{aligned} \sum_i \rho^{(i)} &= \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \rho^{(3)} \\ &= \frac{l_1}{h} \sum_A \chi^{(1)}(A) P_A + \frac{l_2}{h} \sum_A \chi^{(2)}(A) P_A + \frac{l_3}{h} \sum_A \chi^{(3)}(A) P_A \\ &= \frac{1}{6} [P_E + P_A + P_B + P_C + P_D + P_F] + \\ &\quad + \frac{1}{6} [P_E - P_A - P_B - P_C + P_D + P_F] + \\ &\quad + \frac{2}{6} [2P_E - P_D - P_F] = P_E. \end{aligned}$$

现在我们来讨论 $\rho_{kk}^{(j)}$ 对任意函数的作用。设(3-77)式中，代 $\varphi_m^{(j)}$ 为一个任意函数，并设

$$\rho_{kk}^{(j)} \varphi = \varphi_k^{(j)},$$

则

$$\sum_{j,k} \rho_{kk}^{(j)} \varphi = \sum_i \rho^{(i)} \varphi = P_E \varphi = \varphi,$$

因此

$$\varphi = \sum_{j,k} \varphi_k^{(j)}. \quad (3-83)$$

这说明，任一函数可表为群的不可约表示的基之和。

作为使用投影算符的例子，让我们考虑 C_2 群。坐标变换为

$$\mathbf{r}' = E\mathbf{r} = \mathbf{r}, \mathbf{r}' = I\mathbf{r} = -\mathbf{r}.$$

因此

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$D(I) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

C_i 的特征标表为

C_i	E	I
$\Gamma^{(1)}$	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	-1

对于一任意函数 $f(\mathbf{r})$, 我们有

$$P_E f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}),$$

$$P_I f(\mathbf{r}) = f(I^{-1}\mathbf{r}) = f(I\mathbf{r}) = f(-\mathbf{r}).$$

现在用 $\rho^{(i)}$, 从 $f(\mathbf{r})$ 投影出不可约表示 $\Gamma^{(1)}$ 和 $\Gamma^{(2)}$ 的基函数 $f^{(1)}(\mathbf{r})$ 和 $f^{(2)}(\mathbf{r})$:

$$f^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho^{(1)} f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [P_E + P_I] f(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{2} [f(\mathbf{r}) + f(-\mathbf{r})];$$

$$f^{(2)}(\mathbf{r}) = \rho^{(2)} f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [P_E - P_I] f(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{2} [f(\mathbf{r}) - f(-\mathbf{r})].$$

注意: 由投影算符产生的函数, 一般不是归一化的, 应该再进一步归一化。

§3 连续旋转群和双值群

三维空间的一个任意旋转, 可以用尤拉角 (α, β, γ) 表示。尤拉角的定义见一般理论力学书或量子力学书。在任意旋转变换下, 函数 ψ 的变换为:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) \Psi = e^{-\frac{i\alpha \hat{J}_z}{\hbar}} e^{-\frac{i\beta \hat{J}_y}{\hbar}} e^{-i\gamma \hat{J}_z} \Psi, \quad (3-84)$$

其中 \hat{J}_x 、 \hat{J}_y 、 \hat{J}_z 为角动量算符。

\hat{J}^2 和 \hat{J}_z 有共同本征函数 $|Njm\rangle$ ：

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |Njm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |Njm\rangle; \\ \hat{J}_z |Njm\rangle = \hbar m |Njm\rangle, \end{cases} \quad (3-85)$$

其中 N 为与角动量无关的量子数。

对升、降算符 \hat{J}_+ 、 \hat{J}_- ，还有以下关系：

$$\begin{cases} \hat{J}_+ |Njm\rangle = \hbar [(j+m+1)(j-m)]^{\frac{1}{2}} |Njm+1\rangle; \\ \hat{J}_- |Njm\rangle = \hbar [(j-m+1)(j+m)]^{\frac{1}{2}} |Njm-1\rangle. \end{cases} \quad (3-86)$$

在(3-84)式中，代 Ψ 为 $|Njm\rangle$ ，并应用(3-85)式，得到：

$$\begin{aligned} R(\alpha, \beta, \gamma) |Njm\rangle &= e^{-\frac{i\gamma}{\hbar} m \hbar} e^{-\frac{i\alpha}{\hbar} \hat{J}_z} e^{-\frac{i\beta}{\hbar} \hat{J}_y} |Njm\rangle \\ &= e^{-i\gamma m} e^{-\frac{i\alpha}{\hbar} \hat{J}_z} \sum_{N'j'm'} |N'j'm'\rangle \langle N'j'm' | e^{-\frac{i\beta}{\hbar} \hat{J}_y} |Njm\rangle. \end{aligned}$$

由于 $e^{-\frac{i\beta}{\hbar} \hat{J}_y}$ 作用到 $|Njm\rangle$ ，产生具有不同 m 值的态，但不改变量子数 N 、 j ，因此，欲使上式不等于零，必须 $N' = N$ ， $j' = j$ 。于是

$$R(\alpha, \beta, \gamma) |Njm\rangle$$

$$\begin{aligned} &= e^{-i\gamma m} \sum_{m'=-j}^j e^{-\frac{i\alpha}{\hbar} \hat{J}_z} |Njm'\rangle \langle Njm' | e^{-\frac{i\beta}{\hbar} \hat{J}_y} |Njm\rangle \\ &= e^{-i\gamma m} \sum_{m'=-j}^j |Njm'\rangle e^{-iam'} \langle Njm' | e^{-\frac{i\beta}{\hbar} \hat{J}_y} |Njm\rangle. \end{aligned}$$

令

$$R(\alpha, \beta, \gamma) |Njm\rangle = \sum_{m'=-j}^j D^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma)_{m', m} |Njm'\rangle \quad (3-87)$$

则

$$D^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma)_{m' m} = e^{-i(\gamma m + \alpha m')} \langle N j m' | e^{-\frac{i\beta}{\hbar} \hat{J}_y} | N j m \rangle. \quad (3-88)$$

这说明：(2j+1)个函数(N、j一定)构成 R_3 群的(2j+1)维表示 $D^{(j)}$ 的基函数集，其表示矩阵由(3-88)式表示。因此，求表示矩阵

归结为计算矩阵元 $\langle N j m' | e^{-\frac{i\beta}{\hbar} \hat{J}_y} | N j m \rangle$ 。H. Weyl 已证明，不管 j 是整数还是半整数，这一结果都是成立的， $D^{(j)}$ ($j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$) 都是不可约表示。

由(3-88)式可见，对于绕 z 轴旋转 α 角变换 ($\beta = 0, \gamma = 0$)，我们有

$$\begin{aligned} D^{(j)}(\alpha, 0, 0)_{m' m} &= e^{-i\alpha m'} \langle N j m' | N j m \rangle \\ &= e^{-i\alpha m'} \delta_{m' m}. \end{aligned} \quad (3-89)$$

因此，特征标为

$$\begin{aligned} \chi^{(j)}(\alpha) &= \sum_{m=-j}^j D^{(j)}(\alpha, 0, 0)_{mm} = \sum_{m=-j}^j e^{-i\alpha m} \\ &= \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin(\alpha/2)}. \end{aligned} \quad (3-90)$$

对于三维空间的连续群 R_3 ，不管转轴是什么，所有的旋转 α ，都属于相同的类。因此上式对绕任意轴的旋转 α 都成立。从(3-87)和(3-89)式可见：

$$R(\alpha, 0, 0) | N j m \rangle = e^{-i\alpha m} | N j m \rangle. \quad (3-91)$$

特别是，对绕 z 轴旋转 2π 角，我们有

$$R(2\pi, 0, 0) | N j m \rangle = e^{-i2\pi m} | N j m \rangle. \quad (3-92)$$

若 j 为整数，则由(3-92)式得：

$$R(2\pi, 0, 0) |Njm\rangle = |Njm\rangle.$$

若 j 为半奇整数, 则 m 也为半奇整数, 故由(3-92)式得:

$$R(2\pi, 0, 0) |Njm\rangle = -|Njm\rangle;$$

$$R(4\pi, 0, 0) |Njm\rangle = |Njm\rangle.$$

旋转 2π 不是恒等元, 而旋转 4π 才是恒等元的连续群, 称为双值群 R' . 同样, 旋转 2π 不是恒等元, 而旋转 4π 才是恒等元的点群, 称为双值点群 G' . 此时, 应定义两个对称元:

$$E = \text{旋转 } 2n\pi (n = 0, 2, 4, \dots);$$

$$\bar{E} = \text{旋转 } 2n\pi (n = 1, 3, 5, \dots).$$

一个群 G 的双值群 G' 的元素, 应为所有 G 的元素加上它们与 \bar{E} 的乘积所得的那些元素. 例如: 对 D_3 群, 群元为 E, A, B, C, D, F , 故 D'_3 的元素为 $E, \bar{E}, A, \bar{A}, B, \bar{B}, C, \bar{C}, D, \bar{D}, F, \bar{F}$, 其中 $\bar{A} = \bar{E}A = A\bar{E}$, $\bar{B} = \bar{E}B = B\bar{E}$, \dots 等等.

某些双值群的特征标表如附表.

附表 一些点群的特征标表

说明:

(1) 在很多文献中, 都采用了 Schoenflies 符号, 下面给出他对对称变换的记法:

E —— 全同变换, 对双值群, 它表示旋转 $2n\pi (n = 0, 2, 4, \dots)$.

\bar{E} —— 表示旋转 $2n\pi (n = 1, 3, 5, \dots)$.

C_n —— 表示绕轴旋转 $2\pi/n$.

I —— 空间反演.

IC_2 —— 等于镜像映射, 记为 σ . 镜面垂直于对称主轴时, 记为 σ_h ; 镜面包含对称主轴时, 记为 σ_v ; 镜面包含对称主轴, 又平分两根垂直于主轴的二次轴所成夹角时, 记为 σ_d .

$IC_n = S_n$ —— 表示旋转 $2\pi/n$ 后再进行一次反演, 称为像转.

(2) 关于不可约表示的记法, Mulliken 规定为: A, B 代表一维不可约表示; E, T, U, V, W 分别代表二、三、四、五、六维不可约表示. 双值群表示无统一记法, 用 A', B' ,

E' 等代表。反演取正值的表示用脚标 g 注明，取负值的用脚标 u 注明，例如 A_g 、 A_u ，等等。对于绕主轴 C_n 转 $2\pi/n$ 是对称的一维表示 [对称意味着 $\chi(C_n) = 1$]，用 A 标记；反对称者 [$\chi(C_n) = -1$]，用 B 标记。下标 1 和 2 通常附加到 A 、 B 上，用来分别标记它们对于垂直于主轴的 C_2 轴是对称的，还是反对称的；如果没有这种 C_2 轴时，标记对于垂直对称面是对称的，还是反对称的，一撇和两撇附加在所有字母上，用来分别指出它们对 σ_h 是对称的，还是反对称的。

(3) 任意一组坐标的代数函数都可用作群表示的基。为了用它们作为基，应把它们看作一个矢量的分量。然后确定使矢量如何变换的每个对称操作所对应的矩阵，所得矩阵构成群的一个表示。前面的讨论中，基选为 x 、 y 、 z ；但也可选它们的二重乘积，如 xy 、 xz 、 yz 、 z^2 、 $x^2 - y^2$ 等等作为基。这些也列在点群特征标表中。

C_1	E
A	1

C_2	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy,$
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	I		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2 xy, xz, yz
A_u	1	-1	x, y, z	

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{cases} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{cases}$			$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, xz)$

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{cases} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{cases}$				$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$e = \exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\begin{cases} 1 & e & -e^* & -1 & -e & e^* \\ 1 & e^* & -e & -1 & -e^* & e \end{cases}$						(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{cases} 1 & -e^* & -e & 1 & -e^* & -e \\ 1 & -e & -e^* & 1 & -e & -e^* \end{cases}$							$(x^2 - y^2, xy)$

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$			
A	1	1	1			$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z		
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$		$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	$\begin{cases} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{cases}$			(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$			
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{cases} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{cases}$			(R_x, R_y)	(xz, yz)			

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	I	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	$\begin{cases} 1 & i & -1 & -i & 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -i & -1 & i \end{cases}$			(R_x, R_y)	(xz, yz)					
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\begin{cases} 1 & i & -1 & -i & -1 & -i & 1 & i \\ 1 & -i & -1 & i & -1 & i & 1 & -i \end{cases}$				(x, y)					

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_6^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_6	$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z $x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \epsilon \quad -\epsilon^* \quad -1 \quad -\epsilon \quad \epsilon^* \quad 1 \quad \epsilon \quad -\epsilon^* \quad -1 \quad -\epsilon \quad \epsilon^* \\ 1 \quad \epsilon^* \quad -\epsilon \quad -1 \quad -\epsilon^* \quad \epsilon \quad 1 \quad \epsilon^* \quad -\epsilon \quad -1 \quad -\epsilon^* \quad \epsilon \end{array} \right\}$											(R_x, R_y) (xz, yz)	
E_{2g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad -\epsilon^* \quad -\epsilon \quad 1 \quad -\epsilon^* \quad -\epsilon \quad 1 \quad -\epsilon^* \quad -\epsilon \quad 1 \quad -\epsilon^* \quad -\epsilon \\ 1 \quad -\epsilon \quad -\epsilon^* \quad 1 \quad -\epsilon \quad -\epsilon^* \quad 1 \quad -\epsilon \quad -\epsilon^* \quad 1 \quad -\epsilon \quad -\epsilon^* \end{array} \right\}$											$(x^2 - y^2, xy)$	
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
E_{1u}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \epsilon \quad -\epsilon^* \quad -1 \quad -\epsilon \quad \epsilon^* \quad -1 \quad -\epsilon \quad \epsilon^* \quad 1 \quad \epsilon \quad -\epsilon^* \\ 1 \quad \epsilon^* \quad -\epsilon \quad -1 \quad -\epsilon^* \quad \epsilon \quad -1 \quad -\epsilon^* \quad \epsilon \quad 1 \quad \epsilon^* \quad -\epsilon \end{array} \right\}$											(x, y)	
E_{2u}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad -\epsilon^* \quad -\epsilon \quad 1 \quad -\epsilon^* \quad -\epsilon \quad -1 \quad \epsilon^* \quad \epsilon \quad -1 \quad \epsilon^* \quad \epsilon \\ 1 \quad -\epsilon \quad -\epsilon^* \quad 1 \quad -\epsilon \quad -\epsilon^* \quad -1 \quad \epsilon \quad \epsilon^* \quad -1 \quad \epsilon \quad \epsilon^* \end{array} \right\}$												

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

D_{3h}	E	$2C_2$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_6$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		(xz, yz)
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3			
A	1	1	1	1	R_z		$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	z		$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y), (R_x, R_y)$		(xz, yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* & 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon & 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$						(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* & -1 & -\epsilon & -\epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon & -1 & -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$						(x, y)	

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
E	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ \varepsilon \ \varepsilon^* \ 1 \\ 1 \ \varepsilon^* \ \varepsilon \ 1 \end{array} \right\}$					$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
T	3	0	0	-1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_d$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
E_g	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ \varepsilon \ \varepsilon^* \ 1 \ 1 \ \varepsilon \ \varepsilon^* \ 1 \\ 1 \ \varepsilon^* \ \varepsilon \ 1 \ 1 \ \varepsilon^* \ \varepsilon \ 1 \end{array} \right\}$									$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_g	3	0	0	-1	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	(xy, yz, xz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_u	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ \varepsilon \ \varepsilon^* \ 1 \ -1 \ -\varepsilon \ -\varepsilon^* \ -1 \\ 1 \ \varepsilon^* \ \varepsilon \ 1 \ -1 \ -\varepsilon^* \ -\varepsilon \ -1 \end{array} \right\}$									
T_u	3	0	0	-1	-3	0	0	1	(x, y, z)	

O	E	8C ₂	3C ₂	6C ₄	6C' ₂		
A ₁	1	1	1	1	1		x ² + y ² + z ²
A ₂	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		(2z ² - x ² - y ² , x ² - y ²)
T ₁	3	0	-1	1	-1	(x, y, z) (R _x , R _y , R _z)	
T ₂	3	0	-1	-1	1		(xy, xz, yz)

O _h	E	8C ₃	6C' ₂	6C ₄	3C ₂ (=C ₂ ²)	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d		
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² + z ²
A _{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E _g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(2z ² - x ² - y ² , x ² - y ²)
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R _x , R _y , R _z)
T _{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E _u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T _{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

C_{\dots}	E	$2C_{\varphi}$...	σ_{ν}		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	...	1	z	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	...	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\varphi$...	0	$(x, y);$ (R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\varphi$...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\varphi$...	0		
...		

D_{\dots}	E	$2C_{\varphi}$...	σ_{ν}	i	$2S_{\varphi}$...	C_2	
Σ_0^+	1	1	...	1	1	1	...	1	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_0^-	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_z
Π_0	2	$2\cos\varphi$...	0	2	$-2\cos\varphi$...	0	(R_x, R_y)
Δ_0	2	$2\cos 2\varphi$...	0	2	$2\cos 2\varphi$...	0	(xz, yz)
...	
Σ_0^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z
Σ_0^-	1	1	...	-1	-1	-1	...	1	
Π_0	2	$2\cos\varphi$...	0	-2	$2\cos\varphi$...	0	(x, y)
Δ_0	2	$2\cos 2\varphi$...	0	-2	$-2\cos 2\varphi$...	0	
...	

T'_2		E	\bar{E}	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$\frac{3C_2}{3\bar{C}_2}$	$6S_4$	$6\bar{S}_4$	$\frac{6\sigma_4}{6\bar{\sigma}_4}$
O'		E	\bar{E}	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$\frac{3C_2}{3\bar{C}_2}$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$	$\frac{6C'_2}{6\bar{C}'_2}$
$\Gamma^{(1)},$	A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)},$	A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma^{(3)},$	E	2	2	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma^{(4)},$	F_1, T_1	3	3	0	0	-1	1	1	-1
$\Gamma^{(5)},$	F_2, T_2	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
$\Gamma^{(6)},$	$E_1, E_{1/2}, E'$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\Gamma^{(7)},$	$E_2, E_{3/2}, E''$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma^{(8)},$	$G, G_{3/2}, U'$	4	-4	-1	1	0	0	0	0
C'_3		E	\bar{E}	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3\sigma_3$	$3\bar{\sigma}_3$		
D'_2		E	\bar{E}	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3C_2$	$3\bar{C}_2$		
$\Gamma^{(1)},$	A_1	1	1	1	1	1	1	1	
$\Gamma^{(2)},$	A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	
$\Gamma^{(3)},$	E	2	2	-1	-1	0	0	0	
$\Gamma^{(4)},$	$E_{1/2}$	2	-2	1	-1	0	0	0	
$\Gamma^{(5)}$		1	-1	-1	1	i	$-i$		
$\Gamma^{(6)}$		1	-1	-1	1	$-i$	i		
	$E_{3/2}$	2	-2	-2	2	0	0		

D_4	E	\bar{E}	$2C_4$	$2\bar{C}_4$	$\frac{C_2}{\bar{C}_2}$	$\frac{2C'_2}{2\bar{C}'_2}$	$\frac{2C''_2}{2\bar{C}''_2}$
C_{4v}	E	\bar{E}	$2C_4$	$2\bar{C}_4$	$\frac{C_2}{\bar{C}_2}$	$\frac{2\sigma_v}{2\bar{\sigma}_v}$	$\frac{2\sigma_d}{2\bar{\sigma}_d}$
D_{2d}	E	\bar{E}	$2S_4$	$2\bar{S}_4$	$\frac{C_2}{\bar{C}_2}$	$\frac{2C'_2}{2\bar{C}'_2}$	$\frac{2\sigma_d}{2\bar{\sigma}_d}$
$\Gamma^{(1)}, A_1$	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)}, A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma^{(3)}, B_1$	1	1	-1	-1	1	1	-1
$\Gamma^{(4)}, B_2$	1	1	-1	-1	1	-1	1
$\Gamma^{(5)}, E$	2	2	0	0	-2	0	0
$\Gamma^{(6)}, E'$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
$\Gamma^{(7)}, E''$	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

第三章 参考文献

1. H. Bethe, *Ann. Phys.* **3**, 135 (1929).
2. G.F. Koster, J.O. Dimock, R.G. Wheeler, and H. Statz, *The Properties of the Thirty-two Point Groups*, M.I.T. Press, Cambridge, Mass, 1963.
3. M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, London, 1964.
4. E. Wigner and J. Von Neumann, *Z. Phys.* **49**, 73 (1928).
5. R.S. Mulliken *Phys. Rev.* **45**, 87 (1933).
6. V. Heine, *Group Theory in Quantum Mechanics*, Pergamon Press, 1960.
7. M. Hamermesh, *Group Theory and Its Application to Physical Problems*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1962.
8. Mitchel Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Acad. Press, New York San Francisco London, 1978.

配位场理论

§1 基本假设

(一) 晶体场近似

当讨论过渡金属络离子、稀土络离子和镧族络离子的光学和磁学性质时，可以把这些络离子考虑为两部分：基本部分是中心金属离子，其未填满壳层的价电子作为量子体系处理；非基本部分是金属离子的近邻体（配位体），作为经典电荷体系处理，它们产生静电场，作用在金属离子的价电子上。这样，体系的哈密顿算符为：

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 \text{ (自由离子)} + V_{CF} \text{ (晶场位能)}, \quad (4-1)$$

其能量本征方程为：

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 + V_{CF})\Psi = E\Psi. \quad (4-2)$$

V_{CF} 是配位体在中心金属离子的价电子处所产生的静电位能，是单电子算符之和，称为晶场位能算符。由于配位体的排列有一定的立体对称性（点群对称性），所以，晶场位能 V_{CF} 对所有群的对称操作元，应该是不变量，即

$$AV_{CF}A^{-1} = V_{CF}, \quad A \in G. \quad (4-3)$$

(二) 配位场近似

这一近似是对晶场近似的修正。它假设：配位体除作为电荷体系产生晶场势外，它们还是一个量子体系。因此，在作微扰计算时，金属离子的“价电子”轨道应该是 $LCMO-MO$ 轨道，即

$$|\phi\rangle = N(|\phi\rangle_M + \lambda|\phi\rangle_L), \quad (4-4)$$

其中， $|\phi\rangle_M$ 为纯金属离子的价电子轨道； $|\phi\rangle_L$ 为配位体的成键轨道； N 为归一化常数； λ 为混合系数（或共价系数）。

这种近似方法是晶场近似与分子轨道近似的混合，不是一种彻底的分子轨道理论。这是目前流行的有效理论，可以有定量结果。

(三) 分子轨道近似

这种近似把中心金属离子和配体同样看作量子体系，按量子力学的多体问题处理，所用轨道为 *LCAO-MO* 轨道。

这是一种从头计算法 (*ab initio*)，目前还未获得定量的成果。

应该指出，目前流行的配位场理论实质上主要是指晶场理论，而非真正的配位场理论。各种专著都主要是讲晶场理论，本书也不例外，主要是讲晶场理论，真正的配位场理论只略微涉及。

§2 晶场位能的计算公式

设配体的电荷分布密度为 $\rho(\mathbf{R})$ ，在金属离子的价电子处的位能则为：

$$V(\mathbf{r}) = - \int \frac{e\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} d\tau, \quad (4-5)$$

其中， \mathbf{r} 为电子的位置矢； \mathbf{R} 为配体电荷分布的一个普遍点的位置矢。体积分是对 (R, θ, ϕ) 进行的（参看图4-1）。

$|\mathbf{R}-\mathbf{r}|^{-1}$ 可展开为：

$$\frac{1}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{R^{k+1}} P_k(\cos\omega)$$

$$= \begin{cases} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{R^{k+1}} P_k(\cos \omega), & r \leq R; \\ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{R^k}{r^{k+1}} P_k(\cos \omega), & r \geq R. \end{cases}$$

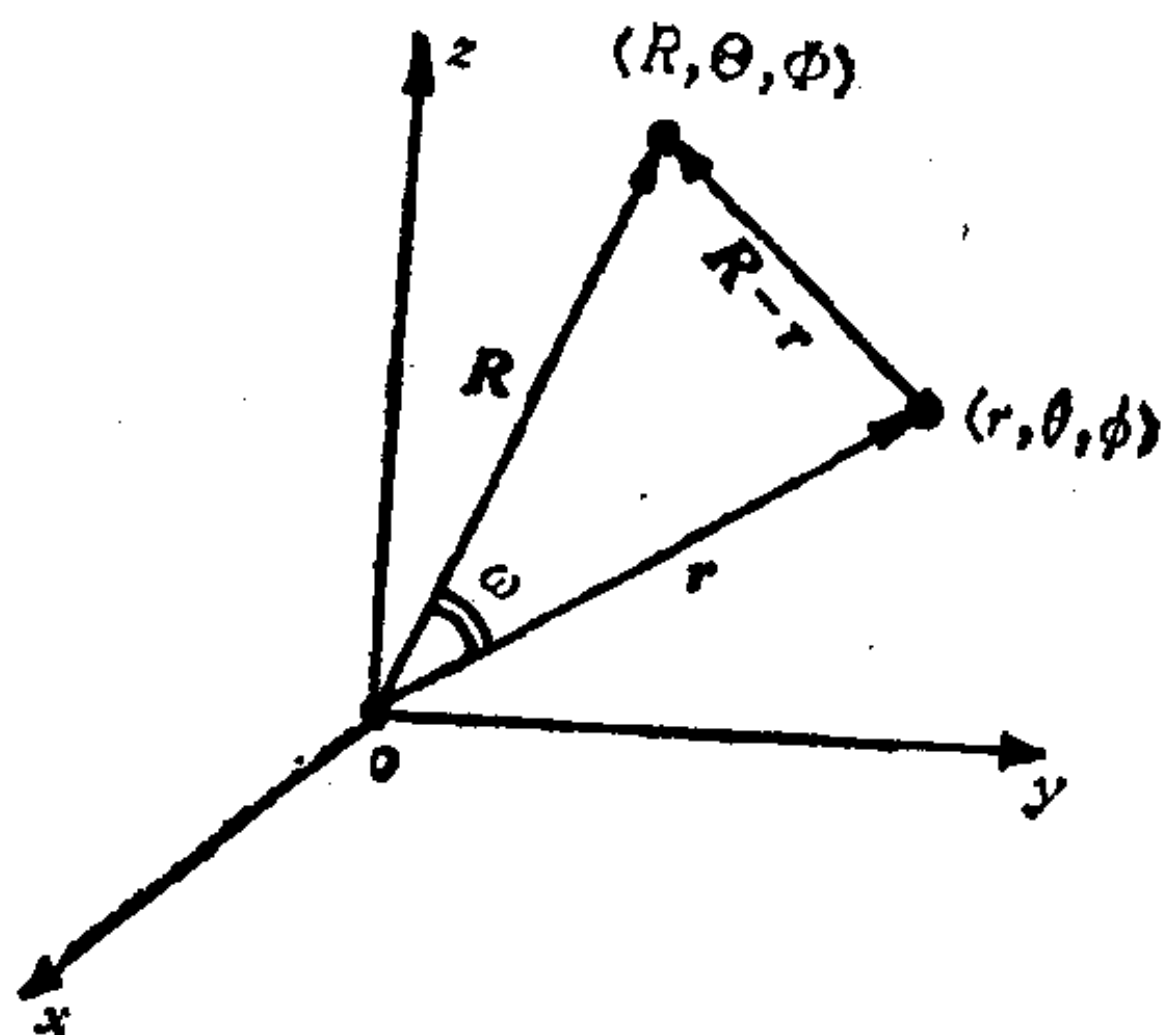


图4-1 配体和价电子位置坐标

勒让特多项式 $P_k(\cos \omega)$ 可展为球谐函数:

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}^*(\Theta, \Phi) Y_{km}(\theta, \varphi), \quad (4-6)$$

或用实球谐函数表为:

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_a \sum_b Z_{ka}^{(b)}(\Theta, \Phi) Z_{ka}^{(b)}(\theta, \varphi), \quad (4-7)$$

其中,

$$Z_{ka}^{(b)} = Z_{ka}^c, Z_{ka}^s, Z_{k0}.$$

因此, 单电子位能为:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{a, b} r^k \gamma_{ka}^{(b)} Z_{ka}^{(b)}(\theta, \varphi), \quad r \leq R, \quad (4-8)$$

其中,

$$\gamma_{ka}^{(b)} = -\frac{4\pi e}{2k+1} \int \frac{\rho(\mathbf{R}) Z_{ka}^{(b)}(\Theta, \Phi)}{R^{k+1}} d\tau, \quad r \leq R, \quad (4-9)$$

以及

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{a, b} \frac{1}{r^{k+1}} \gamma_{ka}^{(b)} Z_{ka}^{(b)}(\theta, \varphi), \quad r \geq R, \quad (4-10)$$

其中,

$$\gamma_{ka}^{(b)} = -\frac{4\pi e}{2k+1} \int R^k \rho(\mathbf{R}) Z_{ka}^{(b)}(\Theta, \Phi) d\tau, \quad r \geq R. \quad (4-11)$$

在 Van Vleck 晶场近似中, 略去了远离体的影响和配体的量子力学效应, 带来的误差难以估计, 所以这种晶场位能只是一种等效位能, 是近似式. 这一点请特别注意.

如果“价电子”有 N 个, 则总位能为

$$V = \sum_{i=1}^N V_i(r_i, \theta_i, \varphi_i). \quad (4-12)$$

其中 $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ 为第 i 个“价电子”的球极坐标.

在计算晶场微扰能时, 常常遇到以下类型的积分:

$$\langle \varphi_a | V | \varphi_b \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \gamma_{km} \langle R_a(r) | r^k | R_b(r) \rangle \cdot \langle Y_{l_a m_a} | Y_{km} | Y_{l_b m_b} \rangle. \quad (4-13)$$

我们知道, 球谐函数 Y_{lm} 是 R_3 群的不可约表示 $D^{(l)}$ 的基函, 据直积表示的约化公式, 应该有

$$D^{(l_a \times l_b)} = D^{(l_a + l_b)} + D^{(l_a + l_b - 1)} + \dots + D^{(|l_a - l_b|)}. \quad (4-14)$$

所以, 欲(4-13)式不为零, 要求

$$k = l_a + l_b, l_a + l_b - 1, \dots, |l_a - l_b|. \quad (4-15)$$

对于 d^N 电子组态, $l_a = 2, l_b = 2$, 故对积分有贡献的 Y_{km} , 只能有 $k = 4, 3, 2, 1, 0$. 同样, 对 f^N 电子组态, $l_a = 3, l_b = 3$, 故对积分有贡献的 Y_{km} , 只有 $k = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$. 由此可见, 对 d^N 电子组态, 晶场位能只需展开到 $k_{\max} = 4$ 的项; 对 f^N 电子组态, 则需展开到 $k_{\max} = 6$ 的项. 但是, 如果考虑原子轨道杂化, 展开式可能要展开到 $k > 4$ 或 $k > 6$ 的项.

§3 点群对称性对晶场位能的限制

如果晶场位能具有点群对称性，那末它的展开系数 γ_{km} 不再是完全独立的，彼此间可能出现联系。作为例子，我们讨论一下 O 群位能和 D_{2h} 群位能的形式。

(一) O 群对称位能的形式

对 d^N 组态来说，晶场位能只需展开到 $k=4$ 的项，所以

$$V(r, \theta, \varphi) = \gamma_{00} Z_{00} + \sum_{a, b} \gamma_{2a}^{(b)} r^2 Z_{2a}^{(b)}(\theta, \varphi) + \sum_{a, b} \gamma_{4a}^{(b)} r^4 Z_{4a}^{(b)}, \quad r \leq R; \quad (4-16)$$

或

$$V(r, \theta, \varphi) = \gamma_{00} Y_{00} + \sum_{m=-2}^2 \gamma_{2m} r^2 Y_{2m}(\theta, \varphi) + \sum_{m=-4}^4 \gamma_{4m} r^4 Y_{4m}(\theta, \varphi), \quad r \leq R. \quad (4-17)$$

其中展开系数 γ_{km} 可由 $\gamma_{km}^{(b)}$ 导出，其一般式为

$$\gamma_{km} = -\frac{4\pi e}{2k+1} \int \frac{Y_{km}^*(\theta, \varphi) \rho(R) dr}{R^{k+1}}, \quad r \leq R. \quad (4-18)$$

C_4 对称操作为

$$r' = r \quad \theta' = \theta, \quad \varphi' = \varphi + \frac{\pi}{2}, \quad (4-19)$$

故

$$\begin{aligned} C_4 Y_{km}(\theta, \varphi) &= C_4 \Theta_{km}(\theta) \Phi_{km}(\varphi) \\ &= \Theta_{km} e^{im\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right)} \\ &= e^{-im\pi/2} Y_{km}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (4-20)$$

因而

$$C_4 V(r, \theta, \varphi) = \gamma_{00} e^{-i0\pi/2} Y_{00} + \sum_{m=-2}^2 r^2 \gamma_{2m} e^{-im\pi/2} Y_{2m} \\ + \sum_{m=-4}^4 r^4 \gamma_{4m} e^{-im\pi/2} Y_{4m}. \quad (4-21)$$

在对称操作下, V 必须是不变量, 故应有

$$C_4 V = V. \quad (4-22)$$

因此, 由(4-21)和(4-22)式得:

$$-im\pi/2 = i2n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots;$$

即

$$m = -4n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots. \quad (4-23)$$

因为 $|m| \leq k$, 故

$$m = 0, \pm 4. \quad (4-24)$$

这样, V 的形式为:

$$V(r, \theta, \varphi) = \gamma_{00} Y_{00} + \gamma_{20} r^2 Y_{20}(\theta, \varphi) \\ + \gamma_{4-4} r^4 Y_{4-4}(\theta, \varphi) + \gamma_{40} r^4 Y_{40}(\theta, \varphi) \\ + \gamma_{44} r^4 Y_{44}(\theta, \varphi). \quad (4-25)$$

σ_{xz} 对称操作为:

$$x' = x, \quad y' = -y, \quad z' = z. \quad (4-26)$$

故

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{xz} Y_{00} &= Y_{00}; \\ \sigma_{xz} Y_{20} &= \sigma_{xz} \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} = Y_{20}; \\ \sigma_{xz} Y_{40} &= \sigma_{xz} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{64}} (35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4)/r^4 = Y_{40}; \\ \sigma_{xz} Y_{44} &= \sigma_{xz} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} (x+iy)^4/r^4 \\ &= \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} (x-iy)^4/r^4 = Y_{4-4}; \\ \sigma_{xz} Y_{4-4} &= Y_{44}. \end{aligned} \right. \quad (4-27)$$

因此得

$$\begin{aligned} \sigma_{xz}V &= \gamma_{00} Y_{00} + \gamma_{20} r^2 Y_{20} + \gamma_{4-4} r^4 Y_{4-4} \\ &\quad + \gamma_{40} r^4 Y_{40} + \gamma_{44} r^4 Y_{4-4} \end{aligned} \quad (4-28)$$

由 $\sigma_{xz}V = V$, 有

$$\gamma_{44} = \gamma_{4-4}. \quad (4-29)$$

于是

$$\begin{aligned} V &= \gamma_{00} Y_{00} + \gamma_{20} r^2 Y_{20} + \gamma_{40} r^4 Y_{40} \\ &\quad + \gamma_{44} r^4 (Y_{44} + Y_{4-4}). \end{aligned} \quad (4-30)$$

C_3 对称操作为:

$$x' = y, \quad y' = z, \quad z' = x. \quad (4-31)$$

由 $C_3V = V$, 得

$$\begin{cases} \gamma_{20} = 0; \\ 3\sqrt{\frac{1}{64}} \gamma_{40} + 2\sqrt{\frac{35}{128}} \gamma_{44} = 8\sqrt{\frac{1}{64}} \gamma_{40}. \end{cases} \quad (4-32)$$

因此, O 对称位能为:

$$V = \gamma_{00} Y_{00} + \gamma_{40} \left[Y_{40} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] r^4, \quad (4-33)$$

或

$$V = \gamma_{00} Y_{00} + \gamma_{40} \left[Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right] r^4. \quad (4-34)$$

(二) D_{2h} 对称晶场位能的形式

因为:

$$\begin{cases} C_2(z) Y_{km} = e^{-im\pi} Y_{km}, \\ \sigma_{yz} Y_{00} = Y_{00}, \sigma_{yz} Y_{20} = Y_{20}, \sigma_{yz} Y_{2\pm 2} = Y_{2\mp 2}, \\ \sigma_{yz} Y_{40} = Y_{40}, \sigma_{yz} Y_{4\pm 2} = Y_{4\mp 2}, \sigma_{yz} Y_{4\pm 4} = Y_{4\mp 4}, \end{cases} \quad (4-35)$$

故由 V 的不变性得:

$$\begin{aligned} V &= \gamma_{00} Y_{00} + \gamma_{20} r^2 Y_{20}(\theta, \varphi) + \gamma_{22} r^2 (Y_{22} + Y_{2-2}) \\ &\quad + \gamma_{40} r^4 Y_{40}(\theta, \varphi) + \gamma_{44} r^4 (Y_{44} + Y_{4-4}) \\ &\quad + \gamma_{42} r^4 (Y_{42} + Y_{4-2}). \end{aligned} \quad (4-36)$$

同理可求出其它点群对称位能的形式。

§4 点电荷近似和点偶极子近似

如果把配体当作点电荷处理，则它的电荷分布密度 $\rho(\mathbf{R})$ 变成狄拉克函数：

$$\rho(\mathbf{R}) = q_\tau \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_\tau), \quad (4-37)$$

其中 \mathbf{R}_τ 为第 τ 个配位体的位置矢； q_τ 为第 τ 个配位体的等效电荷； $\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_\tau)$ 为狄拉克函数。此时，计算 $\mathcal{V}_{k^a}^{(b)}$ 或 \mathcal{V}_{km} 的公式(4-9) 或 (4-18) 式简化为：

$$\mathcal{V}_{k^a}^{(b)} = - \sum_{\tau} \frac{4\pi e q_\tau}{2k+1} \frac{1}{R_\tau^{k+1}} Z_{k^a}^{(b)}(\Theta_\tau, \Phi_\tau), \quad r \leq R_\tau; \quad (4-38)$$

$$\mathcal{V}_{k^a}^{(b)} = - \sum_{\tau} \frac{4\pi e q_\tau}{2k+1} R_\tau^k Z_{k^a}^{(b)}(\Theta_\tau, \Phi_\tau), \quad r \geq R_\tau. \quad (4-39)$$

$$\mathcal{V}_{km} = - \sum_{\tau} \frac{4\pi e q_\tau}{2k+1} \frac{1}{R_\tau^{k+1}} Y_{km}^*(\Theta_\tau, \Phi_\tau), \quad r \leq R_\tau; \quad (4-40)$$

$$\mathcal{V}_{km} = - \sum_{\tau} \frac{4\pi e q_\tau}{2k+1} R_\tau^k Y_{km}^*(\Theta_\tau, \Phi_\tau), \quad r \geq R_\tau. \quad (4-41)$$

当配位体的排列已知时，由上面四式可算得晶场展开系数 $\mathcal{V}_{k^a}^{(b)}$ 或 \mathcal{V}_{km} ，从而把结构参数与晶场能级联系起来。

如果用负电荷端指向中心金属离子的点偶极子来代替配体电荷系，晶场展开式的系数就变为：

$$\mathcal{V}_{k^a}^{(b)} = - \sum_{\tau} \frac{4\pi e d_\tau}{2k+1} \frac{k+1}{R_\tau^{k+2}} Z_{k^a}^{(b)}(\Theta_\tau, \Phi_\tau), \quad r \leq R_\tau; \quad (4-42)$$

$$\mathcal{V}_{km} = - \sum_{\tau} \frac{4\pi e d_\tau}{2k+1} \frac{k+1}{R_\tau^{k+2}} Y_{km}^*(\Theta_\tau, \Phi_\tau), \quad r \leq R_\tau, \quad (4-43)$$

其中 d_τ 为第 τ 个配位体的等效电偶极矩。

§5 点荷晶场位能的推导

(一) 六配位 D_{4h} 晶场位能

六个配位体的排列如图4-2所示。计算过程及结果如下：

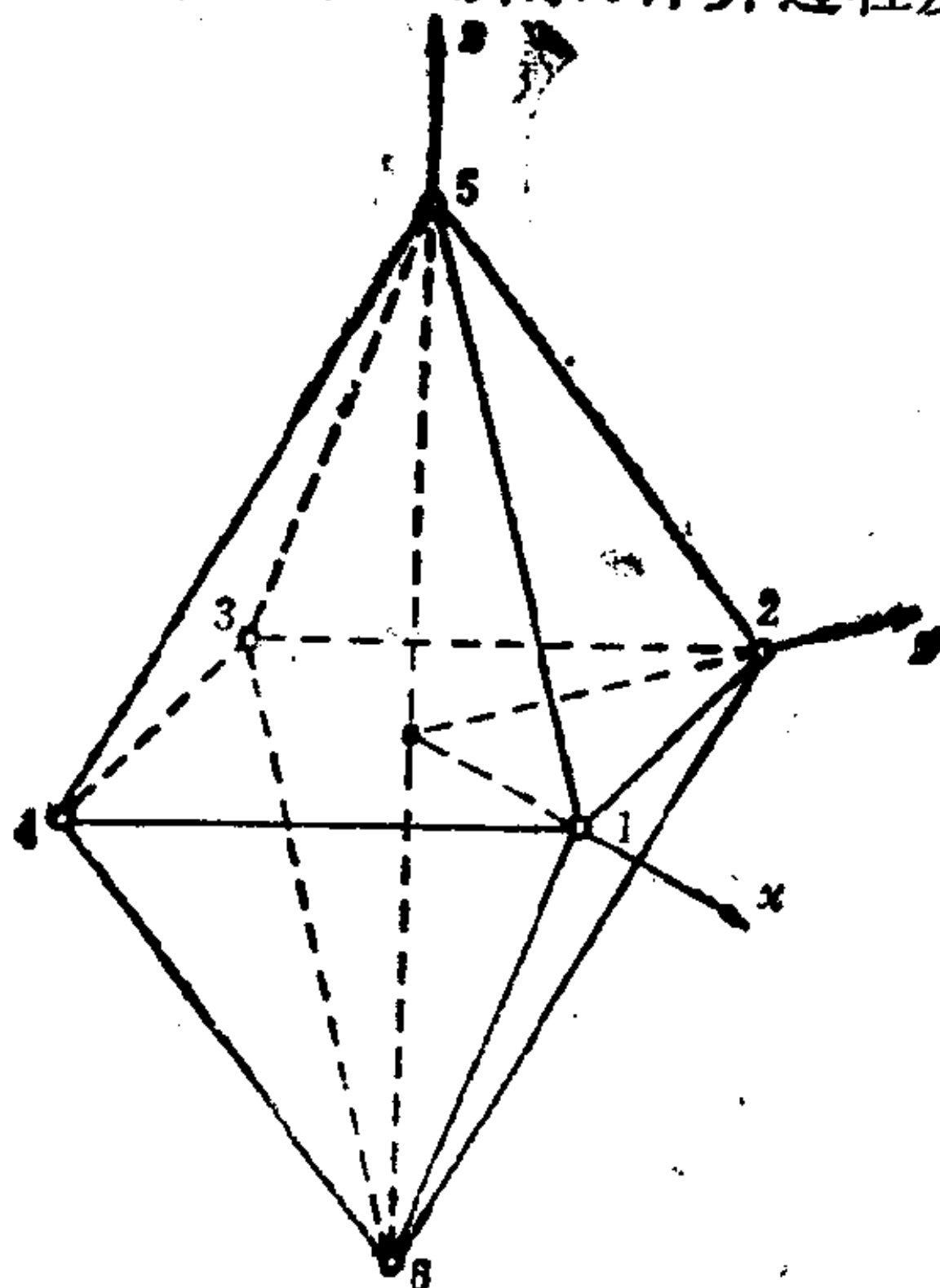


图4-2 D_{4h} 对称位型

$$\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3 = \Theta_4 = \frac{\pi}{2}, \quad \Theta_5 = 0, \quad \Theta_6 = \pi;$$

$$\Phi_1 = 0, \quad \Phi_2 = \frac{\pi}{2},$$

$$\Phi_3 = \pi, \quad \Phi_4 = \frac{3\pi}{2};$$

$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_{\square},$$

$$R_5 = R_6 = R_{//}$$

$$\sum_{\tau=1}^4 Z_{20}(\Theta_{\tau}, \Phi_{\tau}) = -\left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\sum_{\tau=5}^6 Z_{20}(\Theta_{\tau}, \Phi_{\tau}) = \left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\sum_{r=1}^4 Z_{40}(\Theta_r, \Phi_r) = \frac{9}{4} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\sum_{r=5}^6 Z_{40}(\Theta_r, \Phi_r) = 3 \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\sum_{r=1}^4 Z_{44}^c(\Theta_r, \Phi_r) = \frac{3}{4} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\sum_{r=5}^6 Z_{44}^c(\Theta_r, \Phi_r) = 0;$$

$$\gamma_{00} = - (4\pi)^{\frac{1}{2}} eq \left(\frac{4}{R_{\square}} + \frac{2}{R_{//}} \right),$$

$$\gamma_{20} = - 4 \left(\frac{\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} eq \left(\frac{1}{R_{//}^3} - \frac{1}{R_{\square}^3} \right),$$

$$\gamma_{40} = - \frac{1}{3} (\pi)^{\frac{1}{2}} eq \left(\frac{3}{R_{\square}^5} + \frac{4}{R_{//}^5} \right),$$

$$\gamma_{44}^c = - \frac{1}{3} (35\pi)^{\frac{1}{2}} eq / R_{\square}^5;$$

$$V(r, \theta, \varphi) = - (4\pi)^{\frac{1}{2}} eq \left(\frac{4}{R_{\square}} + \frac{2}{R_{//}} \right) Z_{00}(\theta, \varphi)$$

$$- 4 \left(\frac{\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} eq \left(\frac{1}{R_{//}^3} - \frac{1}{R_{\square}^3} \right) r^2 Z_{20}(\theta, \varphi)$$

$$- \frac{1}{3} (\pi)^{\frac{1}{2}} eq \left[\left(\frac{3}{R_{\square}^5} + \frac{4}{R_{//}^5} \right) r^4 Z_{40}(\theta, \varphi) \right.$$

$$\left. + \frac{\sqrt{35}}{R_{\square}^5} r^4 Z_{44}^c(\theta, \varphi) \right]. \quad (4-44)$$

上式右端第一项为常数，常略去不写。

O_h 近似：当 $R_{//} = R_{\square}$ 时， D_{4h} 对称退化为 O_h 对称。此时(4-44) 式简化为：

$$V(r, \theta, \varphi) = - \frac{6eq}{R} - \frac{7\sqrt{\pi} eq}{3R^5} r^4 \left(Z_{40} + \frac{\sqrt{35}}{7} Z_{44}^c \right). \quad (4-45)$$

平面正方对称近似：当 $R_j \rightarrow \infty$ 时，六配位 D_{4h} 化为四配位 D_{4h} 对称。此时，(4-44)式简化为：

$$V(r, \theta, \varphi) = -\frac{4eq}{R} + 4\left(\frac{\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{eqr^2}{R^3} Z_{20}(\theta, \varphi) - \frac{\pi^{\frac{1}{2}} eqr^4}{R^5} \left[Z_{40}(\theta, \varphi) + \frac{\sqrt{35}}{3} Z_{42}(\theta, \varphi) \right]. \quad (4-46)$$

(二) 四配位 D_{2d} 对称晶场位能的形式

四配位 D_{2d} 对称位型如图4-3所示。晶场位能的计算过程及结果如下：

$$\Phi_1 = \frac{\pi}{4}, \quad \Phi_2 = \frac{3\pi}{4}, \quad \Phi_3 = \frac{5\pi}{4}, \quad \Phi_4 = \frac{7\pi}{4};$$

$$\cos^2 \Theta_1 = \cos^2 \Theta_2 = \cos^2 \Theta_3 = \cos^2 \Theta_4 = \xi;$$

$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R;$$

$$\sum_{i=1}^4 Z_{20}(\Theta_i, \Phi_i) = \left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3\xi - 1),$$

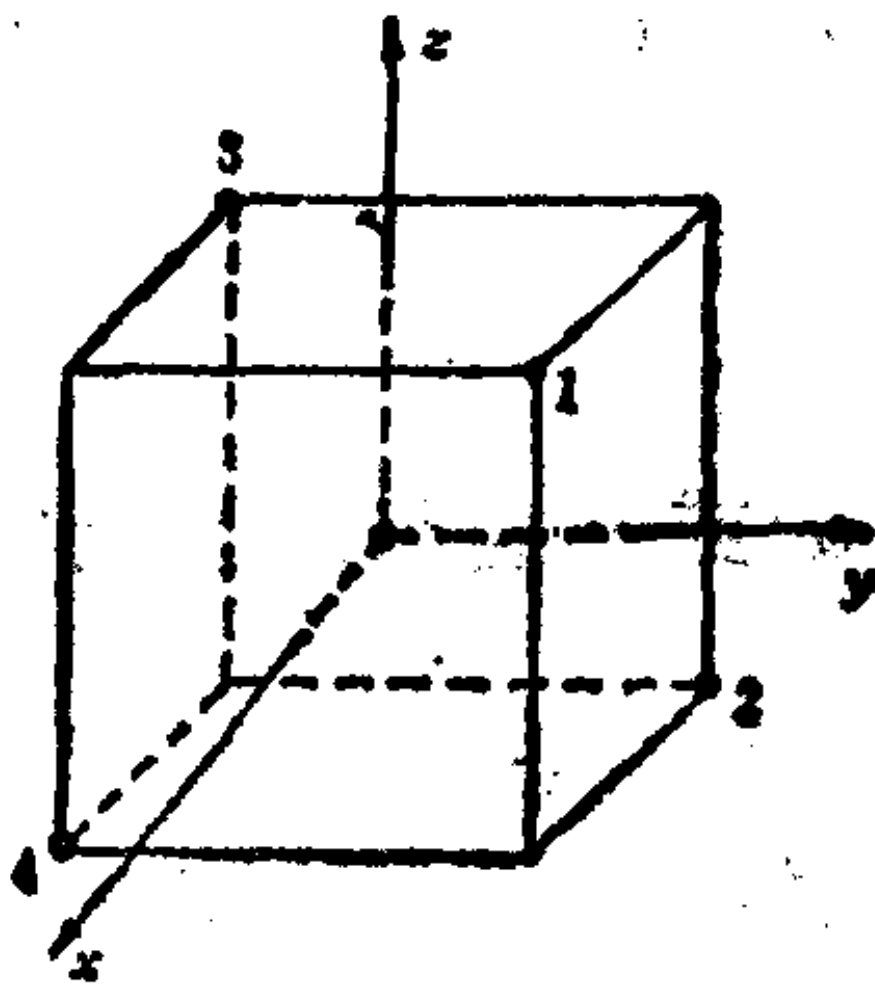


图4-3 D_{2d} 对称位型

$$\sum_{i=1}^4 Z_{40}(\Theta_i, \Phi_i) = \frac{3}{4} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (35\xi^2 - 30\xi + 3),$$

$$\sum_{i=1}^4 Z_{42}(\Theta_i, \Phi_i) = -\frac{3}{4} \left(\frac{35}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (1 - \xi)^2;$$

$$Y_{20} = -4 \left(\frac{\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{eq}{R^3} (3\xi - 1),$$

$$Y_{40} = -\frac{1}{3} (\pi)^{\frac{1}{2}} \frac{eq}{R^5} (35\xi^2 - 30\xi + 3),$$

$$Y_{44} = \frac{1}{8} (35\pi)^{\frac{1}{2}} \frac{eq}{R^5} (1 - \xi)^2,$$

$$\begin{aligned} V(r, \theta, \varphi) = & -\frac{4eq}{R} - \left(\frac{\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{4eqr^2}{R^3} (3\xi - 1) Z_{20}(\theta, \varphi) \\ & - \frac{1}{3} (\pi)^{\frac{1}{2}} \frac{eqr^4}{R^5} (35\xi^2 - 30\xi + 3) Z_{40}(\theta, \varphi) \\ & + \frac{1}{8} (35\pi)^{\frac{1}{2}} \frac{eqr^4}{R^5} (1 - \xi)^2 Z_{44}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (4-47)$$

T_d 近似: 当 $\xi = \frac{1}{3}$ 时, 上式化为正四面体对称 (T_d) 位能:

$$V(r, \theta, \varphi) = -\frac{4eq}{R} - \frac{4}{9} \left(\frac{7\pi^{\frac{1}{2}}}{3} \right) \frac{eqr^4}{R^5} \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44} \right). \quad (4-48)$$

§6 d^1 或 d^9 组态的晶场能级

d^9 组态等效于 d^1 空穴组态, 所以只要知道了 d^1 的能级, 将晶场参量反一个号, 就能得到 d^9 的能级, 本节将一并讨论这两种情况。

d 轨道的角动量量子数 $l=2$, 其投影量子数 $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$. 在中心场近似下, 与五个 m_l 值对应的轨道应有相同的能级, 即存在五重轨道简并. 在具有点群对称的晶场作用下, 由于对称度的降低, 轨道简并度将部分或全部解除. 我们依次讨论较高对称和低对称.

(一) $d_n d_m$ 的球谐函数展开式

在计算能级时，常常碰到 $\langle d_n | V | d_m \rangle$ 这一类矩阵元，所以我们先把 $d_n d_m$ 按球谐函数展开，其结果如下：

$$\begin{aligned}
 d_2 d_2^* &= d_{-2} d_{-2}^* \\
 &= R_d(r)^2 \left\{ \frac{1}{14\sqrt{\pi}} Y_{40} - \frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}} Y_{20} + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} Y_{00} \right\}, \\
 d_1 d_1^* &= d_{-1} d_{-1}^* \\
 &= R_d(r)^2 \left\{ -\frac{2}{7\sqrt{\pi}} Y_{40} + \frac{1}{14} \sqrt{\frac{5}{\pi}} Y_{20} + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} Y_{00} \right\}, \\
 d_0 d_0^* &= R_d(r)^2 \left\{ \frac{3}{7\sqrt{\pi}} Y_{40} + \frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}} Y_{20} + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} Y_{00} \right\}, \\
 d_{-2} d_2^* &= R_d(r)^2 \sqrt{\frac{5}{14\pi}} Y_{4-4}, \\
 d_2 d_{-2}^* &= R_d(r)^2 \sqrt{\frac{5}{14\pi}} Y_{44}, \\
 d_1 d_{-1}^* &= R_d(r)^2 \left\{ \frac{5}{7} \sqrt{\frac{2}{5\pi}} Y_{42} + \frac{1}{14} \sqrt{\frac{30}{\pi}} Y_{22} \right\}, \\
 d_{-1} d_1^* &= R_d(r)^2 \left\{ \frac{5}{7} \sqrt{\frac{2}{5\pi}} Y_{4-2} + \frac{1}{14} \sqrt{\frac{30}{\pi}} Y_{2-2} \right\}, \\
 d_2 d_0^* &= d_0 d_{-2}^* = R_d(r)^2 \left\{ \frac{1}{14} \sqrt{\frac{15}{\pi}} Y_{42} - \frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}} Y_{22} \right\}, \\
 d_{-2} d_0^* &= d_0 d_2^* = R_d(r)^2 \left\{ \frac{1}{14} \sqrt{\frac{15}{\pi}} Y_{4-2} - \frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}} Y_{2-2} \right\},
 \end{aligned} \tag{4-49}$$

其中 $d_m = R_d(r) Y_{2m}$ 是 d 轨道； Y_{lm} 为球谐函数。

同样地，实 d 轨道的乘积也可展为实球谐函数，结果如下：

$$\begin{aligned}
 d_{x^2-y^2}d_{x^2y-2} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{41}^c + \frac{1}{7} Z_{40} - \frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{20} + Z_{00} \right\}, \\
 d_{xz}d_{xz} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{42}^c - \frac{4}{7} Z_{40} + \frac{\sqrt{15}}{7} Z_{22}^c + \frac{\sqrt{5}}{7} Z_{20} + Z_{00} \right\}, \\
 d_{yz}d_{yz} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ -\frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{42}^c - \frac{4}{7} Z_{40} - \frac{\sqrt{15}}{7} Z_{22}^c \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\sqrt{5}}{7} Z_{20} + Z_{00} \right\}, \\
 d_{z^2}d_{z^2} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{6}{7} Z_{40} + \frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{20} + Z_{00} \right\}, \\
 d_{xy}d_{xy} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ -\sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c + \frac{1}{7} Z_{40} - \frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{20} + Z_{00} \right\}, \\
 d_{x^2-y^2}d_{xz} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \sqrt{\frac{5}{14}} Z_{43}^c - \frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{2}} Z_{41}^c + \frac{\sqrt{15}}{7} Z_{21}^c \right\}, \\
 d_{x^2-y^2}d_{z^2} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{15}}{7} Z_{42}^c - \frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{22}^c \right\}, \quad (4-50) \\
 d_{x^2-y^2}d_{yz} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{2}} Z_{41}^c + \sqrt{\frac{5}{14}} Z_{43}^c - \frac{\sqrt{15}}{7} Z_{21}^c \right\}, \\
 d_{x^2-y^2}d_{xy} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right\}, \\
 d_{yz}d_{z^2} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{30}}{7} Z_{41}^c + \frac{\sqrt{5}}{7} Z_{21}^c \right\}, \\
 d_{xz}d_{z^2} &= \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{30}}{7} Z_{41}^c + \frac{\sqrt{5}}{7} Z_{21}^c \right\},
 \end{aligned}$$

$$\begin{cases} d_{xz}d_{xy} = \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ -\frac{1}{7}\sqrt{\frac{5}{2}}Z_{11}^s + \sqrt{\frac{5}{14}}Z_{11}^s + \frac{\sqrt{15}}{7}Z_{11}^s \right\}, \\ d_{xy}d_{z^2} = \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{15}}{7}Z_{12}^s - \frac{2\sqrt{5}}{7}Z_{12}^s \right\}, \\ d_{yz}d_{xy} = \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ -\sqrt{\frac{5}{14}}Z_{13}^c - \frac{1}{7}\sqrt{\frac{5}{2}}Z_{11}^c + \frac{\sqrt{15}}{7}Z_{21}^c \right\}, \\ d_{xz}d_{yz} = \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \frac{2\sqrt{5}}{7}Z_{12}^s + \frac{\sqrt{15}}{7}Z_{11}^s \right\}. \end{cases}$$

利用(4-49)或(4-50)式可计算各种对称下的d轨道晶场能级

(二) O_h 对称下的晶场能级

当不考虑电子自旋时, d 轨道为:

$$\begin{cases} d_{\pm 2} = R_d(r)Y_{2\pm 2} = R_d(r)\sqrt{\frac{15}{32\pi}}(x \pm iy)^2/r^2, \\ d_{\pm 1} = R_d(r)Y_{2\pm 1} = \mp R_d(r)\sqrt{\frac{15}{8\pi}}(x \pm iy)z/r^2, \\ d_0 = R_d(r)Y_{20} = R_d(r)\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3z^2 - r^2)/r^2. \end{cases} \quad (4-51)$$

在 O_h 群的对称操作作用下, d 轨道的变换行为如表4-1.

如果把变换写成矩阵形式, 则有:

$$\begin{pmatrix} d'_2 \\ d'_1 \\ d'_0 \\ d'_{-1} \\ d'_{-2} \end{pmatrix} C_3 = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{16}} & -\sqrt{\frac{4}{16}} & -\sqrt{\frac{6}{16}} & -\sqrt{\frac{4}{16}} & -\sqrt{\frac{1}{16}} \\ \frac{i}{2} & \frac{i}{2} & 0 & -\frac{i}{2} & -\frac{i}{2} \\ \sqrt{\frac{3}{8}} & 0 & -\sqrt{\frac{2}{8}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{8}} \\ -\frac{i}{2} & \frac{i}{2} & 0 & -\frac{i}{2} & \frac{i}{2} \\ -\sqrt{\frac{1}{16}} & \sqrt{\frac{4}{16}} & -\sqrt{\frac{6}{16}} & \sqrt{\frac{4}{16}} & -\sqrt{\frac{1}{16}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_2 \\ d_1 \\ d_0 \\ d_{-1} \\ d_{-2} \end{pmatrix}, \quad (4-52)$$

表4-1

d轨道在O_h中的变换行为

d_m	E	$C_3 \begin{pmatrix} x \rightarrow y \\ y \rightarrow z \\ z \rightarrow x \end{pmatrix}$	$C_2 \begin{pmatrix} z \rightarrow z \\ x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \end{pmatrix}$	$C_4 \begin{pmatrix} z \rightarrow z \\ x \rightarrow y \\ y \rightarrow -x \end{pmatrix}$	$C_2' \begin{pmatrix} z \rightarrow -z \\ x \rightarrow y \\ y \rightarrow x \end{pmatrix}$
d_2	d_2	$-\sqrt{\frac{6}{16}} d_0 - \sqrt{\frac{1}{16}} d_2$ $-\sqrt{\frac{1}{16}} d_{-2} - \sqrt{\frac{4}{16}} d_1$ $-\sqrt{\frac{4}{16}} d_{-1}$	d_2	$-d_2$	$-d_{-2}$
d_1	d_1	$-\frac{i}{2} d_2 - \frac{i}{2} d_{-2}$ $+\frac{i}{2} d_1 - \frac{i}{2} d_{-1}$	$-d_1$	$-id_1$	id_{-1}
d_0	d_0	$-\sqrt{\frac{2}{8}} d_0 + \sqrt{\frac{3}{8}} d_2$ $+\sqrt{\frac{3}{8}} d_{-2}$	d_0	d_0	d_0
d_{-1}	d_{-1}	$-\frac{i}{2} d_2 + \frac{i}{2} d_{-2}$ $+\frac{i}{2} d_1 - \frac{i}{2} d_{-1}$	$-d_{-1}$	id_{-1}	$-id_1$
d_{-2}	d_{-2}	$-\sqrt{\frac{6}{16}} d_0 - \sqrt{\frac{1}{16}} d_2$ $-\sqrt{\frac{1}{16}} d_{-2} + \sqrt{\frac{4}{16}} d_1$ $+\sqrt{\frac{4}{16}} d_{-1}$	d_{-2}	$-d_{-2}$	$-d_2$
χ	5	-1	1	-1	1

$$\chi(C_3) = -1;$$

$$\begin{pmatrix} d'_2 \\ d'_1 \\ d'_0 \\ d'_{-1} \\ d'_{-2} \end{pmatrix} C_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_2 \\ d_1 \\ d_0 \\ d_{-1} \\ d_{-2} \end{pmatrix},$$

$$\chi(C_2) = 1;$$

(4-53)

$$\begin{pmatrix} d'_2 \\ d'_1 \\ d'_0 \\ d'_{-1} \\ d'_{-2} \end{pmatrix} C_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_2 \\ d_1 \\ d_0 \\ d_{-1} \\ d_{-2} \end{pmatrix},$$

(4-54)

$$\chi(C_4) = -1;$$

$$\begin{pmatrix} d'_2 \\ d'_1 \\ d'_0 \\ d'_{-1} \\ d'_{-2} \end{pmatrix} C'_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_2 \\ d_1 \\ d_0 \\ d_{-1} \\ d_{-2} \end{pmatrix},$$

(4-55)

$$\chi(C'_2) = 1.$$

由上面几式可见，在 O_h 对称元作用下， d_2 与 d_{-2} ， d_1 与 d_{-1} 要互相混合。我们把五个轨道进行线性组合，令：

$$e_g \begin{cases} d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_2 + d_{-2}), \\ d_{z^2} = d_0; \end{cases} \quad (4-56)$$

$$t_{2g} \begin{cases} d_{xy} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (d_2 - d_{-2}), \\ d_{xz} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (d_1 - d_{-1}), \\ d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}} (d_1 + d_{-1}). \end{cases} \quad (4-57)$$

那末这五个实轨道在 O_h 对称元作用下的变换式为:

$$\begin{pmatrix} d'_{x^2-y^2} \\ d'_{z^2} \end{pmatrix} C_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{pmatrix}; \quad (4-58)$$

$$\begin{pmatrix} d'_{xy} \\ d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}; \quad (4-59)$$

$$\begin{pmatrix} d'_{x^2-y^2} \\ d'_{z^2} \end{pmatrix} C_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{pmatrix}; \quad (4-60)$$

$$\begin{pmatrix} d'_{xy} \\ d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} C_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}; \quad (4-61)$$

$$\begin{pmatrix} d'_{x^2-y^2} \\ d'_{z^2} \end{pmatrix} C_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{pmatrix}; \quad (4-62)$$

$$\begin{pmatrix} d'_{xy} \\ d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} C_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}; \quad (4-63)$$

$$\begin{pmatrix} d'_{x^2-y^2} \\ d'_{z^2} \end{pmatrix} C'_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{pmatrix}; \quad (4-64)$$

$$\begin{pmatrix} d'_{xy} \\ d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} C'_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}. \quad (4-65)$$

由此可见, 在 O_h 对称元作用下, 五重简并的 d 轨道分解为一个二重简并的 e_g 轨道和一个三重简并的 t_{2g} 轨道。用群表示的术语, 三维连续旋转群 R_3 的 $D^{(2)}$ 不可约表示, 在 O_h 群中约化为:

$$D^{(2)} = e_g \oplus t_{2g}.$$

因为每一个无重复的不可约表示对应着一个能级，所以，在 O_h 晶场作用下，五重简并的轨道能级分裂为两个能级，一个为 e_g （二重简并），另一个为 t_{2g} （三重简并）。

现在，我们来计算能级。由于晶场位能 V 是不变量，根据第三章群表示论的定理四，我们有

$$\begin{aligned} \langle e_g | V | t_{2g} \rangle &\equiv 0; \\ \langle d_{x^2-y^2} | V | d_{z^2} \rangle &\equiv 0; \\ \langle d_{x^2-y^2} | V | d_{x^2-y^2} \rangle &\equiv \langle d_{z^2} | V | d_{z^2} \rangle; \\ \langle d_{xy} | V | d_{xz} \rangle &\equiv 0; \\ \langle d_{xy} | V | d_{yz} \rangle &\equiv 0; \\ \langle d_{xz} | V | d_{yz} \rangle &\equiv 0; \\ \langle d_{xy} | V | d_{xy} \rangle &\equiv \langle d_{xz} | V | d_{xz} \rangle \equiv \langle d_{yz} | V | d_{yz} \rangle. \end{aligned}$$

因此仅计算 $\langle d_{x^2-y^2} | V | d_{x^2-y^2} \rangle$ 、 $\langle d_{xy} | V | d_{xy} \rangle$ 就行了。由(4-45)和(4-50)式，我们得到 e_g 态的晶场能量为：

$$\begin{aligned} E(e_g) &= \langle d_{x^2-y^2} | V | d_{x^2-y^2} \rangle \\ &= \left\langle \frac{R_d(r)^2}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{40}^c + \frac{1}{7} Z_{40} - \frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{20} + Z_{00} \right\} \right. \\ &\quad \left. \left\{ -\frac{6eq}{R} - \frac{7\sqrt{\pi}eq}{3R^5} r^4 \left(Z_{40} + \frac{\sqrt{35}}{7} Z_{40}^c \right) \right\} \right\rangle \\ &= -\frac{6eq}{R} - \frac{eq}{R^5} \langle r^4 \rangle, \end{aligned} \tag{4-66}$$

其中 $\langle r^4 \rangle = \langle R_d | r^4 | R_d \rangle$ 。在计算中，我们用了实球谐函数的正交归一化性质，即

$$\begin{aligned} \langle Z_{40} | Z_{40} \rangle &= 1, & \langle Z_{40}^c | Z_{40}^c \rangle &= 1, \\ \langle Z_{40} | Z_{40}^c \rangle &= 0, & \langle Z_{40} | Z_{20} \rangle &= 0, \\ \langle Z_{40} | Z_{00} \rangle &= 0, & \langle Z_{20} | Z_{00} \rangle &= 0, \\ & \dots \end{aligned}$$

同理可得

$$E(t_{2g}) = \langle d_{xy} | V | d_{xy} \rangle$$

$$= -\frac{6eq}{R} + \frac{2eq}{3R^5} \langle r^4 \rangle. \quad (4-67)$$

由于 $q < 0$, $e > 0$, 所以对 d^1 来说, t_{2g} 为基态, 其能级如图 4-4 所示。

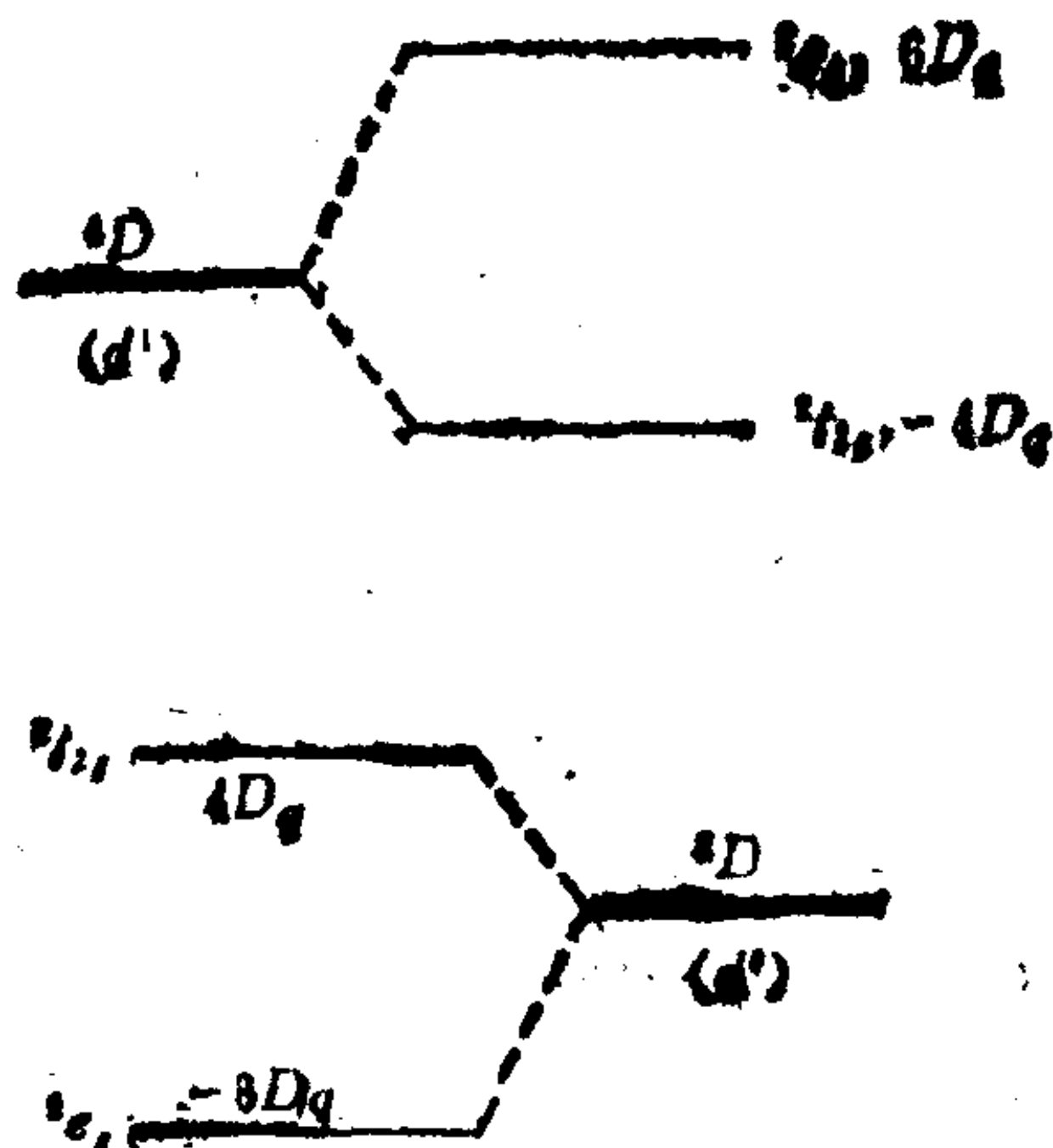


图4-4 d 轨道能级在 O_h 场作用下的分裂

图中的 D_q 定义为

$$D_q = -\frac{eq \langle r^4 \rangle}{6R^5}, \quad (4-68)$$

称为 **立方晶场参量**。严格说来, 以上能级公式中的 $\langle r^4 \rangle / R^5$ 应按下式计算:

$$G_4 \equiv \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5} = \int_0^R R_d(r)^2 \frac{r^4}{R^5} r^2 dr + \int_R^\infty R_d(r)^2 \frac{R^4}{r^5} r^2 dr. \quad (4-69)$$

由于点荷模型是粗略近似的, 略去的效应无法估算, 在一般著作中 (包括 Van Vleck 的论文中), 都把 (4-66) ~ (4-69) 中的 $\langle r^4 \rangle$ 用以下积分来代替:

$$\langle r^4 \rangle = \int_0^\infty R_d(r)^2 r^4 \cdot r^2 dr. \quad (4-70)$$

下面我们还要进一步讨论这个问题。

(三) T_d 对称晶场能级

T_d 群与 O 群同构，用与上节相同的方法，我们得到：

$$\begin{cases} E(e) = -\frac{4eq}{R} - 6D_q, \\ E(t_2) = -\frac{4eq}{R} + 4D_q, \end{cases} \quad (4-71)$$

其中，

$$D_q = -\left(\frac{4}{9}\right) \frac{eq \langle r^4 \rangle}{6R^5}, \quad (4-72)$$

即 T_d 群的立方晶场参量等于 O_h 群的晶场参量的 $\frac{4}{9}$ 倍。因此， T_d 晶场一般比 O_h 晶场弱。显然，与 O_h 能级相比较， T_d 能级是倒转的：对 d^1 ， 2e 为基态， 2t_2 是激发态。

(四) D_{4h} 对称晶场能级

当六配位正八面体沿着四重轴方向压缩或伸长时，对称度即从 O_h 降低为 D_{4h} ，轨道简并度也进一步降低，其不可约基分解为：

$$t_{2g} \rightarrow e_g \oplus b_{2g}; \quad e_g \rightarrow a_{1g} \oplus b_{1g} \quad (4-73)$$

$$|e_g\rangle = \begin{cases} |d_{xz}\rangle \\ |d_{yz}\rangle \end{cases}; \quad (4-74)$$

$$|b_{2g}\rangle = |d_{xy}\rangle; \quad (4-75)$$

$$|b_{1g}\rangle = |d_{x^2-y^2}\rangle; \quad (4-76)$$

$$|a_{1g}\rangle = |d_{z^2}\rangle. \quad (4-77)$$

用 (二)、(三) 款的相同方法，我们得到晶场能级为：

$$\begin{cases} E(e_g) = -4D_q - D_s + 4D_t; \\ E(b_{2g}) = -4D_q + 2D_s - D_t; \\ E(a_{1g}) = 6D_q - 2D_s - 6D_t; \\ E(b_{1g}) = 6D_q + 2D_s - D_t; \end{cases} \quad (4-78)$$

其中，各晶场参量定义为：

$$\begin{cases} D_q = -\frac{1}{6} eqG_4(R_0); \\ D_2 = +\frac{2}{7} eq[G_2(R_{//}) - G_2(R_0)]; \\ D_4 = +\frac{2}{21} eq[G_4(R_{//}) - G_4(R_0)]. \end{cases} \quad (4-79)$$

在式 (4-79) 中，

$$\begin{aligned} G_n(R) &= \int_0^\infty R_d(r)^2 r^2 \frac{r^n}{r^{n+1}} dr \\ &= \int_0^R R_d(r)^2 r^2 \frac{r^n}{R^{n+1}} dr \\ &\quad + \int_R^\infty R_d(r)^2 r^2 \frac{R^n}{r^{n+1}} dr. \end{aligned} \quad (4-80)$$

一般著作中，(4-79) 式中的 $G_n(R)$ 常用以下量代替：

$$g_n = \int_0^\infty R_d(r)^2 r^2 \frac{r^n}{R^{n+1}} dr. \quad (4-81)$$

请注意：这里不是说 (4-80) 式的 $G_n(R)$ 近似为 (4-81) 式的 g_n ，而是说 (4-80) 式中的 $G_n(R)$ 用 (4-81) 式的 g_n 来代替。这是一种假设，而不是一种数学近似。严格说来，晶场位中应包括多层配体的作用，能级中的 $G_n(R)$ 应改为：

$$\begin{aligned} G_n &= \sum_{\mu=1}^N G_n(R_\mu) \\ &= \sum_{\mu} \left\{ \int_0^{R_\mu} R_d(r)^2 r^2 \frac{r^n}{R_\mu^{n+1}} dr + \int_{R_\mu}^\infty R_d(r)^2 r^2 \frac{R_\mu^n}{r^{n+1}} dr \right\}, \end{aligned} \quad (4-82)$$

其中， R_μ 表示第 μ 个配位层的配体核与中心金属离子间的距离。在通常的晶场理论中，只考虑近邻配位体的作用，引起了误差。

为了弥补这一点，把(4-82)式近似为

$$G_n \approx \lim_{R_1 \rightarrow \infty} G_n(R_1) = g_n. \quad (4-83)$$

由于远离体的作用很难估算，这一代替的正确性至今未被人证明过，只好作为假设，由实验加以检验。

现在回到(4-78)式，若定义四角晶场分裂为

$$\begin{cases} \delta = 3D_2 - 5D_4, \\ \mu = 4D_2 + 5D_4, \end{cases} \quad (4-84)$$

则当 $D_2 > 0$ 、 $D_4 > 0$ ， 2D 在晶场作用下的分裂情况如图 4-5 所示。

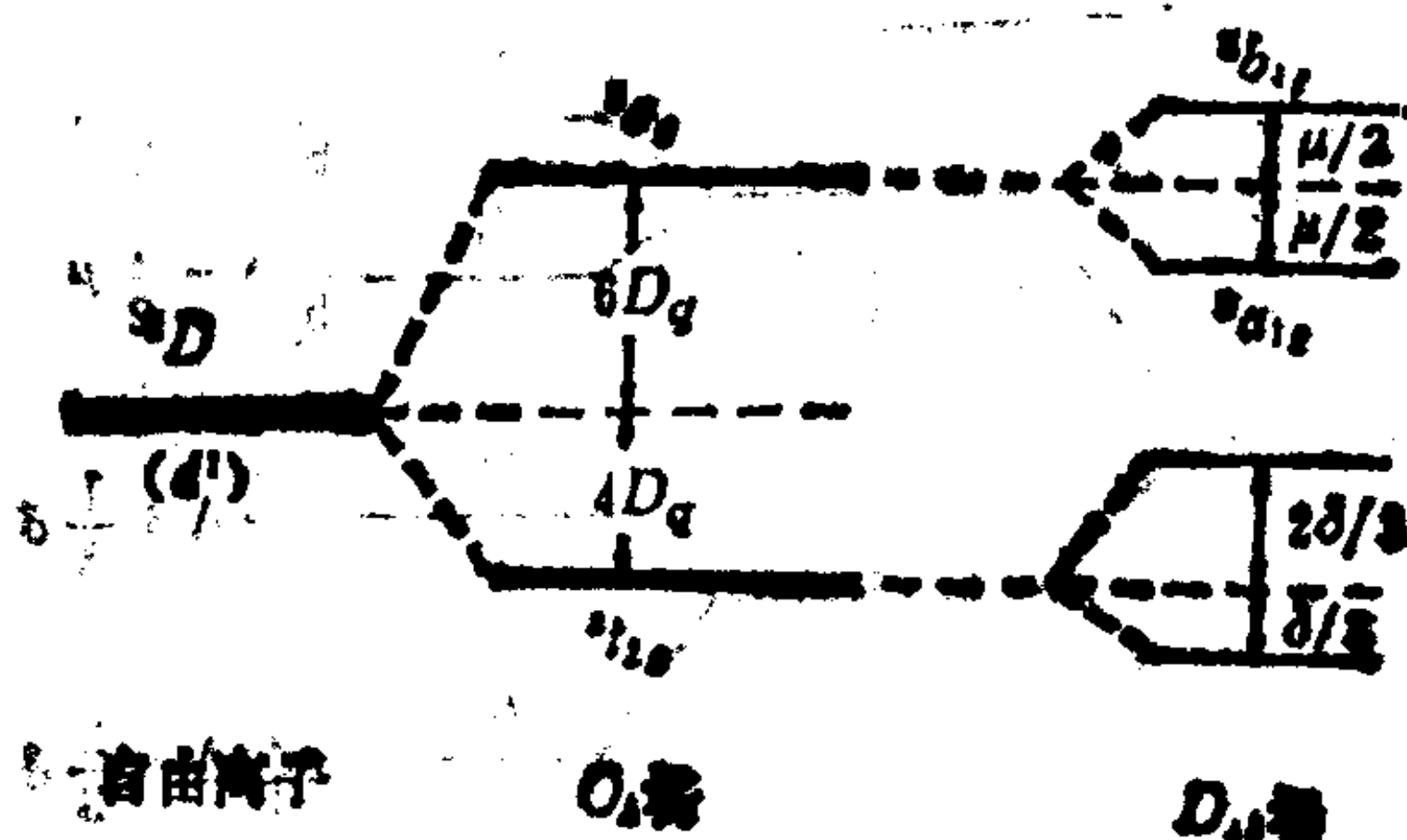


图4-5 2D 在晶场作用下的分裂

(五) D_{2d} 对称晶场能级

在 D_{2d} 对称情形下，令晶场参量为：

$$\begin{cases} \Delta = \frac{35}{252} [5(1-\xi)^2 - (35\xi^2 - 30\xi + 3)] eqG_4(R), \\ \mu = \frac{24}{21} (3\xi - 1) eqG_2(R) + \frac{5}{42} [7(1-\xi)^2 + (35\xi^2 - 30\xi + 3)] \\ \quad eqG_4(R), \\ \delta = \frac{5}{42} [7(1-\xi)^2 + (35\xi^2 - 30\xi + 3)] eqG_4(R) \\ \quad - \frac{6}{7} (3\xi - 1) eqG_2(R). \end{cases} \quad (4-85)$$

则得：

$$\begin{cases} E(A_1) = \frac{3}{5}\Delta - \frac{1}{2}\mu, \\ E(A_2) = \frac{3}{5}\Delta + \frac{1}{2}\mu, \\ E(B_2) = -\frac{2}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta, \\ E(E) = -\frac{2}{5}\Delta + \frac{1}{3}\delta, \end{cases} \quad (4-86)$$

其中 $|A_1\rangle = |d_{z^2}\rangle$, $|A_2\rangle = |d_{x^2-y^2}\rangle$,

$|B_2\rangle = |d_{xy}\rangle$, $|E\rangle = \{|d_{xz}\rangle, |d_{yz}\rangle\}$.

能级分裂情况如图4-6.

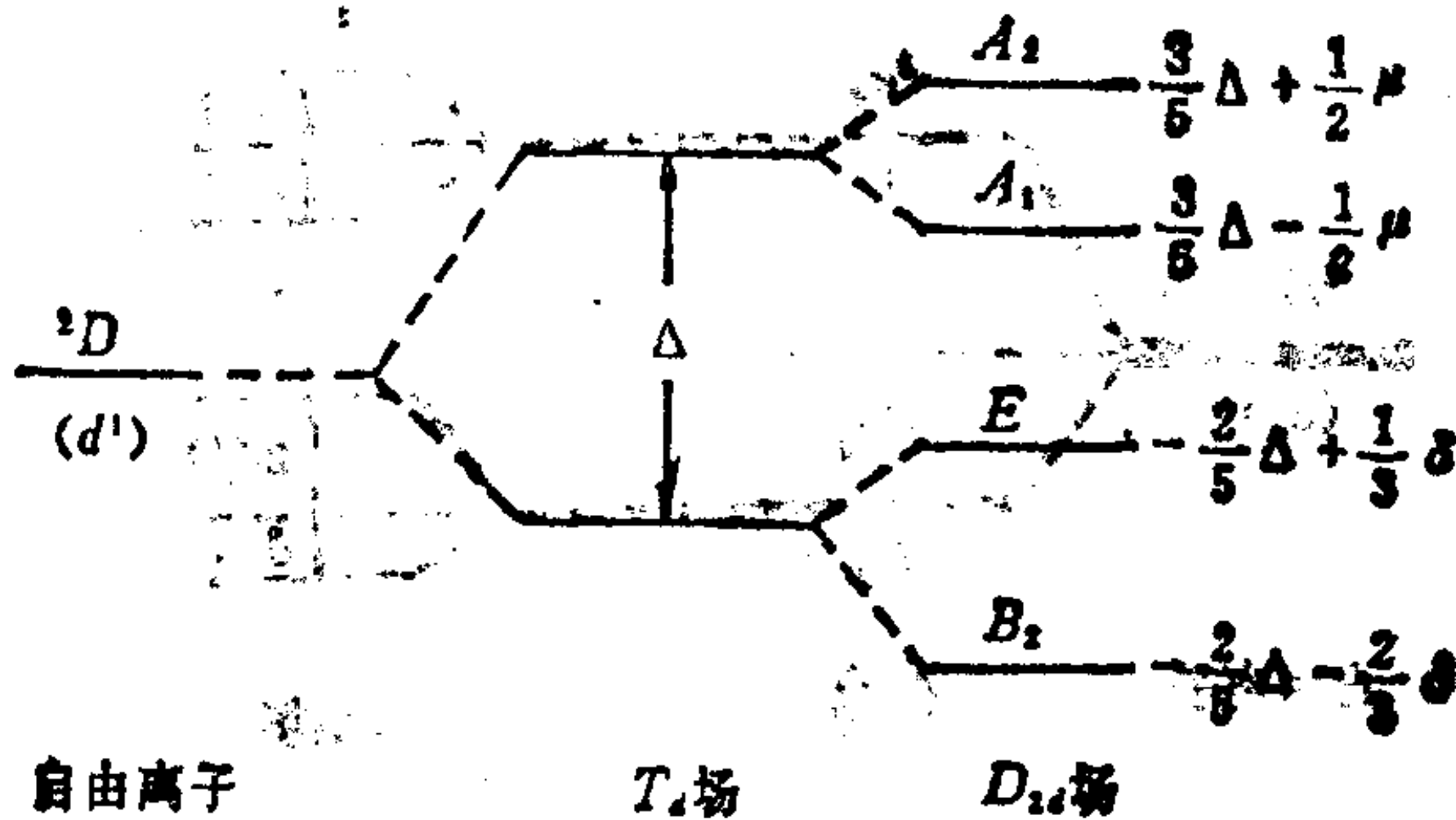


图4-6 2D 态在 D_{2h} 对称晶场中的分裂

§7 d^n 组态 (弱场图象)

计算能级时, 先把无晶场位的哈密顿矩阵元对角化, 求得谱项能级和谱项波函数, 然后再把晶场位 V_{CF} 作为微扰, 将各谱项对点群的不可约表示进行分解, 计算晶场能级, 这样的方法叫弱场图象。

(一) R_3 不可约表示 $D^{(l)}$ 对点群的约化

我们知道, 作为连续旋转群 R_3 的 $(2l+1)$ 维不可约表示 $D^{(l)}$ 的基 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, 可分离变量为

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Theta_{lm}(\theta, \varphi).$$

当绕z轴转 Φ 角时, $\varphi \rightarrow \varphi - \Phi$, 故 $Y_{lm} \rightarrow e^{im\Phi} Y_{lm}$, 因而

$$C(\Phi) \begin{pmatrix} Y_{l,l} \\ Y_{l,l-1} \\ \vdots \\ Y_{l,0} \\ \vdots \\ Y_{l,1-l} \\ Y_{l,-l} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{il\Phi} & & & & & & \\ & e^{i(l-1)\Phi} & & & & & \\ & & \ddots & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & e^{i(1-l)\Phi} & & \\ & & & & & & \\ 0 & & & & & & e^{-il\Phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_{l,l} \\ Y_{l,l-1} \\ \vdots \\ Y_{l,0} \\ \vdots \\ Y_{l,1-l} \\ Y_{l,-l} \end{pmatrix}. \quad (4-87)$$

即 $(2l+1)$ 维表示矩阵为:

$$(D_{ii}^{(l)}(\Phi)) = \begin{pmatrix} e^{il\Phi} & & & & & \\ & e^{i(l-1)\Phi} & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & e^{i(1-l)\Phi} & \\ & & & & & \\ & & & & & e^{-il\Phi} \end{pmatrix}. \quad (4-88)$$

对上面的矩阵求迹,

$$\begin{aligned} \chi_c(\Phi) &= e^{il\Phi} + e^{i(l-1)\Phi} + \dots + 1 + \dots + e^{i(1-l)\Phi} + e^{-il\Phi} \\ &= 1 + e^{i\Phi} + e^{-i\Phi} + e^{i2\Phi} + e^{-i2\Phi} + \dots \\ &= 1 + \cos \Phi + 2 \cos 2\Phi + 2 \cos 3\Phi + \dots + 2 \cos l\Phi \\ &= 2 \left[\frac{1}{2} + \cos \Phi + \cos 2\Phi + \dots + \cos l\Phi \right]. \end{aligned} \quad (4-89)$$

又, 我们有

$$\cos n\Phi \sin \frac{\Phi}{2} = \frac{1}{2} \left[\sin \left(n + \frac{1}{2} \right) \Phi - \sin \left(n - \frac{1}{2} \right) \Phi \right]. \quad (4-90)$$

上式从 $n=1$ 到 $n=l$ 求和, 得

$$\begin{aligned} & \sin \frac{\Phi}{2} \{ \cos \Phi + \cos 2\Phi + \dots + \cos l\Phi \} \\ &= \left(\sin \frac{3\Phi}{2} - \sin \frac{\Phi}{2} \right) + \left(\sin \frac{5\Phi}{2} - \sin \frac{3\Phi}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \dots + \left[\sin \left(l + \frac{1}{2} \right) \Phi - \sin \left(l - \frac{1}{2} \right) \Phi \right] \\
 & = \frac{1}{2} \left[\sin \left(l + \frac{1}{2} \right) \Phi - \sin \frac{\Phi}{2} \right]. \quad (4-91)
 \end{aligned}$$

上式两端除以 $\sin \frac{\Phi}{2}$ 并加 $\frac{1}{2}$, 则得

$$\chi_l(\Phi) = \frac{\sin \left(l + \frac{1}{2} \right) \Phi}{\sin \frac{\Phi}{2}}. \quad (4-92)$$

实际上, 这个式子对 l 不等于整数的情况也是适用的, 这在上一章已提到过了. 由于旋转对称性, (4-92)式对绕任何轴的旋转都是正确的.

对于空间反演, $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$ 或 $r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \pi + \varphi$, 因此

表4-2 点群下的特征标 $\chi_l(A)$

特征标	转角	l					
		0	1	2	3	4	5
$\chi_l(E)$	0	1	3	5	7	9	11
$\chi_l(C_2)$	π	1	-1	1	-1	1	-1
$\chi_l(C_3)$	$\frac{2\pi}{3}$	1	0	-1	1	0	-1
$\chi_l(C_4)$	$\frac{\pi}{2}$	1	1	-1	-1	1	1
$\chi_l(I)$	0	1	-3	5	-7	9	-11
$\chi_l(IC_2)$	π	1	1	1	1	1	1
$\chi_l(IC_3)$	$\frac{2\pi}{3}$	1	0	-1	-1	0	1
$\chi_l(IC_4)$	$\frac{\pi}{2}$	1	-1	-1	1	1	-1

$IC_2 = \sigma_h, IC_3 = S_6, IC_4 = S_8$

表4-3

D^(l) 在点群下的分解

R_s	O_k	T_k	D_s	$D_{k,k}$	C_{k^v}	C_{2^v}
$S(l=0)$	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
$P(l=1)$	T_{1g}	T_2	$A_2 \oplus E$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
$D(l=2)$	E_g	E	E	$A_{1g} \oplus B_{1g}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus A_1$
	T_{2g}	T_2	$A_1 \oplus E$	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_2 \oplus B_1$
$F(l=3)$	A_{2g}	A_1	A_2	B_{1g}	B_2	A_2
	T_{1g}	T_2	$A_2 \oplus E$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
	T_{2g}	T_1	$A_1 \oplus E$	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
$G(l=4)$	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
	E_g	E	E	$A_{1g} \oplus B_{1g}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus A_1$
	T_{1g}	T_1	$A_2 \oplus E$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
	T_{2g}	T_2	$A_1 \oplus E$	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$

续表

R_3	O_h	T_d	D_3	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
$H(l=5)$	E_g	E	E	$A_{1g} \oplus B_{1g}$	$A_2 \oplus B_2$	$A_2 \oplus A_2$
	T_{1g}	T_2	$A_2 \oplus E$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
	T_{1g}	T_2	$A_2 \oplus E$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
	T_{2g}	T_1	$A_1 \oplus E$	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
$I(l=6)$	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
	A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	A_1
	E_g	E	E	$A_{1g} \oplus B_{1g}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus A_1$
	T_{1g}	T_1	$A_2 \oplus E$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
	T_{2g}	T_2	$A_1 \oplus E$	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
	T_{2g}	T_2	$A_1 \oplus E$	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$

$$IY_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4-93)$$

其中 I 为空间反演运算。

用(4-92)和(4-93)两式，我们算得特征标表表4-2。

有了表4-2以及第三章中的点群特征标表，我们就可求出以 $|lm\rangle$ 为基的 R_3 不可约表示 $D^{(l)}$ 与点群 O_h 、 T_d 、 D_3 、 D_{2d} 、 C_{4v} 、 C_{2v} 的不可约表示之间的关系。结果如表4-3。

因为群的不可约表示对应着能级，所以由表4-3得到能级分裂情况如图4-7。

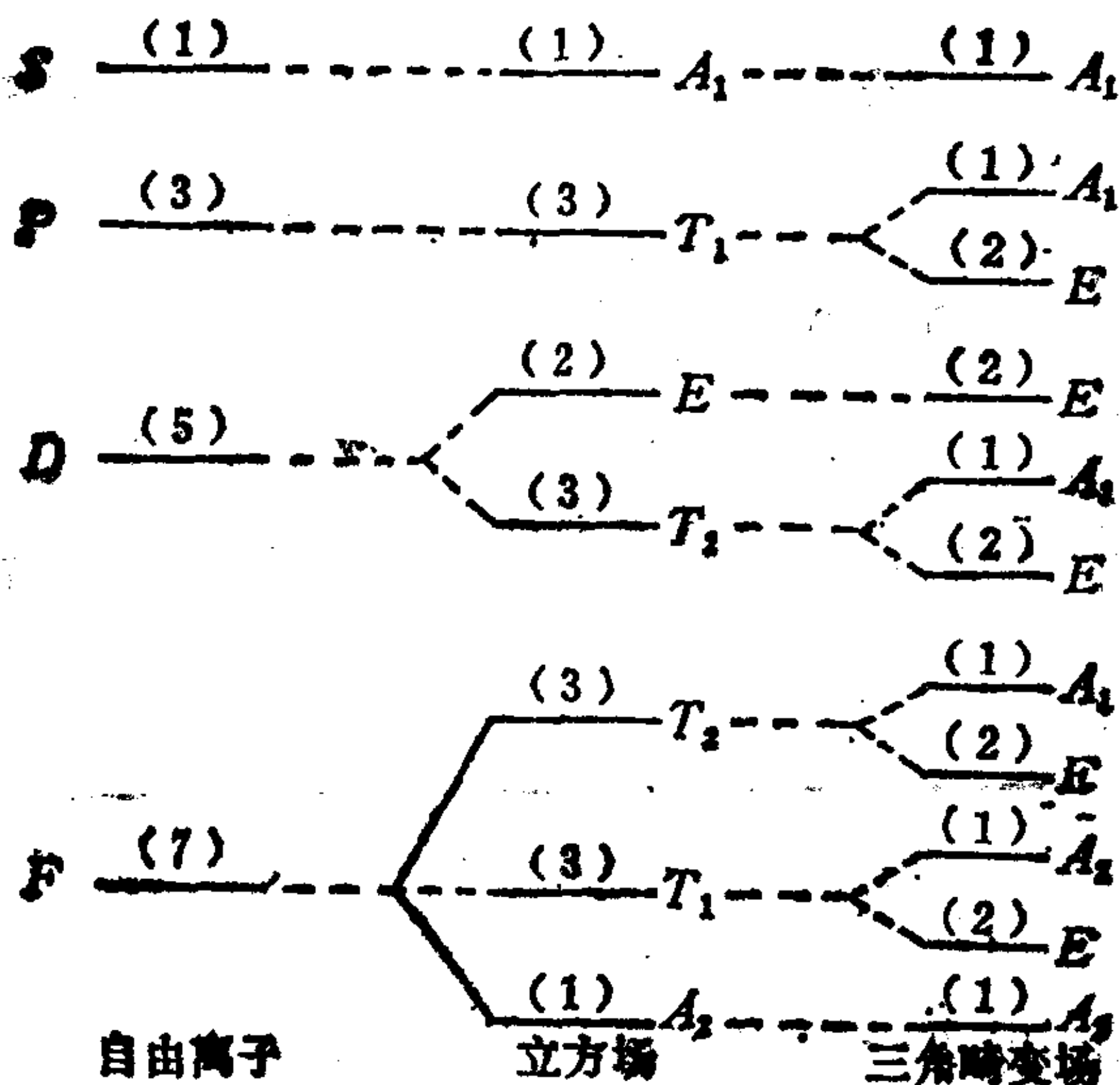


图4-7 轨道角动量态在晶场下的能级分裂($L=0, 1, 2, 3$)

圆括号中的值为轨道简并度。

对于双值群 O^* 、 D_3^* 、 D_3^* ，对 j 等于半奇整数的情况， $D^{(j)}$ 的分解如表4-4(对 j 等于整数的情况，分解与单值群一样)。

表4-4

 $D^{(l)}$ 在双值点群下的分解

R_3'	O'	D_4'	D_3'
$D^{(1/2)}$	E'	E'	E'
$D^{(3/2)}$	U'	$E' \oplus E''$	$E' \oplus E''$
$D^{(5/2)}$	$E'' \oplus U'$	$E' \oplus 2E''$	$2E' \oplus E''$
$D^{(7/2)}$	$E' \oplus E'' \oplus U'$	$2E' \oplus 2E''$	$3E' \oplus E''$
$D^{(9/2)}$	$E' \oplus 2U'$	$3E' \oplus 2E''$	$3E' \oplus 2E''$

(二) 以角动量本征函数 $|Jm\rangle$ 表示的点群基函

根据 Griffith 和 Koster 等人的工作, O' 群、 D_{4h} 群和 D_3 群的不可约基函如下所述.

a) O' 群的基函

选 C_4 轴为量子化轴 (即 $z \parallel C_4$), $D^{(l)}$ 的基函分解成表4-5的形式.

表4-5

O' 的基函形式

J	基的符号	用 $ J, M\rangle$ 表示的基的形式
0, S	$ A_1 a_1\rangle$	$ 0, 0\rangle$
1	$ T_1 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$
P	$ T_1 0\rangle$	$ 1, 0\rangle$
	$ T_1 -1\rangle$	$ 1, -1\rangle$
2	$ E \theta\rangle$	$ 2, 0\rangle$
D	$ E e\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 2, 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 2, -2\rangle$
	$ T_2 1\rangle$	$ 2, -1\rangle$
	$ T_2 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 2, 2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 2, -2\rangle$
	$ T_2 -1\rangle$	$- 2, 1\rangle$
3	$ A_2 a_2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 3, 2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 3, -2\rangle$
F	$ T_1 1\rangle$	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} 3, -3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} 3, 1\rangle$
	$ T_1 0\rangle$	$ 3, 0\rangle$
	$ T_1 -1\rangle$	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} 3, 3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} 3, -1\rangle$
	$ T_2 1\rangle$	$-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} 3, 3\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} 3, -1\rangle$
	$ T_2 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 3, 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 3, -2\rangle$
	$ T_2 -1\rangle$	$-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} 3, -3\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} 3, 1\rangle$

续表

J	基的符号	用 $ J, M\rangle$ 表示的基的形式	
4	$ A_1 a_1\rangle$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} 4, 0\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}} 4, 4\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}} 4, -4\rangle$	
G	$ E \theta\rangle$	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} 4, 0\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} 4, 4\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} 4, -4\rangle$	
	$ E e\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 4, 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 4, -2\rangle$	
	$ T_1 1\rangle$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} 4, -3\rangle - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 4, 1\rangle$	
	$ T_1 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 4, 4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 4, -4\rangle$	
	$ T_1 -1\rangle$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} 4, 3\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 4, -1\rangle$	
	$ T_2 1\rangle$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 4, 3\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}} 4, -1\rangle$	
	$ T_2 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 4, 2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 4, -2\rangle$	
	$ T_2 -1\rangle$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} 4, 1\rangle - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 4, -3\rangle$	
5	H	$ E \theta\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 5, 4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 5, -4\rangle$
	$ E e\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} 5, 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 5, -2\rangle$	
	$ aT_1 1\rangle$	$\frac{3\sqrt{7}}{8\sqrt{2}} 5, 5\rangle + \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}} 5, -3\rangle + \frac{\sqrt{15}}{8} 5, 1\rangle$	
	$ aT_1 0\rangle$	$ 5, 0\rangle$	
	$ aT_1 -1\rangle$	$\frac{3\sqrt{7}}{8\sqrt{2}} 5, -5\rangle + \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}} 5, 3\rangle + \frac{\sqrt{15}}{8} 5, -1\rangle$	
	$ bT_1 1\rangle$	$\frac{\sqrt{5}}{8\sqrt{2}} 5, 5\rangle - \frac{9\sqrt{2}}{16} 5, -3\rangle + \frac{\sqrt{21}}{8} 5, 1\rangle$	

续表

J	基的符号	用 $ J, M\rangle$ 表示的基的形式	
5	$ bT_1 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 5, 4\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 5, -4\rangle$	
H	$ bT_1 -1\rangle$	$\frac{\sqrt{5}}{8\sqrt{2}} 5, -5\rangle - \frac{9\sqrt{2}}{16} 5, 3\rangle + \frac{\sqrt{21}}{8} 5, -1\rangle$	
	$ T_2 1\rangle$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2}} 5, -5\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} 5, 3\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4} 5, -1\rangle$	
	$ T_2 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 5, 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 5, -2\rangle$	
	$ T_2 -1\rangle$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2}} 5, 5\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} 5, -3\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4} 5, 1\rangle$	
6	$ A_1 a_1\rangle$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} 6, 0\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4} 6, 4\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4} 6, -4\rangle$	
	I	$ A_2 a_2\rangle$	$\frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{2}} 6, 2\rangle + \frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{2}} 6, -2\rangle - \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}} 6, 6\rangle$ $- \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}} 6, -6\rangle$
		$ E\theta\rangle$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 6, 0\rangle + \frac{1}{4} 6, 4\rangle + \frac{1}{4} 6, -4\rangle$
	$ Ee\rangle$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}} 6, 2\rangle + \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}} 6, -2\rangle + \frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{2}} 6, 6\rangle +$ $+ \frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{2}} 6, -6\rangle$	
	$ T_1 1\rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{4} 6, 1\rangle - \frac{\sqrt{30}}{8} 6, -3\rangle - \frac{\sqrt{22}}{8} 6, 5\rangle$	
	$ T_1 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 6, 4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 6, -4\rangle$	
	$ T_1 -1\rangle$	$-\frac{\sqrt{3}}{4} 6, -1\rangle + \frac{\sqrt{30}}{8} 6, 3\rangle + \frac{\sqrt{22}}{8} 6, -5\rangle$	
	$ aT_2 1\rangle$	$\frac{\sqrt{10}}{16} 6, -1\rangle - \frac{9}{16} 6, 3\rangle + \frac{\sqrt{165}}{16} 6, -5\rangle$	

续表

J	基的符号	用 $ J, M\rangle$ 表示的基的形式
6 <i>I</i>	$ aT_2 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 6, 2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 6, -2\rangle$
	$ aT_2 - 1\rangle$	$-\frac{\sqrt{10}}{16} 6, 1\rangle + \frac{9}{16} 6, -3\rangle - \frac{\sqrt{165}}{16} 6, 5\rangle$
	$ bT_2 1\rangle$	$\frac{3\sqrt{22}}{16} 6, -1\rangle + \frac{\sqrt{55}}{16} 6, 3\rangle + \frac{\sqrt{3}}{16} 6, -5\rangle$
	$ bT_2 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 6, 6\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 6, -6\rangle$
	$ bT_2 - 1\rangle$	$-\frac{3\sqrt{22}}{16} 6, 1\rangle - \frac{\sqrt{55}}{16} 6, -3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{16} 6, 5\rangle$
$\frac{1}{2}$	$ E' \alpha'\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
	$ E' \beta'\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$\frac{3}{2}$	$ U' \kappa\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$
	$ U' \lambda\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
	$ U' \mu\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
	$ U' \nu\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
$\frac{5}{2}$	$ E'' \alpha''\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
	$ E'' \beta''\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle$
	$ U' \kappa\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle$
	$ U' \lambda\rangle$	$ \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle$

续表

J	基的符号	用 $ J, M\rangle$ 表示的基的形式
$\frac{5}{2}$	$ U' \mu\rangle$	$- \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
	$ U' \nu\rangle$	$\sqrt{\frac{5}{6}} \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
$\frac{7}{2}$	$ E' \alpha'\rangle$	$\sqrt{\frac{5}{12}} \frac{7}{2}, -\frac{7}{2}\rangle + \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \frac{7}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
	$ E' \beta'\rangle$	$-\sqrt{\frac{5}{12}} \frac{7}{2}, \frac{7}{2}\rangle - \sqrt{\frac{7}{12}} \frac{7}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
	$ E'' \alpha''\rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2}, \frac{5}{2}\rangle - \frac{1}{2} \frac{7}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
	$ E'' \beta''\rangle$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{2} \frac{7}{2}, \frac{3}{2}\rangle$
	$ U' \kappa\rangle$	$\frac{1}{2} \frac{7}{2}, -\frac{5}{2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2}, \frac{3}{2}\rangle$
	$ U' \lambda\rangle$	$\sqrt{\frac{7}{12}} \frac{7}{2}, -\frac{7}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{12}} \frac{7}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
	$ U' \mu\rangle$	$\sqrt{\frac{7}{12}} \frac{7}{2}, \frac{7}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{12}} \frac{7}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
	$ U' \nu\rangle$	$\frac{1}{2} \frac{7}{2}, \frac{5}{2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
$\frac{9}{2}$	$ E' \alpha'\rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \frac{9}{2}, \frac{9}{2}\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} \frac{9}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ $+ \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{9}{2}, -\frac{7}{2}\rangle$
	$ E' \beta'\rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \frac{9}{2}, -\frac{9}{2}\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} \frac{9}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ $+ \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{9}{2}, \frac{7}{2}\rangle$
	$ aU' \kappa\rangle$	$ \frac{9}{2}, -\frac{5}{2}\rangle$

续表

J	基的符号	用 $ J, M\rangle$ 表示的基的形式
$\frac{9}{2}$	$ aU' \lambda\rangle$	$-\frac{\sqrt{3}}{4} \left \frac{9}{2}, \frac{9}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{14}}{4\sqrt{3}} \left \frac{9}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ $-\frac{5}{4\sqrt{3}} \left \frac{9}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle$
	$ aU' \mu\rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{4} \left \frac{9}{2}, -\frac{9}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{14}}{4\sqrt{3}} \left \frac{9}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $+\frac{5}{4\sqrt{3}} \left \frac{9}{2}, \frac{7}{2} \right\rangle$
	$ aU' \nu\rangle$	$-\left \frac{9}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle$
	$ bU' \kappa\rangle$	$\left \frac{9}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$
	$ bU' \lambda\rangle$	$-\frac{\sqrt{7}}{4} \left \frac{9}{2}, \frac{9}{2} \right\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left \frac{9}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ $+\frac{\sqrt{7}}{4} \left \frac{9}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle$
	$ bU' \mu\rangle$	$\frac{\sqrt{7}}{4} \left \frac{9}{2}, -\frac{9}{2} \right\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}} \left \frac{9}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $-\frac{\sqrt{7}}{4} \left \frac{9}{2}, \frac{7}{2} \right\rangle$
	$ bU' \nu\rangle$	$-\left \frac{9}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$

b) D_{4h} 群的基函

选 C_4 轴为量子化轴, 即 $z \parallel C_4$, 则 D_{4h} 群的以 $|J, M\rangle$ 表示的基函如表4-6.

表4-6

以 $|J, M\rangle$ 表示的 D_2 基函

J	不可约基 的符号	以 $ J, M\rangle$ 表示的基函形式
$0, S$	$ A_{1g}\rangle$	$ 0, 0\rangle$
1	$ A_{2u}\rangle$	$-i 1, 0\rangle$
	$ E_g, \theta\rangle$	$i\left[\sqrt{\frac{1}{2}} 1, 1\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} 1, -1\rangle\right]$
	$ E_g, e\rangle$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[1, 1\rangle + 1, -1\rangle]$
2	$ A_{1g}\rangle$	$ 2, 0\rangle$
	$ B_{1g}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[2, 2\rangle + 2, -2\rangle]$
	$ B_{2g}\rangle$	$-i\frac{1}{\sqrt{2}}[2, 2\rangle - 2, -2\rangle]$
	$ E_g, \theta\rangle$	$i\frac{1}{\sqrt{2}}[2, -1\rangle + 2, 1\rangle]$
	$ E_g, e\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}[2, -1\rangle - 2, 1\rangle]$

J	不可约基 的符号	以 $ J, M\rangle$ 来表示的基函数形式
3	$ A_{2u}\rangle$	$-i 3, 0\rangle$
F	$ B_{1u}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[3, 2\rangle + 3, -2\rangle]$
	$ B_{2u}\rangle$	$-i\frac{1}{\sqrt{2}}[3, 2\rangle - 3, -2\rangle]$
	$ E_u\theta\rangle$	$i\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{5}[3, 3\rangle - 3, -3\rangle] - \sqrt{3}[3, 1\rangle - 3, -1\rangle]\}$
	$ E_u e\rangle$	$-\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{5}[3, 3\rangle + 3, -3\rangle] + \sqrt{3}[3, 1\rangle + 3, -1\rangle]\}$
	$ E_u\theta\rangle$	$-i\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{3}[3, 3\rangle - 3, -3\rangle] + \sqrt{5}[3, 1\rangle - 3, -1\rangle]\}$
	$ E_u e\rangle$	$\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{3}[3, 3\rangle + 3, -3\rangle] - \sqrt{5}[3, 1\rangle + 3, -1\rangle]\}$
4	$ A_{1\theta}\rangle$	$\sqrt{\frac{1}{12}}\{\sqrt{7} 4, 0\rangle + \sqrt{\frac{5}{2}}[4, 4\rangle + 4, -4\rangle]\}$
G	$ A_{1\theta}\rangle$	$-\sqrt{\frac{1}{12}}\{\sqrt{5} 4, 0\rangle - \sqrt{\frac{7}{2}}[4, 4\rangle + 4, -4\rangle]\}$

续表

J	不可约基 的符号	以 $ J, M\rangle$ 来表示的基函数形式
4	$ A_{2g}\rangle$	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}[4,4\rangle - 4,-4\rangle]$
G	$ B_{1g}\rangle$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[4,2\rangle + 4,-2\rangle]$
	$ B_{2g}\rangle$	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}[4,2\rangle - 4,-2\rangle]$
	$ E_{g\theta}\rangle$	$-i\sqrt{\frac{1}{16}}\{ 4,3\rangle + 4,-3\rangle + \sqrt{7}[4,1\rangle + 4,-1\rangle]\}$
	$ E_{g\varepsilon}\rangle$	$\sqrt{\frac{1}{16}}\{ 4,3\rangle - 4,-3\rangle - \sqrt{7}[4,1\rangle - 4,-1\rangle]\}$
	$ E_{g\theta}\rangle$	$i\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{7}[4,3\rangle + 4,-3\rangle] - [4,1\rangle + 4,-1\rangle]\}$
	$ E_{g\varepsilon}\rangle$	$-\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{7}[4,3\rangle - 4,-3\rangle] + [4,1\rangle - 4,-1\rangle]\}$
5	$ A_{1u}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}[5,4\rangle - 5,-4\rangle]$
H	$ B_{1u}\rangle$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}[5,2\rangle + 5,-2\rangle]$

J	不可约基 的符号	以 $ J, M\rangle$ 来表示的基函数形式
5	$ A_{2u}\rangle$	$-i 5, 0\rangle$
H	$ E_u\theta\rangle$	$\frac{i}{16}\{3\sqrt{7}[5, 5\rangle + 5, -5\rangle] + \sqrt{35}[5, 3\rangle + 5, -3\rangle] - \sqrt{30}[5, 1\rangle + 5, -1\rangle]\}$
	$ E_u e\rangle$	$\frac{1}{16}\{-3\sqrt{7}[5, 5\rangle - 5, -5\rangle] + \sqrt{35}[5, 3\rangle - 5, -3\rangle] + \sqrt{30}[5, 1\rangle - 5, -1\rangle]\}$
	$ A_{2u}\rangle$	$\frac{i}{\sqrt{2}}[5, 4\rangle + 5, -4\rangle]$
	$ E_u\theta\rangle$	$\frac{i}{16}[\sqrt{5}[5, 5\rangle + 5, -5\rangle] - 9[5, 3\rangle + 5, -3\rangle] - \sqrt{42}[5, 1\rangle + 5, -1\rangle]]$
	$ E_u e\rangle$	$-\frac{1}{16}\{\sqrt{5}[5, 5\rangle - 5, -5\rangle] + 9[5, 3\rangle - 5, -3\rangle] + \sqrt{42}[5, 1\rangle - 5, -1\rangle]\}$
	$ B_{2u}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[5, 2\rangle - 5, -2\rangle]$
	$ E_u\theta\rangle$	$\frac{i}{8}\{-\sqrt{15}[5, 5\rangle + 5, -5\rangle] + \sqrt{3}[5, 3\rangle + 5, -3\rangle] - \sqrt{14}[5, 1\rangle + 5, -1\rangle]\}$
	$ E_u e\rangle$	$\frac{1}{8}\{\sqrt{15}[5, 5\rangle - 5, -5\rangle] + \sqrt{3}[5, 3\rangle - 5, -3\rangle] + \sqrt{14}[5, 1\rangle - 5, -1\rangle]\}$

J	不可约基 的符号	以 $ J, M\rangle$ 来表示的基函数形式
6	$ A_{1g}\rangle$	$\frac{1}{4}\{\sqrt{2} 6, 0\rangle + \sqrt{7}[6, 4\rangle + 6, -4\rangle]\}$
I	$ B_{1g}\rangle$	$\frac{i}{4\sqrt{2}}\{\sqrt{11}[6, 2\rangle - 6, -2\rangle] + \sqrt{5}[6, 6\rangle - 6, -6\rangle]\}$
	$ A_{1g}\rangle$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 6, 0\rangle - \frac{1}{4}[6, 4\rangle + 6, -4\rangle]$
	$ B_{1g}\rangle$	$\frac{i}{4\sqrt{2}}\{\sqrt{5}[6, 2\rangle - 6, -2\rangle] - \sqrt{11}[6, 6\rangle - 6, -6\rangle]\}$
	$ A_{2g}\rangle$	$\frac{i}{\sqrt{2}}[6, 4\rangle - 6, -4\rangle]$
	$ E_{g\theta}\rangle$	$\frac{i}{8}\{-\sqrt{6}[6, 1\rangle - 6, -1\rangle] + \sqrt{15}[6, 3\rangle - 6, -3\rangle] - \sqrt{11}[6, 5\rangle - 6, -5\rangle]\}$
	$ E_{g\epsilon}\rangle$	$\frac{1}{8}\{\sqrt{6}[6, 1\rangle + 6, -1\rangle] + \sqrt{15}[6, 3\rangle + 6, -3\rangle] + \sqrt{11}[6, 5\rangle + 6, -5\rangle]\}$

J	不可约基 的符号	以 J, M> 来表示的基函数形式
6	B _{2g} >	$\frac{1}{\sqrt{2}}[6, 2\rangle + 6, -2\rangle]$
I	E _{gθ} >	$\frac{i}{16\sqrt{2}}\{-\sqrt{10}[6, 1\rangle - 6, -1\rangle] + 9[6, 3\rangle - 6, -3\rangle] + \sqrt{165}[6, 5\rangle - 6, -5\rangle]\}$
	E _{gε} >	$\frac{1}{16\sqrt{2}}\{\sqrt{10}[6, 1\rangle + 6, -1\rangle] + 9[6, 3\rangle + 6, -3\rangle] + \frac{1}{\sqrt{165}}[6, 5\rangle + 6, -5\rangle]\}$
	B _{2g} >	$\frac{1}{\sqrt{2}}[6, 6\rangle + 6, -6\rangle]$
	E _{gθ} >	$\frac{i}{16\sqrt{2}}\{-3\sqrt{22}[6, 1\rangle - 6, -1\rangle] - \sqrt{55}[6, 3\rangle - 6, -3\rangle] + \sqrt{3}[6, 5\rangle - 6, -5\rangle]\}$
	E _{gε} >	$\frac{1}{16\sqrt{2}}\{3\sqrt{22}[6, 1\rangle + 6, -1\rangle] - \sqrt{55}[6, 3\rangle + 6, -3\rangle] - \sqrt{3}[6, 5\rangle + 6, -5\rangle]\}$

c) D_3 群的基函

选 $z // C_3$, 则以 $|J, M\rangle$ 表示的 D_3 群不可约表示基函如表 4-7。

表 4-7 以 $|J, M\rangle$ 来表示的 D_3 群基函

J	不可约基	用 $ J, M\rangle$ 表示的基函形式
0, S	$ A_1\rangle$	$ 0, 0\rangle$
1	$ A_2\rangle$	$-i 1, 0\rangle$
P	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[1, 1\rangle + 1, -1\rangle]$
	$ E\varepsilon\rangle$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}[1, 1\rangle - 1, -1\rangle]$
2	$ A_1\rangle$	$ 2, 0\rangle$
D	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}}[2, 2\rangle + 2, -2\rangle] + \frac{1}{\sqrt{6}}[2, 1\rangle - 2, -1\rangle]$
	$ E\varepsilon\rangle$	$i\left\{\sqrt{\frac{1}{3}}[2, 2\rangle - 2, -2\rangle] - \sqrt{\frac{1}{6}}[2, 1\rangle + 2, -1\rangle]\right\}$
	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}}[2, 2\rangle + 2, -2\rangle] - \sqrt{\frac{1}{3}}[2, 1\rangle - 2, -1\rangle]$
	$ E\varepsilon\rangle$	$i\left\{\frac{1}{\sqrt{6}}[2, 2\rangle - 2, -2\rangle] + \sqrt{\frac{1}{3}}[2, 1\rangle + 2, -1\rangle]\right\}$
3	$ A_1\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}[3, 3\rangle + 3, -3\rangle]$
F	$ A_2\rangle$	$\frac{i}{3}\left\{\sqrt{\frac{5}{2}}[3, 3\rangle - 3, -3\rangle] + 2 3, 0\rangle\right\}$
	$ A_2\rangle$	$\frac{i}{\sqrt{3}}\left\{-\sqrt{2}[3, 3\rangle - 3, -3\rangle] + \sqrt{5} 3, 0\rangle\right\}$

续表

J	不可约基	用 $ J, M\rangle$ 表示的基函数形式
3	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{12}}\{-[3, 2\rangle - 3, -2\rangle] + \sqrt{5}[3, 1\rangle + 3, -1\rangle]\}$
F	$ Ee\rangle$	$\frac{i}{\sqrt{12}}\{-[3, 2\rangle + 3, -2\rangle] - \sqrt{5}[3, 1\rangle - 3, -1\rangle]\}$
	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{12}}\{\sqrt{5}[3, 2\rangle - 3, -2\rangle] + [3, 1\rangle + 3, -1\rangle]\}$
	$ Ee\rangle$	$\frac{i}{\sqrt{12}}\{\sqrt{5}[3, 2\rangle + 3, -2\rangle] - [3, 1\rangle - 3, -1\rangle]\}$
4	$ A_1\rangle$	$\frac{1}{3\sqrt{3}}\{-\sqrt{10}[4, 3\rangle - 4, -3\rangle] - \sqrt{7} 4, 0\rangle\}$
G	$ A_1\rangle$	$\frac{1}{3\sqrt{6}}\{-\sqrt{7}[4, 3\rangle - 4, -3\rangle] + 2\sqrt{10} 4, 0\rangle\}$
	$ A_2\rangle$	$\frac{i}{\sqrt{2}}[4, 3\rangle + 4, -3\rangle]$
	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{3\sqrt{6}}\{-\sqrt{7}[4, 4\rangle + 4, -4\rangle] - 4[4, 2\rangle + 4, -2\rangle] - 2[4, 1\rangle - 4, -1\rangle]\}$
	$ Ee\rangle$	$\frac{i}{3\sqrt{6}}\{\sqrt{7}[4, 4\rangle - 4, -4\rangle] - 4[4, 2\rangle - 4, -2\rangle] + 2[4, 1\rangle + 4, -1\rangle]\}$
	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{6}\{2[4, 4\rangle + 4, -4\rangle] - \sqrt{7}[4, 2\rangle + 4, -2\rangle] + \sqrt{7}[4, 1\rangle - 4, -1\rangle]\}$
	$ Ee\rangle$	$\frac{i}{6}\{-2[4, 4\rangle - 4, -4\rangle] - \sqrt{7}[4, 2\rangle - 4, -2\rangle] - \sqrt{7}[4, 1\rangle + 4, -1\rangle]\}$
	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{6\sqrt{3}}\{2\sqrt{7}[4, 4\rangle + 4, -4\rangle] - [4, 2\rangle + 4, -2\rangle] - 5[4, 1\rangle - 4, -1\rangle]\}$

续表

J	不可约基	用 $ J, M\rangle$ 表示的基函数形式
4 G	$ E_g\rangle$	$\frac{i}{6\sqrt{3}}\{-2\sqrt{7}[4,4\rangle - 4,-4\rangle] - [4,2\rangle - 4,-2\rangle] + 5[4,1\rangle + 4,-1\rangle]\}$
5 H	$ A_1\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}[5,3\rangle + 5,-3\rangle]$
	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{6}\{\sqrt{5}[5,5\rangle + 5,-5\rangle - [5,4\rangle - 5,-4\rangle] + 2\sqrt{3}[5,2\rangle - 5,-2\rangle]\}$
	$ Ee\rangle$	$\frac{i}{6}\{\sqrt{5}[5,5\rangle - 5,-5\rangle] + [5,4\rangle + 5,-4\rangle] + 2\sqrt{3}[5,2\rangle + 5,-2\rangle]\}$
	$ A_2\rangle$	$\frac{i}{6}\{\sqrt{\frac{35}{2}}[5,3\rangle - 5,-3\rangle] + 5,0\rangle\}$
	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{12}\{-\sqrt{7}[5,5\rangle + 5,-5\rangle] - \sqrt{35}[5,4\rangle - 5,-4\rangle] - \sqrt{30}[5,1\rangle + 5,-1\rangle]\}$
	$ Ee\rangle$	$\frac{i}{12}\{-\sqrt{7}[5,5\rangle - 5,-5\rangle] + \sqrt{35}[5,4\rangle + 5,-4\rangle] + \sqrt{30}[5,1\rangle - 5,-1\rangle]\}$
	$ A_2\rangle$	$\frac{i}{6}\{-\frac{1}{\sqrt{2}}[5,3\rangle - 5,-3\rangle] + \sqrt{35} 5,0\rangle\}$
	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{36}\{7\sqrt{5}[5,5\rangle + 5,-5\rangle] - 13[5,4\rangle - 5,-4\rangle] - 8\sqrt{3}[5,2\rangle - 5,-2\rangle] + \sqrt{42}[5,1\rangle + 5,-1\rangle]\}$
	$ Ee\rangle$	$\frac{i}{36}\{7\sqrt{5}[5,5\rangle - 5,-5\rangle] + 13[5,4\rangle + 5,-4\rangle] - 8\sqrt{3}[5,2\rangle + 5,-2\rangle] - \sqrt{42}[5,1\rangle - 5,-1\rangle]\}$

续表

J	不可约基	用 $ J, M\rangle$ 表示的基函形式
5 H	$ E\theta\rangle$	$\frac{1}{18}\{-2\sqrt{10}[5,5\rangle + 5,-5\rangle] - 4\sqrt{2}[5,4\rangle - 5,-4\rangle] + \sqrt{6}[5,2\rangle - 5,-2\rangle] + 2\sqrt{21}[5,1\rangle + 5,-1\rangle]\}$
	$ Ee\rangle$	$\frac{i}{18}\{-2\sqrt{10}[5,5\rangle - 5,-5\rangle] + 4\sqrt{2}[5,4\rangle + 5,-4\rangle] + \sqrt{6}[5,2\rangle + 5,-2\rangle] - 2\sqrt{21}[5,1\rangle - 5,-1\rangle]\}$

(三) d^2 组态在 O_h 场中的能级

当不考虑晶场微扰时, d^2 组态的谱项为 (参看第二章附表):

$$\begin{aligned}
 E_c(^1S) &= A + 14B + 7C; \\
 E_c(^1D) &= A - 3B + 2C; \\
 E_c(^1G) &= A + 4B + 2C; \\
 E_c(^3P) &= A + 7B; \\
 E_c(^3F) &= A - 7B.
 \end{aligned} \tag{4-94}$$

根据表4-3, $D^{(1)}$ 的分解为:

$$\begin{cases}
 ^1S \rightarrow ^1A_{1g}, & ^1D \rightarrow ^1E_g \oplus ^1T_{2g}, \\
 ^1G \rightarrow ^1A_{1g} \oplus ^1E_g \oplus ^1T_{1g} \oplus ^1T_{2g}, \\
 ^3P \rightarrow ^3T_{1g}, & ^3F \rightarrow ^3A_{2g} \oplus ^3T_{1g} \oplus ^3T_{2g},
 \end{cases} \tag{4-95}$$

其相应的基函可由本章表4-5查得。据表4-5, $|^1A_{1g}\rangle$ 为

$$|^1A_{1g}\rangle = |0,0\rangle, \tag{4-96}$$

再查第二章的表2-3, 得到

$$\begin{aligned}
 |^1A_{1g}\rangle_s &= \frac{1}{\sqrt{5}}[|2^+, -2^-\rangle - |2^-, -2^+\rangle - |1^+, -1^-\rangle \\
 &\quad + |1^-, -1^+\rangle + |0^+, 0^-\rangle].
 \end{aligned} \tag{4-97}$$

于是根据第二章计算单粒子算符的几条定理, 我们得出晶场微扰能为

$$\begin{aligned}
\Delta E_L(|^1A_{1g}\rangle_s) &= \langle ^1A_{1g} | \Sigma V | ^1A_{1g} \rangle \\
&= \frac{1}{5} [\langle |2^+, -2^-| | \Sigma V | |2^+, -2^-| \rangle + \langle |2^-, -2^+| \\
&\quad | \Sigma V | |2^-, -2^+| \rangle + \langle |1^+, -1^-| | \Sigma V | |1^+, -1^-| \rangle \\
&\quad + \langle |1^-, -1^+| | \Sigma V | |1^-, -1^+| \rangle + \langle |0^+, 0^-| | \Sigma V | \\
&\quad |0^+, 0^-| \rangle] \\
&= \frac{2}{5} [2 \langle 2 | V | 2 \rangle + 2 \langle 1 | V | 1 \rangle + \langle 0 | V | 0 \rangle], \quad (4-98)
\end{aligned}$$

其中:

$$\begin{cases}
|2^+\rangle = |d_2\alpha\rangle, & |-2^+\rangle = |d_{-2}\alpha\rangle, & |0^+\rangle = |d_0\alpha\rangle, \\
|1^+\rangle = |d_1\alpha\rangle, & |-1^+\rangle = |d_{-1}\alpha\rangle, \\
|2^-\rangle = |d_2\beta\rangle, & |-2^-\rangle = |d_{-2}\beta\rangle, & |0^-\rangle = |d_0\beta\rangle, \\
|1^-\rangle = |d_1\beta\rangle, & |-1^-\rangle = |d_{-1}\beta\rangle.
\end{cases} \quad (4-99)$$

α 、 β 为电子自旋本征函数。

利用前面已经得出的 O_h 能级公式:

$$\begin{aligned}
\langle d_{\pm 2} | V | d_{\pm 2} \rangle &= D_q; \\
\langle d_{\pm 2} | V | d_{\pm 2} \rangle &= 5D_q; \\
\langle d_{\pm 1} | V | d_{\pm 1} \rangle &= \varepsilon_0 - 4D_q; \\
\langle d_0 | V | d_0 \rangle &= \varepsilon_0 + 6D_q,
\end{aligned}$$

我们得

$$\Delta E_L(^1A_{1g})_s = 2\varepsilon_0 = \text{常数}. \quad (4-100)$$

由于晶场与自旋无关, 在计算晶场能级时, 可在 $|LMSM_s\rangle$ 中选一最简单的函数进行计算。

由表2-3和表4-5,

$$\begin{aligned}
|^1E\theta\rangle_D &= |2, 0, 0, 0\rangle \\
&= \sqrt{\frac{1}{14}} [2|2^+, -2^-| - 2|2^-, -2^+| + |1^+, -1^-| \\
&\quad - |1^-, -1^+| - 2|0^+, 0^-|]. \quad (4-101)
\end{aligned}$$

因此晶场微扰能为

$$\begin{aligned}
\Delta E_L({}^1E_g)_D &= \langle 2, 0, 0, 0 | \Sigma V | 2, 0, 0, 0 \rangle \\
&= \frac{8}{7} \langle 2 | V | 2 \rangle + \frac{2}{7} \langle 1 | V | 1 \rangle + \frac{4}{7} \langle 0 | V | 0 \rangle \\
&= 2\varepsilon_0 + \frac{24}{7} D_q.
\end{aligned} \tag{4-102}$$

在计算中，我们用了群论的正交定理，即：

$$\langle E\theta | \Sigma V | E\theta \rangle = \langle E\varepsilon | \Sigma V | E\varepsilon \rangle;$$

$$\langle E\theta | \Sigma V | E\varepsilon \rangle \equiv 0;$$

$$\langle {}^1A_1 | \Sigma V | E\theta \rangle \equiv 0;$$

$$\langle {}^1A_1 | \Sigma V | E\varepsilon \rangle \equiv 0;$$

等等。

同理，我们有

$$\begin{aligned}
|{}^1T_{2g}\rangle_D &= |2, -1, 0, 0\rangle \\
&= \sqrt{\frac{6}{14}} |1^+, -2^-\rangle - \sqrt{\frac{6}{14}} |1^-, -2^+\rangle - \sqrt{\frac{1}{14}} |0^+, -1^-\rangle \\
&\quad + \sqrt{\frac{1}{14}} |0^-, -1^+\rangle,
\end{aligned} \tag{4-103}$$

$$\begin{aligned}
\Delta E_L({}^1T_{2g})_D &= \langle 2, -1, 0, 0 | \Sigma V | 2, -1, 0, 0 \rangle \\
&= \frac{12}{14} \langle 2 | V | 2 \rangle + \frac{14}{14} \langle 1 | V | 1 \rangle + \frac{2}{14} \langle 0 | V | 0 \rangle \\
&= 2\varepsilon_0 - \frac{16}{7} D_q.
\end{aligned} \tag{4-104}$$

其它各谱项的计算是类似的，结果如下：

$$\begin{cases}
\Delta E_L({}^1E_g)_G = 2\varepsilon_0 + \frac{4}{7} D_q, \\
\Delta E_L({}^1T_{1g})_G = 2\varepsilon_0 + 2D_q, \\
\Delta E_L({}^1T_{2g})_G = 2\varepsilon_0 - \frac{26}{7} D_q,
\end{cases} \tag{4-105}$$

$$\Delta E_L({}^3T_{1g})_F = 2\varepsilon_0, \tag{4-106}$$

$$\begin{cases}
\Delta E_L({}^3A_{2g})_F = 2\varepsilon_0 + 12D_q, \\
\Delta E_L({}^3T_{1g})_F = 2\varepsilon_0 - 6D_q, \\
\Delta E_L({}^3T_{2g})_F = 2\varepsilon_0 + 2D_q.
\end{cases} \tag{4-107}$$

在以上计算中，未考虑谱项相互作用，这只有在晶场作用比电子-电子排斥作用弱时，才是正确的。这种近似叫弱场近似。

当 V_{CF} 与 \mathcal{H}_{e-e} 可比拟时，必须考虑谱项作用。前面已讲过，在 O_h 场作用下，谱项的分裂情况为：

$$\begin{array}{l}
 {}^1S \rightarrow \boxed{{}^1A_{1g}} \\
 {}^1D \rightarrow \boxed{{}^1E_g} \oplus \boxed{{}^1T_{2g}} \\
 {}^1G \rightarrow \boxed{{}^1A_{1g}} \oplus \boxed{{}^1E_g} \oplus \boxed{{}^1T_{1g}} \oplus \boxed{{}^1T_{2g}} \\
 {}^3P \rightarrow \boxed{{}^3T_{1g}} \\
 {}^3F \rightarrow \boxed{{}^3A_{2g}} \oplus \boxed{{}^3T_{1g}} \oplus \boxed{{}^3T_{2g}}
 \end{array}$$

根据群表示论的正交定理，上式中的 ${}^1A_{1g}({}^1S)$ 和 ${}^1A_{1g}({}^1G)$ 、 ${}^1E_g({}^1D)$ 和 ${}^1E_g({}^1G)$ 、 ${}^1T_{2g}({}^1D)$ 和 ${}^1T_{2g}({}^1G)$ 以及 ${}^3T_{1g}({}^3P)$ 和 ${}^3T_{1g}({}^3F)$ 之间会出现不等于零的晶场矩阵元。例如，对 ${}^1A_{1g}$ ，我们有：

$$\begin{aligned}
 \langle {}^1A_{1g}({}^1S) | \Sigma V | {}^1A_{1g}({}^1G) \rangle &= \frac{1}{5\sqrt{6}} [2 \langle 2 | V | 2 \rangle - 8 \langle 1 | V | 1 \rangle \\
 &\quad + 6 \langle 0 | V | 0 \rangle + 5 \langle 2 | V | -2 \rangle + 5 \langle -2 | V | 2 \rangle] \\
 &= \frac{1}{5\sqrt{6}} [2(\epsilon_0 + D_q) - 8(\epsilon_0 - 4D_q) + 6(\epsilon_0 + 6D_q) + 10(5D_q)] \\
 &= 4\sqrt{6} D_q. \tag{4-108}
 \end{aligned}$$

全部计算结果如表4-8（包括静电排斥能）。

除开一个常数项，此表也适用于 d^8 电子组态，只是 $D_q \rightarrow -D_q$ 。

$$\begin{array}{c}
 {}^1A_{1g} \\
 {}^1S \begin{pmatrix} A+14B+7C+2\varepsilon_0 & 4\sqrt{6}D_q \\ 4\sqrt{6}D_q & A+4B+2C+2\varepsilon_0+4D_q \end{pmatrix} \\
 {}^1G \\
 \\
 {}^1E_g \\
 {}^1D \begin{pmatrix} A-3B+2C+2\varepsilon_0+\frac{24}{7}D_q & \frac{40}{7}\sqrt{3}D_q \\ \frac{40}{7}\sqrt{3}D_q & A+4B+2C+2\varepsilon_0+\frac{4}{7}D_q \end{pmatrix} \\
 {}^1G \\
 \\
 {}^1T_{1g} \\
 {}^1D \begin{pmatrix} A-3B+2C+2\varepsilon_0-\frac{16}{7}D_q & \frac{20}{7}\sqrt{3}D_q \\ \frac{20}{7}\sqrt{3}D_q & A+4B+2C+2\varepsilon_0-\frac{26}{7}D_q \end{pmatrix} \\
 {}^1G \\
 \\
 {}^3T_{1g} \\
 {}^3F \begin{pmatrix} A-8B+2\varepsilon_0-6D_q & -4D_q \\ -4D_q & A+7B+2\varepsilon_0 \end{pmatrix} \\
 {}^3P \\
 \\
 {}^1T_{1g}({}^1G) \\
 A+4B+2C+2\varepsilon_0+2D_q \\
 {}^3T_{2g}({}^3F) \\
 A-8B+2\varepsilon_0+2D_q \\
 {}^3A_{2g}({}^3F) \\
 A-8B+2\varepsilon_0+12D_q
 \end{array}$$

(四) d^3 组态在 O_h 场中的能级

由前面的点群分解表可知, 在 O_h 对称下, 我们有

$${}^4F \rightarrow {}^4A_{2g} \oplus {}^4T_{1g} \oplus {}^4T_{2g}, \quad (4-109)$$

查前面的表2-4和表4-5, 得到

$$|{}^4A_{2g}({}^4F)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|3, 2, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle - |3, -2, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle \right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [|2^+, 1^+, -1^+| - |1^+, -1^+, -2^+|] .$$

(4-110)

因此,

$$\Delta E_L({}^4A_{2g})_F = \langle 2^+ | V | 2^+ \rangle + 2 \langle 1^+ | V | 1^+ \rangle - \langle 2^+ | V | -2^+ \rangle$$

$$= 3\varepsilon_0 - 12D_q . \quad (4-111)$$

同理,

$$|{}^4T_{1g}({}^4F)\rangle = \frac{2}{\sqrt{5}} |1^+, 0^+, -1^+| - \frac{1}{\sqrt{5}} |2^+, 0^+, -2^+| ,$$

(4-112)

$$\langle {}^4T_{1g}({}^4F) | \Sigma V | {}^4T_{1g}({}^4F) \rangle = 3\varepsilon_0 + 6D_q ,$$

(4-113)

$$|{}^4T_{2g}({}^4F)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2^+, 1^+, -1^+| + |1^+, -1^+, -2^+|] ,$$

(4-114)

$$\langle {}^4T_{2g}({}^4F) | \Sigma V | {}^4T_{2g}({}^4F) \rangle = 3\varepsilon_0 - 2D_q .$$

(4-115)

考虑到谱项相互作用后, 全部哈密顿矩阵元如表4-9所列。

表4-9

$d^3(O_h)$ 的哈密顿矩阵元 (略去常数 $3\varepsilon_0$)

$${}^4T_2({}^4F): 3A - 15B - 2D_q$$

$${}^4A_2({}^4F): 3A - 15B - 12D_q$$

$${}^2A_1({}^2G): 3A - 11B + 3C - 2D_q$$

$${}^2A_2({}^2F): 3A + 9B + 3C - 2D_q$$

$${}^4T_1:$$

$${}^4P \begin{pmatrix} 3A & -4D_q \\ -4D_q & 3A - 15B + 6D_q \end{pmatrix}$$

续表

$${}^2E: \left. \begin{array}{l} {}^2D_1 \left(3A + 7B + 7C + 3D_q - \frac{5}{7}\sqrt{21}D_q + 3\sqrt{21}B \frac{60}{\sqrt{105}}D_q, \sqrt{30}D_q \right) \\ {}^2D_2 \left(3A + 3B + 3C - \frac{19}{7}D_q, -\frac{24}{7}\sqrt{5}D_q, -\frac{\sqrt{70}}{7}D_q \right) \\ {}^2G \left(\text{对称元}, 3A - 11B + 3C - \frac{2}{7}D_q, \frac{18}{7}\sqrt{14}D_q \right) \\ {}^2H \left(3A - 6B + 3C + 2D_q \right) \end{array} \right\}$$

$${}^2T_1: \left. \begin{array}{l} {}^2P \left(3A - 6B + 3C - \frac{11}{7}\sqrt{14}D_q, -\frac{3}{7}\sqrt{42}D_q, -2\sqrt{5}D_q, -\frac{6}{7}\sqrt{7}D_q \right) \\ {}^2F \left(3A + 9B + 3C + D_q, -\sqrt{3}D_q, \frac{\sqrt{70}}{7}D_q, -\sqrt{2}D_q \right) \\ {}^2G \left(3A - 11B + 3C - D_q, -\frac{\sqrt{210}}{7}D_q, -3\sqrt{6}D_q \right) \\ {}^2H \left(\text{对称元}, 3A - 6B + 3C - 2D_q, -\frac{2}{7}\sqrt{35}D_q \right) \\ {}^2H' \left(3A - 6B + 3C + 2D_q \right) \end{array} \right\}$$

$${}^2T_2: \left. \begin{array}{l} {}^2D_1 \left(3A + 7B + 7C - 2D_q, \frac{10}{\sqrt{21}}D_q + 3\sqrt{21}B \frac{10}{\sqrt{3}}D_q, \frac{2}{7}\sqrt{105}D_q, \frac{4}{3}\sqrt{30}D_q \right) \\ {}^2D_2 \left(3A + 3B + 3C + \frac{38}{21}D_q, \frac{20}{21}\sqrt{7}D_q, -\frac{12}{7}\sqrt{5}D_q, -\frac{4}{21}\sqrt{70}D_q \right) \\ {}^2F \left(3A + 9B + 3C - \frac{1}{3}D_q, -\frac{3}{7}\sqrt{35}D_q, -\frac{1}{3}\sqrt{10}D_q \right) \\ {}^2G \left(\text{对称元}, 3A - 11B + 3C + \frac{13}{7}D_q, \frac{3}{7}\sqrt{14}D_q \right) \\ {}^2H \left(3A - 6B + 3C - \frac{4}{3}D_q \right) \end{array} \right\}$$

(五) d^4 组态在 O_h 场中的能级

最高多重性的项为 5D , 在 O_h 对称下的分解为:

$${}^5D \rightarrow {}^5E_g \oplus {}^5T_{2g} \quad (4-116)$$

晶场矩阵元为：

$$\langle {}^5E_g | \Sigma V | {}^5E_g \rangle = 4\varepsilon_0 - 6D_q, \quad (4-117)$$

$$\langle {}^5T_{2g} | \Sigma V | {}^5T_{2g} \rangle = 4\varepsilon_0 + 4D_q. \quad (4-118)$$

全部哈密顿矩阵元列如表4-10。

表4-10

$d^4(O_h)$ 哈密顿矩阵元 (略去常数 $4\varepsilon_0$)

		3E_g				
3D	{	$6A - 5B - \frac{22}{7} D_q$	$\frac{12}{7} \sqrt{5} D_q$	$-\frac{2\sqrt{70}}{7} D_q$		
		对称元	$6A - 12B + 4C - \frac{6}{7} D_q$	$-\frac{6\sqrt{14}}{7} D_q$		
			$6A - 17B + 4C - 4D_q$			
		${}^3T_{2g}$				
3D	{	$6A - 5B + \frac{44}{21} D_q$	$\frac{40}{21} \sqrt{7} D_q$	$\frac{10\sqrt{7}}{7} D_q$	$\frac{6\sqrt{5}}{7} D_q$	$-\frac{8}{21} \sqrt{70} D_q$
		$6A - 2B + 7C + \frac{2}{3} D_q$	$12B$	$\frac{8\sqrt{35}}{7} D_q$	$-\frac{4}{3} \sqrt{10} D_q$	
			$6A - 8B + 4C - D_q$	$-\frac{\sqrt{35}}{7} D_q$	$\sqrt{10} D_q$	
		对称元	$6A - 12B + 4C + \frac{39}{7} D_q$	$-\frac{\sqrt{14}}{7} D_q$		
			$6A - 17B + 4C + \frac{8}{3} D_q$			

(注意：F态有两个重复的不可约表示。)

${}^3T_{1g}$

3P_1	$6A - 7B + 7C$	$4\sqrt{14}B$	$\frac{4}{3}D_q - \frac{20}{3}D_q$	$-\frac{4}{3}\sqrt{3}D_q$	$2\sqrt{2}D_q$	$\frac{2\sqrt{70}}{3}D_q$
3P_2	$6A - 3B + 4C$	$-\frac{20\sqrt{14}}{21}D_q$	$\frac{\sqrt{14}}{21}D_q$	$\frac{17\sqrt{42}}{21}D_q$	$-\frac{2\sqrt{7}}{7}D_q$	$-\frac{2\sqrt{5}}{3}D_q$
3F_1	$6A - 2B + 7C - 2D_q$	$12B$		$\frac{8\sqrt{3}}{3}D_q$	$-4\sqrt{2}D_q$	$\frac{4\sqrt{70}}{7}D_q$
3F_2	$6A - 8B + 4C + 3D_q$			$-\frac{\sqrt{3}}{3}D_q$	$3\sqrt{2}D_q$	$-\frac{3\sqrt{70}}{7}D_q$
3G			$6A - 12B + 4C - 3D_q$		$\sqrt{6}D_q$	$\frac{\sqrt{210}}{21}D_q$
3H			$6A - 17B + 4C - 4D_q$			$\frac{4\sqrt{35}}{7}D_q$
${}^3H'$						$6A - 17B + 4C + 4D_q$

对称元

(注意: P态和F态都有两个重复的不可约表示,)

$$\begin{array}{c}
 {}^3A_2 \\
 {}^3F_1 \left(\begin{array}{cc} 6A - 2B + 7C + 4D_q & 12B \\ 12B & 6A - 8B + 4C - 6D_q \end{array} \right) \\
 {}^3F_2 \\
 {}^3A_2({}^3G) \\
 6A - 12B + 4C - 6D_q \\
 {}^5T_{2g}({}^5D) \\
 6A - 21B + 4D_q \\
 {}^5E_g({}^5D) \\
 6A - 21B - 6D_q
 \end{array}$$

除开一常数项，上表也适用于 d^6 ，只是 $D_q \rightarrow -D_q$ 。

(六) d^5 组态在 O_h 场中的能级

最高多重性的项为 6S ，在 O_h 场作用下，其能级不分裂。自旋六重态和四重态的哈密顿矩阵元如表4-11。

表4-11 $d^5(O_h)$ 的哈密顿矩阵元 (略去常数项 $5\varepsilon_0$)

$$\begin{array}{c}
 {}^4T_{1g} \\
 {}^4G \left(\begin{array}{ccc} 10A - 25B + 5C & -4\sqrt{5} D_q & 2\sqrt{5} D_q \\ -4\sqrt{5} D_q & 10A - 28B + 7C & 0 \\ 2\sqrt{5} D_q & 0 & 10A - 13B + 7C \end{array} \right) \\
 {}^4P \\
 {}^4F \\
 {}^4T_{2g} \\
 {}^4G \left(\begin{array}{ccc} 10A - 25B + 5C & 0 & \frac{10\sqrt{21}}{7} D_q \\ 0 & 10A - 18B + 5C & -\frac{20\sqrt{7}}{7} D_q \\ \frac{10\sqrt{21}}{7} D_q & -\frac{20\sqrt{7}}{7} D_q & 10A - 13B + 7C \end{array} \right) \\
 {}^4D \\
 {}^4F \\
 {}^4A_{1g}(G), {}^4E_g(G) \\
 10A - 25B + 5C \\
 {}^4E_g(D) \\
 10A - 18B + 5C
 \end{array}$$

续表

$$\begin{array}{c}
 {}^4A_{2g}(G) \\
 10A - 3B + 7C \\
 6A_{1g}(S) \\
 10A - 35B
 \end{array}$$

请注意：除开一常数项，以上各矩阵元公式对 d^{10-n} 也是适用的，只要把晶场参量 D_q 反一个号。

§8 d^n 组态 (强场图象)

在晶场作用下， d^n 电子的总哈密顿为

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V_{CF}, \quad (4-119)$$

其中， $V(r_i)$ 为第 i 个 d 电子所受原子实的中心有效位能； V_{CF} 为晶场位能：

$$V_{CF} = \sum_{i=1}^n V(r_i, \theta_i, \varphi_i).$$

如果把零级哈密顿 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 定义为

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) + \sum_i V_{CF}(r_i, \theta_i, \varphi_i), \quad (4-120)$$

则 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 的本征方程

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |\Gamma\gamma SM_S\rangle = E(\Gamma S) |\Gamma\gamma SM_S\rangle \quad (4-121)$$

的解 $|\Gamma\gamma SM_S\rangle$ 可化为点群不可约基函。然后用此基函再对 $e-e$ 排斥作用作微扰计算，以求得全部哈密顿矩阵元。这种与弱场图象的微扰次序相反的图象叫强场图象。若进一步略去 $\hat{\mathcal{H}}_{e-e}$ 的非对角矩阵元，则称为强场近似。请注意：同弱场近似不等于弱场图象

一样，强场近似也不等于强场图象。事实上，当把全部哈密顿矩阵元对角化后，弱场图象的结果与强场图象的结果是完全一样的。与此相反，弱场近似的结果与强场近似的结果是不相同的。

(一) d^2 组态在 O_h 场中的能级

我们以 d^2 组态为例，示范这种方法，然后不加推导地列出 d^{8-6} 的哈密顿矩阵元。

根据前面的关于单电子 d 轨道的 O_h 晶场公式，我们有

$$E(t_{2g}) = -4D_q,$$

$$E(e_g) = 6D_q,$$

因此，两个 d 电子体系的晶场能为：

$$\begin{cases} t_{2g}(1)t_{2g}(2): (-4D_q) + (-4D_q) = -8D_q, \\ t_{2g}(1)e_g(2): (-4D_q) + (6D_q) = 2D_q, \\ e_g(1)e_g(2): (6D_q) + (6D_q) = 12D_q. \end{cases} \quad (4-122)$$

能级的分裂情况如图4-8。

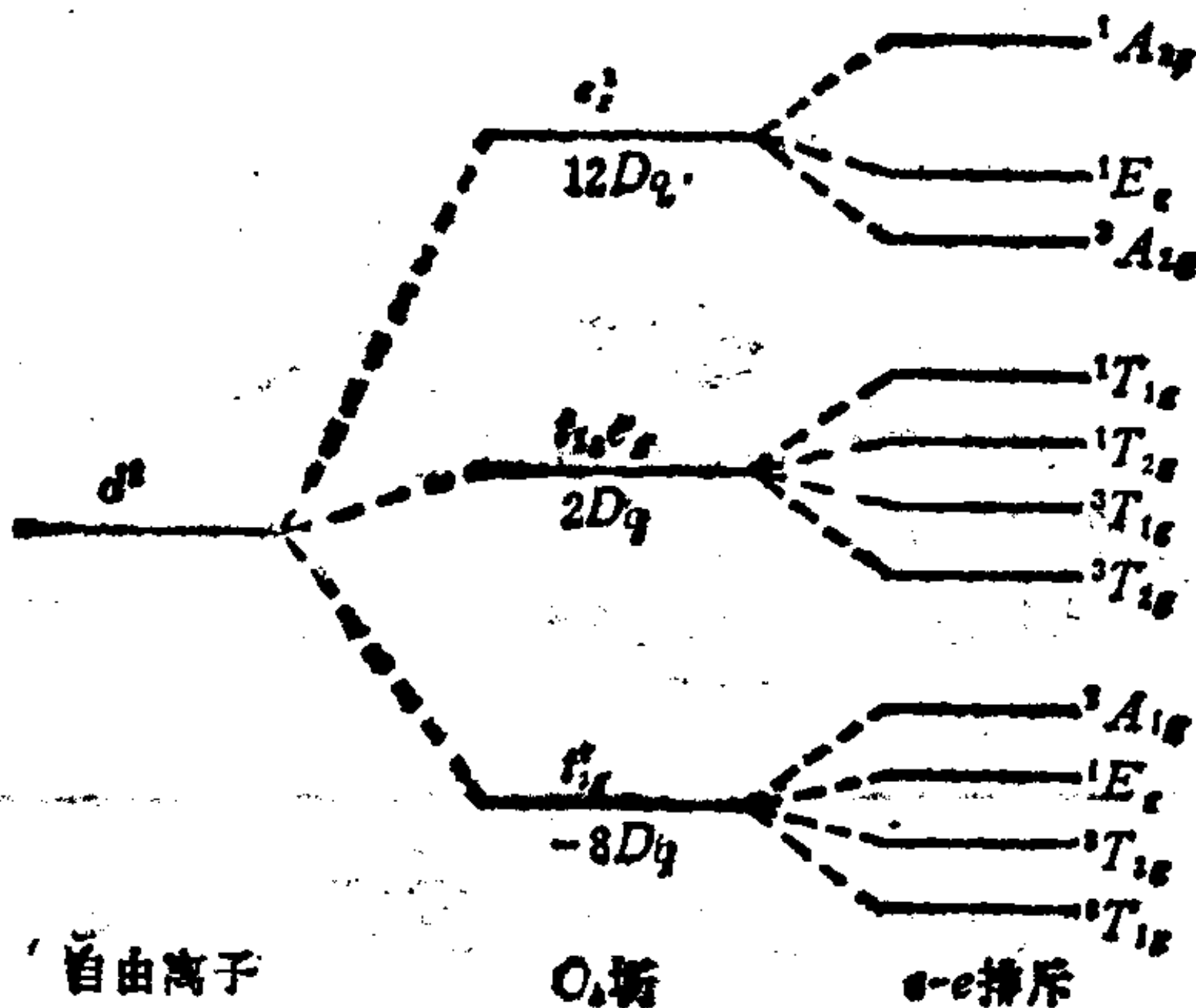


图4-8. d^2 组态在 O_h 场中的能级分裂 (强场图象)

按 Jørgensen 的工作，考虑到自旋多重性后，由表示的直积的约化公式，得表4-12 (表中省去了偶宇称脚标 g)。

表4-12

强场图象中 d^n 的立方晶场能级分布

d	$e \quad {}^2E$ $t_2 \quad {}^2T_2$
d^2	$e^2 \quad {}^1A_1 \oplus {}^3A_2 \oplus {}^1E$ $et_2 \quad {}^1T_1 \oplus {}^3T_1 \oplus {}^1T_2 \oplus {}^3T_2$ $(t_2)^2 \quad {}^1A_1 \oplus {}^1E \oplus {}^3T_1 \oplus {}^1T_2$
d^3	$e^3 \quad {}^2E$ $e^2t_2 \quad 2^2T_1 \oplus {}^4T_1 \oplus 2^2T_2$ $e(t_2)^2 \quad 2^2A_1 \oplus {}^2A_2 \oplus 2^2E \oplus 2^2T_1 \oplus {}^4T_1 \oplus 2^2T_2 \oplus {}^4T_2$ $(t_2)^3 \quad {}^4A_2 \oplus {}^2E \oplus {}^2T_1 \oplus {}^2T_2$
d^4	$e^4 \quad {}^1A_1$ $e^3t_2 \quad {}^1T_1 \oplus {}^3T_1 \oplus {}^1T_2 \oplus {}^3T_2$ $e^2(t_2)^2 \quad 2^1A_1 \oplus {}^1A_2 \oplus {}^3A_2 \oplus 3^1E \oplus {}^3E \oplus {}^1T_1 \oplus 3^3T_1 \oplus 3^1T_2 \oplus 2^3T_2 \oplus {}^5T_2$ $e(t_2)^3 \quad {}^1A_1 \oplus {}^3A_1 \oplus {}^1A_2 \oplus {}^3A_2 \oplus {}^1E \oplus 2^3E \oplus {}^5E \oplus 2^1T_1 \oplus 2^3T_1 \oplus 2^1T_2 \oplus 2^3T_2$ $(t_2)^4 \quad {}^1A_1 \oplus {}^1E \oplus {}^3T_1 \oplus {}^1T_2$
d^5	$t_2 e^4 \quad {}^2T_2$ $(t_2)^2 e^3 \quad 2^2A_1 \oplus {}^2A_2 \oplus 2^2E \oplus 2^2T_1 \oplus {}^4T_1 \oplus 2^2T_2 \oplus {}^4T_2$ $(t_2)^3 e^2 \quad 2^2A_1 \oplus {}^4A_1 \oplus {}^6A_1 \oplus {}^2A_2 \oplus {}^4A_2 \oplus 3^2E \oplus 2^4E \oplus 4^2T_1 \oplus {}^4T_1 \oplus 4^2T_2 \oplus {}^4T_2$ $(t_2)^4 e \quad 2^2A_1 \oplus {}^2A_2 \oplus 2^2E \oplus 2^2T_1 \oplus {}^4T_1 \oplus 2^2T_2 \oplus {}^4T_2$ $(t_2)^5 \quad {}^2T_2$

我们不写 d^6-d^9 的分裂了, 因为 d^n 电子组态等效于 d^{10-n} 空穴组态。

现在我们来求强场基函。

a) $(t_2)^2$ 组态

O群不可约基 t_2 是三维表示的基, 它有三个分量, 即

$$t_2 = \begin{cases} \xi \equiv d_{yz}, \\ \eta \equiv d_{xz}, \\ \zeta \equiv d_{xy}. \end{cases} \quad (4-123)$$

两个电子填充 t_2 轨道，其可能的排布如表4-13。

表4-13 两个电子在 t_2 轨道上的可能排布

	M_s		
	1	0	-1
(ξ, ξ)		(ξ^+, ξ^-)	
(η, η)		(η^+, η^-)	
(ζ, ζ)		(ζ^+, ζ^-)	
(ξ, η)	(ξ^+, ξ^+)	$(\xi^+, \eta^-), (\xi^-, \eta^+)$	(ξ^-, η^-)
(η, ζ)	(η^+, ξ^+)	$(\eta^+, \zeta^-), (\eta^-, \zeta^+)$	(η^-, ζ^-)
(ζ, ξ)	(ξ^+, ξ^+)	$(\zeta^+, \xi^-), (\zeta^-, \xi^+)$	(ζ^-, ξ^-)

选行列式波函 $|\xi^+\xi^-|$ 、 $|\eta^+\eta^-|$ 、 $|\zeta^+\zeta^-|$ 为 O 群的不可约基，

表4-14 $|\xi^+\xi^-|$ 、 $|\eta^+\eta^-|$ 、 $|\zeta^+\zeta^-|$ 在 O 群下的变换

	I	C_3	C_2	C'_2	C_4
$ \xi^+\xi^- $	$ \xi^+\xi^- $	$ \eta^+\eta^- $	$ \xi^+\xi^- $	$ \eta^+\eta^- $	$ \eta^+\eta^- $
$ \eta^+\eta^- $	$ \eta^+\eta^- $	$ \zeta^+\zeta^- $	$ \eta^+\eta^- $	$ \xi^+\xi^- $	$ \xi^+\xi^- $
$ \zeta^+\zeta^- $	$ \zeta^+\zeta^- $	$ \xi^+\xi^- $	$ \zeta^+\zeta^- $	$ \zeta^+\zeta^- $	$ \zeta^+\zeta^- $
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
χ	3	0	3	1	1

根据前面已讨论过的 O 群下的 ξ 、 η 、 ζ 变换矩阵，我们得出表 4-14。

由 O 群的特征标表可知，上表中的 χ 可约化为：

$$\chi = \chi(A_1) + \chi(E). \quad (4-124)$$

这说明， $|\xi^+\xi^-|$ 、 $|\eta^+\eta^-|$ 、 $|\zeta^+\zeta^-|$ 可约化为 ${}^1A_1 \oplus {}^1E$ 。

设

$$|{}^1A_1\rangle = a|\xi^+\xi^-| + b|\eta^+\eta^-| + c|\zeta^+\zeta^-|, \quad (4-125)$$

对于 $C_3(\xi \rightarrow \eta \rightarrow \zeta \rightarrow \xi)$ ，我们有

$$C_3|{}^1A_1\rangle = a|\eta^+\eta^-| + b|\zeta^+\zeta^-| + c|\xi^+\xi^-|. \quad (4-126)$$

由于 1A_1 是恒等表示，故

$$C_3|{}^1A_1\rangle = |{}^1A_1\rangle. \quad (4-127)$$

由 (4-126) 和 (4-127) 两式相等，得到

$$a = b = c. \quad (4-128)$$

归一化 $\langle {}^1A_1 | {}^1A_1 \rangle = 1$ ，则

$$a = b = c = \frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (4-129)$$

因此

$$|{}^1A_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\xi^+\xi^-| + |\eta^+\eta^-| + |\zeta^+\zeta^-|). \quad (4-130)$$

设

$$|{}^1E\varepsilon\rangle = a'|\xi^+\xi^-| + b'|\eta^+\eta^-| + c'|\zeta^+\zeta^-|, \quad (4-131)$$

对 $C_4(\xi \rightarrow -\eta, \eta \rightarrow \xi, \zeta \rightarrow -\zeta)$ ，我们有

$$C_4|{}^1E\varepsilon\rangle = a'|\eta^+\eta^-| + b'|\xi^+\xi^-| + c'|\zeta^+\zeta^-|. \quad (4-132)$$

据 O 群表，应有

$$C_4|{}^1E\varepsilon\rangle = -|{}^1E\varepsilon\rangle. \quad (4-133)$$

因此，由 (4-132) 和 (4-133) 两式右端相等，得

$$a' = -b', \quad c' = -c' = 0. \quad (4-134)$$

归一化 $\langle {}^1E\varepsilon | {}^1E\varepsilon \rangle$ ，则

$$a' = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (4-135)$$

因此

$$|{}^1E\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\xi^+\xi^-| - |\eta^+\eta^-|). \quad (4-136)$$

设

$$|{}^1E\theta\rangle = a''|\xi^+\xi^-| + b''|\eta^+\eta^-| + c''|\xi^+\xi^-|, \quad (4-137)$$

则由正交条件 $\langle {}^1E\varepsilon | {}^1E\theta \rangle = 0$ 和 $\langle {}^1E\theta | {}^1A_1 \rangle = 0$, 得

$$\begin{cases} a'' + b'' + c'' = 0, \\ a'' - b'' = 0. \end{cases} \quad (4-138)$$

故

$$c'' = -2a'', \quad a'' = b''. \quad (4-139)$$

由归一化 $\langle {}^1E\theta | {}^1E\theta \rangle$ 条件, 则

$$a'' = \frac{1}{\sqrt{6}}. \quad (4-140)$$

因此

$$|{}^1E\theta\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\xi^+\xi^-| + |\eta^+\eta^-| - 2|\xi^+\xi^-|). \quad (4-141)$$

现在考虑 $M_s = 1$ 的行列式波函数 $|\xi^+\eta^+|$ 、 $|\eta^+\xi^+|$ 、 $|\xi^+\xi^+|$. 在 O 群变换下, 上面这三个行列式波函数的变换行为如表4-15.

由 O 群的特征标表可见

$$\chi = \chi({}^3T_1).$$

因此, 上述三个行列式波函数属于 3T_1 的基 ($M_s = 1$), 即

$$\begin{cases} |{}^3T_1z\rangle = |\xi^+\eta^+|, \\ |{}^3T_1x\rangle = |\eta^+\xi^+|, \\ |{}^3T_1y\rangle = |\xi^+\xi^+|. \quad (M_s = 1) \end{cases} \quad (4-142)$$

同理,

$$\begin{cases} |{}^3T_1z\rangle = |\xi^-\eta^-|, \\ |{}^3T_1x\rangle = |\eta^-\xi^-|, \\ |{}^3T_1y\rangle = |\xi^-\xi^-|. \quad (M_s = -1) \end{cases} \quad (4-143)$$

表4-15

| $\xi^+\eta^+$ ⟩、| $\eta^+\zeta^+$ ⟩、| $\zeta^+\xi^+$ ⟩在O群下的变换

	I	C_3	C_2	C_2'	C_4
$\xi^+\eta^+$ ⟩	$\xi^+\eta^+$ ⟩	$\eta^+\zeta^+$ ⟩	$\xi^+\eta^+$ ⟩	- $\xi^+\eta^+$ ⟩	$\xi^+\eta^+$ ⟩
$\eta^+\zeta^+$ ⟩	$\eta^+\zeta^+$ ⟩	$\zeta^+\xi^+$ ⟩	- $\eta^+\zeta^+$ ⟩	$\zeta^+\xi^+$ ⟩	$\zeta^+\xi^+$ ⟩
$\zeta^+\xi^+$ ⟩	$\zeta^+\xi^+$ ⟩	$\xi^+\eta^+$ ⟩	- $\zeta^+\xi^+$ ⟩	$\eta^+\zeta^+$ ⟩	- $\eta^+\zeta^+$ ⟩
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$
χ	3	0	-1	-1	1

用自旋降算符 \hat{S}_- ，可由| 3T_1 ⟩ ($M_s=1$)求得| 3T_1 ⟩ ($M_s=0$)，结果如下：

$$\begin{cases} |{}^3T_{1z}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\xi^-\eta^+\rangle + |\xi^+\eta^-\rangle), \\ |{}^3T_{1x}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\eta^-\zeta^+\rangle + |\eta^+\zeta^-\rangle), \\ |{}^3T_{1y}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\zeta^-\xi^+\rangle + |\zeta^+\xi^-\rangle). \quad (M_s=0) \end{cases} \quad (4-144)$$

与上面三个函数正交的函数为：

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(|\xi^-\eta^+\rangle - |\xi^+\eta^-\rangle), \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\eta^-\zeta^+\rangle - |\eta^+\zeta^-\rangle), \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\zeta^-\xi^+\rangle - |\zeta^+\xi^-\rangle). \quad (M_s=0) \end{cases}$$

它对应的特征标为 $\chi = 3, 0, -1, 1, -1$ ，正好与 T_2 的特征标

一样，所以上面这三个函数属于 1T_2 ：

$$\begin{cases} |{}^1T_2\xi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\xi^-\eta^+| - |\xi^+\eta^-|), \\ |{}^1T_2\xi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\eta^-\xi^+| - |\eta^+\xi^-|), \\ |{}^1T_2\eta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\xi^-\xi^+| - |\xi^+\xi^-|). \end{cases} \quad (M_s = 0) \quad (4-145)$$

b) e^2 组态

令

$$|\theta\rangle \equiv |d_{z^2}\rangle,$$

$$|\varepsilon\rangle \equiv |d_{x^2-y^2}\rangle,$$

则两个电子填充 e 轨道的排布情况如表4-16。

表4-16

两个电子在 e 轨道上的可能排布

	M_s		
	1	0	-1
(θ, θ)		(θ^+, θ^-)	
$(\varepsilon, \varepsilon)$		$(\varepsilon^+, \varepsilon^-)$	
(θ, ε)	$(\theta^+, \varepsilon^+)$	$(\theta^+, \varepsilon^-), (\theta^-, \varepsilon^+)$	$(\theta^-, \varepsilon^-)$

因为

$$\chi(E \otimes E) = 4, 1, 4, 0, 0, \quad (4-146)$$

故

$$\chi(E \otimes E) = \chi(A_1) + \chi(A_2) + \chi(E),$$

因而

$$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E. \quad (4-147)$$

即

$${}^3e \otimes {}^2e = {}^1A_1 \oplus {}^3A_2 \oplus {}^1E. \quad (4-148)$$

这说明. 直积 $e \otimes e$ 可分解为两个一维表示 1A_1 、 3A_2 和一个二维表示 1E . 现在我们来求这三个不可约表示的基函. 因为

$$\begin{cases} C_3|\theta\rangle = -\frac{1}{2}|\theta\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\epsilon\rangle, \\ C_3|\epsilon\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2}|\theta\rangle - \frac{1}{2}|\epsilon\rangle, \end{cases} \quad (4-149)$$

故

$$\begin{aligned} C_3|\theta^+\epsilon^+\rangle &= \left| \left(-\frac{1}{2}\theta^+ + \frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon^+ \right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\theta^+ - \frac{1}{2}\epsilon^+ \right) \right| \\ &= \frac{\sqrt{3}}{4}|\theta^+\theta^+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4}|\epsilon^+\epsilon^+\rangle + \frac{1}{4}|\theta^+\epsilon^+\rangle - \frac{3}{4}|\epsilon^+\theta^+\rangle \\ &= 0 + 0 + \frac{1}{4}|\theta^+\epsilon^+\rangle + \frac{3}{4}|\theta^+\epsilon^+\rangle \\ &= |\theta^+\epsilon^+\rangle. \end{aligned} \quad (4-150)$$

同理,

$$C_2|\theta^+\epsilon^+\rangle = |\theta^+\epsilon^+\rangle, \quad (4-151)$$

$$C'_2|\theta^+\epsilon^+\rangle = -|\theta^+\epsilon^+\rangle, \quad (4-152)$$

$$C_4|\theta^+\epsilon^+\rangle = -|\theta^+\epsilon^+\rangle. \quad (4-153)$$

于是得特征标为:

$$\chi = 1, 1, 1, -1, -1, \quad (4-154)$$

即 $\chi = \chi(A_2)$. (4-155)

因此, $|\theta^+\epsilon^+\rangle$ 属于 3A_2 ($M_s = 1$); 同理, $|\theta^-\epsilon^-\rangle$ 属于 3A_2 ($M_s = -1$). 用 \hat{S}_- 作用 3A_2 ($M_s = 1$) 可求得 3A_2 ($M_s = 0$), 结果如下:

$$\begin{cases} |{}^3A_2, 1\rangle = |\theta^+\epsilon^+\rangle, \\ |{}^3A_2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\theta^+\epsilon^-\rangle + |\theta^-\epsilon^+\rangle), \\ |{}^3A_2, -1\rangle = |\theta^-\epsilon^-\rangle. \end{cases} \quad (4-156)$$

剩下的三个函数 $|\theta^+\theta^-\rangle$ 、 $|\epsilon^+\epsilon^-\rangle$ 、 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\theta^+\epsilon^-\rangle - |\theta^-\epsilon^+\rangle)$

属于 1A_1 、 1E , 令

$$|{}^1A_1\rangle = a|\theta^+\theta^-\rangle + b|\varepsilon^+\varepsilon^-\rangle + \frac{c}{\sqrt{2}}(|\theta^+\varepsilon^-\rangle - |\theta^-\varepsilon^+\rangle), \quad (4-157)$$

则

$$C_4|{}^1A_1\rangle = a|\theta^+\theta^-\rangle + b|\varepsilon^+\varepsilon^-\rangle + \frac{c}{\sqrt{2}}(|\theta^-\varepsilon^+\rangle - |\theta^+\varepsilon^-\rangle).$$

再由

$$C_4|{}^1A_1\rangle = |{}^1A_1\rangle,$$

我们得

$$C = 0.$$

故

$$|{}^1A_1\rangle = a|\theta^+\theta^-\rangle + b|\varepsilon^+\varepsilon^-\rangle.$$

又

$$\begin{aligned} C_3|{}^1A_1\rangle = & a\left[\frac{1}{4}|\theta^+\theta^-\rangle + \frac{3}{4}|\varepsilon^+\varepsilon^-\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4}|\theta^+\varepsilon^-\rangle - \right. \\ & \left. \frac{\sqrt{3}}{4}|\varepsilon^-\theta^+\rangle\right] + b\left[\frac{3}{4}|\theta^+\theta^-\rangle + \frac{1}{4}|\varepsilon^+\varepsilon^-\rangle + \frac{\sqrt{3}}{4}|\theta^+\varepsilon^-\rangle \right. \\ & \left. + \frac{\sqrt{3}}{4}|\varepsilon^+\theta^-\rangle\right], \end{aligned}$$

而据群表,

$$C_3|{}^1A_1\rangle = |{}^1A_1\rangle,$$

故得

$$a = b.$$

归一化后, 有

$$|{}^1A_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\theta^+\theta^-\rangle + |\varepsilon^+\varepsilon^-\rangle). \quad (4-158)$$

剩下的函数

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\theta^+\theta^-\rangle - |\varepsilon^+\varepsilon^-\rangle),$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\theta^+\varepsilon^-\rangle - |\theta^-\varepsilon^+\rangle)$$

属于 1E .

令

$$|{}^1E\varepsilon\rangle = \frac{a}{\sqrt{2}}(|\theta^+\theta^-| - |\varepsilon^+\varepsilon^-|) + \frac{b}{\sqrt{2}}(|\theta^+\varepsilon^-| - |\theta^-\varepsilon^+|),$$

(4-159)

则

$$C_4|{}^1E\varepsilon\rangle = \frac{a}{\sqrt{2}}(|\theta^+\theta^-| - |\varepsilon^+\varepsilon^-|) + \frac{b}{\sqrt{2}}(-|\theta^+\varepsilon^-| + |\theta^-\varepsilon^+|).$$

但据群表, 应有

$$C_4|{}^1E\varepsilon\rangle = -|{}^1E\varepsilon\rangle,$$

故得

$$a = 0, b = 1.$$

同理可得 $|{}^1E\theta\rangle$, 结果如下:

$$\begin{cases} |{}^1E\theta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\theta^+\theta^-| - |\varepsilon^+\varepsilon^-|), \\ |{}^1E\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\theta^+\varepsilon^-| - |\theta^-\varepsilon^+|). \end{cases}$$

(4-160)

c) t_2e 组态

两个电子填充 t_2 和 e 轨道, 其可能的排布方式如表4-17.

表4-17

两个电子在 t_2 、 e 轨道上的排布情况

	M_s		
	1	0	-1
(θ, ξ)	(θ^+, ξ^+)	$(\theta^+, \xi^-), (\theta^-, \xi^+)$	(θ^-, ξ^-)
(θ, η)	(θ^+, η^+)	$(\theta^+, \eta^-), (\theta^-, \eta^+)$	(θ^-, η^-)
(θ, ζ)	(θ^+, ζ^+)	$(\theta^+, \zeta^-), (\theta^-, \zeta^+)$	(θ^-, ζ^-)
(e, ξ)	(e^+, ξ^+)	$(e^+, \xi^-), (e^-, \xi^+)$	(e^-, ξ^-)
(e, η)	(e^+, η^+)	$(e^+, \eta^-), (e^-, \eta^+)$	(e^-, η^-)
(e, ζ)	(e^+, ζ^+)	$(e^+, \zeta^-), (e^-, \zeta^+)$	(e^-, ζ^-)

用上面相同的方法，求得的结果如下：

$$\begin{cases} |^3T_2, 1, \xi\rangle = \frac{1}{2}|\xi^+\theta^+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|\xi^+\epsilon^+\rangle, \\ |^3T_2, 1, \eta\rangle = \frac{1}{2}|\eta^+\theta^+\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\eta^+\epsilon^+\rangle, \\ |^3T_2, 1, \zeta\rangle = |\zeta^+\theta^+\rangle. \end{cases} \quad (4-161)$$

$$\begin{cases} |^3T_1, 1, x\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2}|\xi^+\theta^+\rangle + \frac{1}{2}|\xi^+\epsilon^+\rangle, \\ |^3T_1, 1, y\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2}|\eta^+\theta^+\rangle - \frac{1}{2}|\eta^+\epsilon^+\rangle, \\ |^3T_1, 1, z\rangle = |\zeta^+\epsilon^+\rangle. \end{cases} \quad (4-162)$$

$$\begin{cases} |^1T_2, \xi\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}}(|\theta^+\xi^-\rangle - |\theta^-\xi^+\rangle) - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}(|\epsilon^+\xi^-\rangle - |\epsilon^-\xi^+\rangle), \\ |^1T_2, \eta\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}}(|\theta^+\eta^-\rangle - |\theta^-\eta^+\rangle) + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}(|\epsilon^+\eta^-\rangle - |\epsilon^-\eta^+\rangle), \\ |^1T_2, \zeta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\epsilon^+\xi^-\rangle - |\epsilon^-\xi^+\rangle). \end{cases} \quad (4-163)$$

$$\begin{cases} |^1T_1, x\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}(|\theta^+\xi^-\rangle - |\theta^-\xi^+\rangle) - \frac{1}{2\sqrt{2}}(|\epsilon^+\xi^-\rangle - |\epsilon^-\xi^+\rangle), \\ |^1T_1, y\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}(|\theta^+\eta^-\rangle - |\theta^-\eta^+\rangle) - \frac{1}{2\sqrt{2}}(|\epsilon^+\eta^-\rangle - |\epsilon^-\eta^+\rangle), \\ |^1T_1, z\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|\epsilon^+\xi^-\rangle - |\epsilon^-\xi^+\rangle). \end{cases} \quad (4-164)$$

用自旋降算符 \hat{S}_- ，可分别由(4-161)、(4-162)式求得：

$$\begin{aligned} &|^3T_2, -1, \xi\rangle, |^3T_2, -1, \eta\rangle, |^3T_2, -1, \zeta\rangle, |^3T_2, 0, \xi\rangle, \\ &|^3T_2, 0, \eta\rangle, |^3T_2, 0, \zeta\rangle, |^3T_1, -1, x\rangle, |^3T_1, -1, y\rangle, \\ &|^3T_1, -1, z\rangle, |^3T_1, 0, x\rangle, |^3T_1, 0, y\rangle, |^3T_1, 0, z\rangle. \end{aligned}$$

我们已求得强场图象中 $d^2(O_h)$ 基函，下一步是用简并态微扰

论求哈密顿矩阵元. 在计算矩阵元时, 我们先回忆一下第二章中关于哈密顿矩阵元计算的正交定理, 它说: (1) 不同的不可约表示间的哈密顿矩阵元必等于零; (2) 同一不可约表示的不相同基函数分量间的哈密顿矩阵元必为零; (3) 相同的不可约表示基函数的矩阵元值, 与基的分量无关.

我们已求得 $d^2(O_h)$ 的晶场矩阵元, 现在求它们在电子-电子排斥作用下的分裂, 即求 \mathcal{H}_{e-e} 的矩阵元. 利用第二章关于库仑积分 J 和交换积分 K 的表2-10, 我们求得实 d 轨道 a, b, c, d 间的 \mathcal{H}_{e-e} 矩阵元如表4-18、4-19、4-20.

表4-18

库仑积分 J 的表示式

a	b	c	d	$\langle ab e^2/r_{12} cd \rangle$
θ	θ	θ	θ	$A + 4B + 3C$
e	e	e	e	
ζ	ζ	ζ	ζ	
η	η	η	η	
ξ	ξ	ξ	ξ	
θ	e	θ	e	$A - 4B + C$
θ	ζ	θ	ζ	
θ	η	θ	η	$A + 2B + C$
θ	ξ	θ	ξ	
e	ζ	e	ζ	$A + 4B + C$
e	η	e	η	$A - 2B + C$
e	ξ	e	ξ	
ζ	η	ζ	η	
ζ	ξ	ζ	ξ	
η	ξ	η	ξ	

表4-19

交换积分 K 的表示式

a	b	c	d	$\langle ab e^2/r_{12} cd\rangle$
θ	e	e	θ	$4B+C$
θ	ξ	ξ	θ	
θ	η	η	θ	$B+C$
θ	ξ	ξ	θ	
e	ξ	ξ	e	C
e	η	η	e	$3B+C$
e	ξ	ξ	e	
ξ	η	η	ξ	
ξ	ξ	ξ	ξ	
η	ξ	ξ	η	

表4-20

不为零的 $\langle ab|e^2/r_{12}|cd\rangle$ 矩阵元

a	b	c	d	$\langle ab e^2/r_{12} cd\rangle$
θ	ξ	η	ξ	$\sqrt{3}B$
θ	ξ	ξ	η	
θ	e	η	η	
θ	e	ξ	ξ	$-\sqrt{3}B$
θ	η	ξ	ξ	$-2\sqrt{3}B$
θ	η	e	η	
θ	ξ	e	ξ	$2\sqrt{3}B$
e	ξ	η	ξ	$3B$
e	ξ	ξ	η	$-3B$

利用上面三个表以及第二章有关双粒子算符矩阵元计算的几条定理, 不难求得 \mathcal{V}_{ee} 矩阵元。首先算 $\Delta E(^3A_2, e^2)$:

$$\Delta E(^3A_2, e^2) = \langle ^3A_2, e^2 | \mathcal{H}_{e-e} | ^3A_2, e^2 \rangle. \quad (4-165)$$

根据计算哈密顿矩阵元的定理,

$$\begin{aligned} \langle ^3A_2, e^2, 1 | \mathcal{H}_{e-e} | ^3A_2, e^2, 1 \rangle &= \langle ^3A_2, e^2, 0 | \mathcal{H}_{e-e} | ^3A_2, e^2, 0 \rangle \\ &= \langle ^3A_2, e^2, -1 | \mathcal{H}_{e-e} | ^3A_2, e^2, -1 \rangle, \end{aligned} \quad (4-166)$$

即 3A_2 的对角元与 $M_S = 1, 0, -1$ 的值无关. 因此, 只需任选一个 $|^3A_2, M_S\rangle$ 计算就行了. 我们选

$$|^3A_2, e^2, 1\rangle = |\theta^+ \varepsilon^+\rangle.$$

于是,

$$\begin{aligned} \Delta E(^3A_2) &= \langle |\theta^+ \varepsilon^+ | \left| \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| |\theta^+ \varepsilon^+ \rangle \\ &= \langle \theta^+ \varepsilon^+ | \frac{e^2}{r_{12}} | \theta^+ \varepsilon^+ \rangle - \langle \theta^+ \varepsilon^+ | \frac{e^2}{r_{12}} | \varepsilon^+ \theta^+ \rangle \\ &= J(\theta\varepsilon) - K(\theta\varepsilon). \end{aligned} \quad (4-167)$$

查表4-18和表4-19, 得

$$\Delta E(^3A_2) = (A - 4B + C) - (4B + C) = A - 8B. \quad (4-168)$$

考虑 $^1A_{1g}$:

由(4-130)和(4-158)式知, 有两个 1A_1 :

$$\begin{cases} |^1A_1(t_2^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\xi^+ \xi^-| + |\eta^+ \eta^-| + |\zeta^+ \zeta^-|); \\ |^1A_1(e^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\theta^+ \theta^-| + |\varepsilon^+ \varepsilon^-|). \end{cases} \quad (4-169)$$

据第二章关于 \mathcal{H} 矩阵元计算的定理, 两个重复不可约表示间矩阵元 $\langle ^1A_1(t_2^2) | \mathcal{H}_{e-e} | ^1A_1(e^2) \rangle$ 不一定为零, 应予计算. 所以算 $\Delta E(^1A_1)$ 需解 2×2 久期方程:

$$\begin{aligned} &\langle ^1A_1(e^2) | \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} | ^1A_1(e^2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle (|\theta^+ \theta^-| + |\varepsilon^+ \varepsilon^-|) | \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} | (|\theta^+ \theta^-| + |\varepsilon^+ \varepsilon^-|) \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \left\{ \langle \theta^+ \theta^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \theta^+ \theta^- \rangle - 0 + \langle \varepsilon^+ \varepsilon^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varepsilon^+ \varepsilon^- \rangle - 0 \right. \\
&\quad \left. + \langle \theta^+ \varepsilon^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varepsilon^+ \theta^- \rangle + \langle \varepsilon^+ \theta^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \theta^+ \varepsilon^- \rangle \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ (A + 4B + 3C) + (A + 4B + 3C) + (4B + C) + (4B + C) \right\} \\
&= A + 8B + 4C. \tag{4-170}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\langle {}^1A_1(t_2^2) \left| \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| {}^1A_1(t_2^2) \rangle \\
&= \frac{1}{3} \left\{ \langle (|\xi^+ \xi^-| + |\eta^+ \eta^-| + |\zeta^+ \zeta^-|) \left| \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| (|\xi^+ \xi^-| \right. \\
&\quad \left. + |\eta^+ \eta^-| + |\zeta^+ \zeta^-|) \rangle \right\} \\
&= \frac{1}{3} \left\{ \langle |\xi^+ \xi^-| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\xi^+ \xi^-| \rangle + \langle |\eta^+ \eta^-| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\eta^+ \eta^-| \rangle \right. \\
&\quad + \langle |\zeta^+ \zeta^-| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\zeta^+ \zeta^-| \rangle + \langle |\xi^+ \xi^-| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\eta^+ \eta^-| \rangle \\
&\quad + \langle |\eta^+ \eta^-| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\xi^+ \xi^-| \rangle + \langle |\xi^+ \xi^-| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\zeta^+ \zeta^-| \rangle \\
&\quad + \langle |\zeta^+ \zeta^-| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\xi^+ \xi^-| \rangle + \langle |\eta^+ \eta^-| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\zeta^+ \zeta^-| \rangle \\
&\quad \left. + \langle |\zeta^+ \zeta^-| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\eta^+ \eta^-| \rangle \right\} \\
&= \frac{1}{3} \left\{ \langle \xi^+ \xi^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \xi^+ \xi^- \rangle - 0 + \langle \eta^+ \eta^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \eta^+ \eta^- \rangle - 0 \right. \\
&\quad + \langle \zeta^+ \zeta^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \zeta^+ \zeta^- \rangle - 0 + \langle \xi^+ \eta^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \eta^+ \xi^- \rangle \\
&\quad \left. + \langle \eta^+ \xi^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \xi^+ \eta^- \rangle + \langle \xi^+ \zeta^- \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \zeta^+ \xi^- \rangle \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \xi^+ \xi^- | \frac{e^2}{r_{12}} | \xi^+ \xi^- \rangle + \langle \eta^+ \xi^- | \frac{e^2}{r_{12}} | \xi^+ \eta^- \rangle \\
& + \langle \xi^+ \eta^- | \frac{e^2}{r_{12}} | \eta^+ \xi^- \rangle \}.
\end{aligned}$$

查表4-20, 得

$$\begin{aligned}
& \langle {}^1A_1(t_2^2) | \frac{e^2}{r_{12}} | {}^1A_1(t_2^2) \rangle \\
& = \frac{1}{3} \left\{ (A + 4B + 3C) + (A + 4B + 3C) + (A + 4B + 3C) \right. \\
& \quad \left. + 2(3B + C) + 2(3B + C) + 2(3B + C) \right\} \\
& = A + 10B + 5C. \tag{4-171}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle {}^1A_1(e^2) | \frac{e^2}{r_{12}} | {}^1A_1(t_2^2) \rangle \\
& = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \langle (|\xi^+ \xi^-| + |\eta^+ \eta^-| + |\xi^+ \xi^-|) | \frac{e^2}{r_{12}} | (|\theta^+ \theta^-| \right. \\
& \quad \left. + |\varepsilon^+ \varepsilon^-|) \rangle \right\} \\
& = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \langle |\xi^+ \xi^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\theta^+ \theta^-| \rangle + \langle |\theta^+ \theta^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\xi^+ \xi^-| \rangle \right. \\
& \quad + \langle |\eta^+ \eta^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\theta^+ \theta^-| \rangle + \langle |\theta^+ \theta^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\eta^+ \eta^-| \rangle \\
& \quad + \langle |\xi^+ \xi^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\theta^+ \theta^-| \rangle + \langle |\theta^+ \theta^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\xi^+ \xi^-| \rangle \\
& \quad + \langle |\xi^+ \xi^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\varepsilon^+ \varepsilon^-| \rangle + \langle |\varepsilon^+ \varepsilon^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\xi^+ \xi^-| \rangle \\
& \quad + \langle |\eta^+ \eta^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\varepsilon^+ \varepsilon^-| \rangle + \langle |\varepsilon^+ \varepsilon^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\eta^+ \eta^-| \rangle \\
& \quad \left. + \langle |\xi^+ \xi^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\varepsilon^+ \varepsilon^-| \rangle + \langle |\varepsilon^+ \varepsilon^-| | \frac{e^2}{r_{12}} | |\xi^+ \xi^-| \rangle \right\} \\
& = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \langle \xi^+ \theta^- | \frac{e^2}{r_{12}} | \theta^+ \xi^- \rangle + \langle \eta^+ \theta^- | \frac{e^2}{r_{12}} | \theta^+ \eta^- \rangle \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \zeta^+ \theta^- | \frac{e^2}{r_{12}} | \theta^+ \zeta^- \rangle + \langle \xi^+ \varepsilon^- | \frac{e^2}{r_{12}} | \varepsilon^+ \xi^- \rangle \\
& + \langle \eta^+ \varepsilon^- | \frac{e^2}{r_{12}} | \varepsilon^+ \eta^- \rangle + \langle \zeta^+ \varepsilon^- | \frac{e^2}{r_{12}} | \varepsilon^+ \zeta^- \rangle \} \\
& = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ (B+C) + (B+C) + (4B+C) + (3B+C) \right. \\
& \quad \left. + (3B+C) + C \right\} \\
& = \sqrt{6} (2B+C). \tag{4-172}
\end{aligned}$$

同理可得其他态的矩阵元，结果如表4-21所示。

表4-21 $d^2(O_h)$ 强场哈密顿矩阵元

	${}^1A_{1g}$	
t_2^2	$(A+10B+5C-8D_q$	$\sqrt{6}(2B+C)$
e^2	对称元	$A+8B+4C+12D_q)$
	1E_g	
t_2^2	$(A+B+2C-8D_q$	$-2\sqrt{3}B$
e^2	对称元	$A+2C+12D_q)$
	${}^1T_{2g}$	
t_2^2	$(A+B+2C-8D_q$	$2\sqrt{3}B$
et_2	对称元	$A+2C+2D_q)$
	${}^3T_{1g}$	
t_2^2	$(A-5B-8D_q$	$6B$
et_2	对称元	$A+4B+2D_q)$
	${}^1T_{1g}(et_2)$	
	$A+4B+2C+2D_q$	
	${}^3T_{2g}(et_2)$	
	$A-8B$	
	${}^3A_2(e^2)$	
	$A-8B+12D_q$	

(注意：在 d^2 的对角元中加 $27A-42B+21C$ ，并把 $D_q \rightarrow -D_q$ ，即得 d^8 的矩阵元。)

(二) $d^{3,4,5}$ 的矩阵元

$d^{3,4,5}$ 的计算方法与 d^2 相似, 只是繁难一些, 全部结果如表4-22至表4-24所示。

表4-22 $d^3(O_h)$ 强场哈密顿矩阵元

$$\begin{array}{l}
 {}^2E_g \\
 \left. \begin{array}{l} t_2^3 \\ t_2^2({}^1A_1)e \\ t_2^2({}^1E)e \\ e^3 \end{array} \right\} \begin{pmatrix} 3A-6B+3C-12D_q & -6\sqrt{2}B & -3\sqrt{2}B & 0 \\ & 3A+8B+3C-2D_q & 10B & \sqrt{3}(2B+C) \\ \text{对称元} & & 3A-B+3C-2D_q & 2\sqrt{3}B \\ & & & 3A-8B+4C+18D_q \end{pmatrix} \\
 {}^2T_{1g} \\
 \left. \begin{array}{l} t_2^3 \\ t_2^2({}^3T_1)e \\ t_2^2({}^1T_2)e \\ t_2e^2({}^3A_2) \\ t_2e^2({}^1E) \end{array} \right\} \begin{pmatrix} 3A-6B+3C-12D_q & -3B & 3B & 0 & -2\sqrt{3}B \\ & 3A+3C-2D_q & -3B & 3B & -3\sqrt{3}B \\ & & 3A-6B+3C-2D_q & -3B & -\sqrt{3}B \\ \text{对称元} & & & 3A-6B+3C+3D_q & 2\sqrt{3}B \\ & & & & 3A-2B+3C+8D_q \end{pmatrix} \\
 {}^2T_{2g} \\
 \left. \begin{array}{l} t_2^3 \\ t_2^2({}^3T_1)e \\ t_2^2({}^1T_2)e \\ t_2e^2({}^1A_1) \\ t_2e^2({}^1E) \end{array} \right\} \begin{pmatrix} 3A+5C-12D_q & -3\sqrt{3}B & -5\sqrt{3}B & 4B+2C & 2B \\ & 3A-6B+3C-2D_q & 3B & -3\sqrt{3}B & -3\sqrt{3}B \\ & & 3A+4B+3C-2D_q & -\sqrt{3}B & \sqrt{3}B \\ \text{对称元} & & & 3A+6B+5C+8D_q & 10B \\ & & & & 3A-2B+3C+3D_q \end{pmatrix} \\
 {}^4T_{1g} \\
 \left. \begin{array}{l} t_2^2({}^3T_2)e \\ t_2e^2({}^3A_2) \end{array} \right\} \begin{pmatrix} 3A-3B-2D_q & 6B \\ \text{对称元} & 3A-12B+8D_q \end{pmatrix} \\
 {}^4A_{2g}(t_2^3) \\
 3A-15B-12D_q \\
 {}^4T_{2g}(t_2^2({}^3T_1)e) \\
 3A-15B-2D_q \\
 {}^2A_{1g}(t_2^2({}^1E)e) \\
 3A-11B+3C-2D_q \\
 {}^2A_{2g}(t_2^2({}^1E)e) \\
 3A+9B+3C-2D_q
 \end{array}$$

(注意: 对所有对角元加上 $18A-28B+14C$, 并把 $D_q \rightarrow -D_q$, 即得 d^7 的矩阵元。)

t_2^1	${}^3T_{1g}$	$(6A - 15B + 5C - 16D, \sqrt{6}B, 3\sqrt{2}B, -\sqrt{2}(2B+C), 2\sqrt{2}B, 0, 0)$
$t_2^3({}^2T_1)e$		$(6A - 11B + 4C - 6D, 5\sqrt{3}B, -\sqrt{3}B, 3B, \sqrt{6}B)$
$t_2^3({}^2T_2)e$		$(6A - 3B + 6C - 6D, -3B, 5\sqrt{3}B, \sqrt{2}(B+C), 3\sqrt{2}B)$
$t_2^2({}^3T_1)e^2({}^1A_1)$		$(6A - B + 6C + 4D, -10B, 0, 0, 3\sqrt{2}B)$
$t_2^2({}^3T_1)e^2({}^1E)$		$(6A - 9B + 4C + 4D, -2\sqrt{3}B, -3\sqrt{2}B, 0, 0)$
$t_2^2({}^1T_2)e^2({}^3A_2)$		$(6A - 11B + 4C + 4D, \sqrt{6}B, 0, 0, 0)$
t_2e^3		$(6A - 16B + 5C + 14D, 0, 0, 0, 0)$
		对称元
t_2^1	${}^1T_{2g}$	$(6A - 9B + 7C - 16D, -3\sqrt{2}B, 5\sqrt{6}B, 0, 2\sqrt{2}B, -\sqrt{2}(2B+C), 0)$
$t_2^3({}^2T_1)e$		$(6A - 9B + 6C - 6D, -5\sqrt{3}B, 3B, -3B, -\sqrt{6}B)$
$t_2^3({}^2T_2)e$		$(6A + 3B + 8C - 6D, -3\sqrt{3}B, 5\sqrt{3}B, -5\sqrt{3}B, \sqrt{2}(3B+C), -3B)$
$t_2^2({}^3T_1)e^2({}^3A_2)$		$(6A - 9B + 6C + 4D, -6B, 0, 0, -3\sqrt{6}B)$
$t_2^2({}^1T_2)e^2({}^1E)$		$(6A - 3B + 6C + 4D, \sqrt{6}B, -10B, 0, 0)$
$t_2^2({}^1T_2)e^2({}^1A_1)$		$(6A + 5B + 8C + 4D, \sqrt{6}B, 0, 0, 0)$
t_2e^3		$(6A + 7C + 14D, 0, 0, 0, 0)$
		对称元

$$\begin{array}{l}
 t_2^1 \\
 t_2^3({}^1E)e \\
 t_2^2({}^1A_1)e^2({}^1A_1) \\
 t_2^2({}^1E)e^2({}^1E) \\
 e^4
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 {}^1A_{1g} \\
 -12\sqrt{2}B \\
 6A+6C-6D_4 \\
 6A+14B+11C+4D_4 \\
 6A-3B+6C+4D_4 \\
 6A-16B+8C+24D_4
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 6A+10C-16D_4 \\
 \sqrt{2}(4B+2C) \\
 -12B \\
 20B \\
 2\sqrt{2}B \\
 0
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 0 \\
 -6B \\
 \sqrt{6}(2B+C) \\
 2\sqrt{6}B \\
 0
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} t_2^1 \\ t_2^3 \\ t_2^2 \\ t_2^2 \\ e^4 \end{array}} \right\} \text{对称元}$$

$$\begin{array}{l}
 t_2^4 \\
 t_2^3({}^2E)e \\
 t_2^2({}^1E)e^2({}^1A_1) \\
 t_2^2({}^1A_1)e^2({}^1E) \\
 t_2^2({}^1E)e^2({}^1E)
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 {}^1E_g \\
 -6B \\
 6A-6B+6C-6D_4 \\
 6A+5B+8C+4D_4 \\
 6A+6B+9C+4D_4 \\
 6A-3B+6C+4D_4
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 -\sqrt{2}(2B+C) \\
 -3\sqrt{2}B \\
 10\sqrt{2}B \\
 6A+6B+9C+4D_4 \\
 6A-3B+6C+4D_4
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 2B \\
 -12B \\
 -10\sqrt{2}B \\
 0 \\
 0
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} t_2^4 \\ t_2^3 \\ t_2^2 \\ t_2^2 \\ t_2^2 \end{array}} \right\} \text{对称元}$$

$$\begin{array}{l}
 t_2^2({}^2T_1)e \\
 t_2^2({}^2T_2)e \\
 t_2^2({}^3T_1)e^2({}^3A_2) \\
 t_2^2({}^3T_1)e^2({}^1E) \\
 t_2e^3
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 {}^3T_{2g} \\
 -5\sqrt{3}B \\
 6A-5B+6C-6D_4 \\
 6A-13B+4C+4D_4 \\
 6A-9B+4C+4D_4 \\
 6A-8B+5C+14D_4
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \sqrt{6}B \\
 -3\sqrt{2}B \\
 -2\sqrt{2}B \\
 6A-9B+4C+4D_4 \\
 6A-8B+5C+14D_4
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \sqrt{3}B \\
 3B \\
 -6B \\
 3\sqrt{2}B \\
 0
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \sqrt{6}B \\
 \sqrt{2}(3B+C) \\
 -6B \\
 3\sqrt{2}B \\
 0
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} t_2^2 \\ t_2^2 \\ t_2^2 \\ t_2^2 \\ t_2e^3 \end{array}} \right\} \text{对称元}$$

续表

$t_2^3({}^2T_1)e$	${}^1T_{1g}$	$6A - 3B + 6C - 6D_q$	$5\sqrt{3}B$	$3B$	$\sqrt{6}B$
$t_2^3({}^2T_2)e$		$6A - 3B + 8C - 6D_q$	$-5\sqrt{3}B$	$-5\sqrt{3}B$	$\sqrt{2}(B+C)$
$t_2^2({}^1T_2)e^2({}^1E)$	对称元	$6A - 3B + 6C + 4D_q$			$-\sqrt{6}B$
t_2e^3		$6A - 16B + 7C + 14D_q$			$6A - 16B + 7C + 14D_q$
$t_2^3({}^4A_2)e$	3E_g	$6A - 13B + 4C - 6D_q$	$-4B$	0	0
$t_2^3({}^2E)e$		$6A - 10B + 4C - 6D_q$			$-3\sqrt{2}B$
$t_2^3({}^1E)e^2({}^3A_2)$	对称元				$6A - 11B + 4C + 4D_q$
$t_2^3({}^2E)e$	${}^3A_{2g}$	$6A - 8B + 4C - 6D_q$	$-12B$		
$t_2^2({}^1A_1)e^2({}^3A_2)$	对称元	$6A - 2B + 7C + 4D_q$			
$t_2^3({}^2E)e$	${}^1A_{2g}$	$6A - 12B + 6C - 6D_q$	$6B$		
$t_2^2({}^1E)e^2({}^1E)$	对称元	$6A - 3B + 6C + 4D_q$			
		${}^5E_g(t_2^3({}^4A_2)e)$			
		$6A - 21B - 6D_q$			
		${}^5T_{2g}(t_2^3({}^3T_1)e^2({}^3A_1))$			
		$6A - 21B + 4D_q$			
		${}^3A_{1g}(t_2^3({}^2E)e)$			
		$6A - 12B + 4C - 6D_q$			

(注意: 在所有对角元上加 $9A - 14B + 7C$, 并把 $D_q \rightarrow -D_q$, 即得 d^0 矩阵元.)

表4-24 $d^5(O_h)$ 强场哈密顿矩阵元

	${}^2T_{2g}$	$t_{2}^1({}^1T_2)e$	$t_{2}^2({}^2T_1)e^2$	$t_{2}^3({}^3T_1)e^2$	$t_{2}^4({}^2T_1)e^2$
t_{2}^5	$t_{2}^1({}^3T_1)e$	$t_{2}^2({}^3T_1)e^2$	$t_{2}^3({}^3T_1)e^2$	$t_{2}^4({}^3T_1)e^2$	$t_{2}^5({}^3T_1)e^2$
$10A - 20B + 10C - 20D,$	$-3\sqrt{6}B$	0	0	0	$-2\sqrt{3}B$
$10A - 8B + 9C - 10D,$	$3B$	$-\frac{\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{\sqrt{6}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$
$10A - 18B + 9C - 10D,$	$10A - 16B + 8C$	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$
					$2\sqrt{3}B$
					$10A - 12B + 8C$

续表

$t_2^3(2T_2)e^2(1A_1)$	$t_2^3(2T_2)e^2(1E)$	$t_2^3(1T_2)e^3$	$t_2^3(3T_1)e^3$	t_2e^4
$4B+2C$	$2B$	0	0	0
$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	0	$-4B-C$	0
$-\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	$\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	$-C$	0	0
0	0	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{\sqrt{6}}{2}B$	0
$-10\sqrt{3}B$	0	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$-2\sqrt{3}B$
$10A+2B+12C$	0	$-\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$4B+2C$
	$10A-6B+10C$	$-\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$-2B$
	$10A-18B+9C+10D$	$3B$	$3B$	$-\sqrt{6}B$
	$10A-3B+9C+10D$	$10A-3B+9C+10D$	$10A-3B+9C+10D$	$-3\sqrt{6}B$
	$10A-20B+10C+20D$	$10A-20B+10C+20D$	$10A-20B+10C+20D$	$10A-20B+10C+20D$

2T_1

$$t_2^1({}^3T_1)e \quad \left(\begin{array}{ccccccc} 10A-22B+9C-10D_1 & -3B & \frac{3\sqrt{2}}{2}B & -\frac{3\sqrt{2}}{2}B & \frac{3\sqrt{2}}{2}B & \frac{3\sqrt{6}}{2}B & 0 & -C \end{array} \right)$$

$$t_2^1({}^1T_2)e \quad \left(\begin{array}{ccccccc} 10A-8B+9C-10D_1 & -\frac{3\sqrt{2}}{2}B & -\frac{3\sqrt{2}}{2}B & -\frac{3\sqrt{2}}{2}B & -\frac{15\sqrt{2}}{2}B & -\frac{5\sqrt{6}}{2}B & -4B-C & 0 \end{array} \right)$$

$$t_2^3({}^2T_1)e^2({}^1A_1) \quad \left(\begin{array}{ccccccc} 10A-4B+10C & 0 & 0 & 0 & 10\sqrt{3}B & \frac{3\sqrt{2}}{2}B & -\frac{3\sqrt{2}}{2}B \end{array} \right)$$

$$t_2^3({}^2T_1)e^2({}^1E) \quad \left(\begin{array}{ccccccc} 10A-12B+8C & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3\sqrt{2}}{2}B & -\frac{3\sqrt{2}}{2}B \end{array} \right)$$

$$t_2^3({}^2T_2)e^2({}^3A_2) \quad \left(\begin{array}{ccccccc} 10A-10B+10C & 2\sqrt{3}B & \frac{15\sqrt{2}}{2}B & -\frac{3\sqrt{2}}{2}B \end{array} \right)$$

$$\text{对称元} \quad \left(\begin{array}{ccccccc} 10A-6B+10C & \frac{5\sqrt{6}}{2}B & -\frac{3\sqrt{6}}{2}B \end{array} \right)$$

对称元

$$10A-8B+9C+10D_1 \quad -3B$$

$$t_2^2({}^1T_2)e^3$$

$$t_2^2({}^3T_1)e^3 \quad \left(\begin{array}{ccccccc} 10A-22B+9C+10D_1 \end{array} \right)$$

续表

$${}^2E_g \left[\begin{array}{l} t_2^1({}^1A_1)e \\ t_2^1({}^1E)e \\ t_2^2({}^2E)e^2({}^1A_1) \\ t_2^2({}^2E)e^2({}^3A_2) \\ t_2^2({}^2E)e^2({}^1E) \\ t_2^2({}^1E)e^3 \\ t_2^2({}^1A_1)e^3 \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} 10A - 4B + 12C - 10D, \quad -10B, \quad 6B, \quad 6\sqrt{2}B, \quad -2B, \quad 4B + 2C \\ 10A - 13B + 9C - 10D, \quad 3B, \quad -3\sqrt{3}B, \quad 0, \quad -2B - C, \quad -2B \\ 10A - 4B + 10C, \quad 0, \quad -3B, \quad 0, \quad -6B \\ 10A - 16B + 8C, \quad 2\sqrt{6}B, \quad -3\sqrt{3}B, \quad 6\sqrt{3}B \\ 10A - 12B + 8C, \quad 0, \quad 6\sqrt{2}B \\ 10A - 13B + 9C + 10D, \quad -10B \\ 10A - 4B + 12C + 10D, \end{array} \right]$$

对称元

$${}^2A_{1g} \left[\begin{array}{l} t_2^1({}^1E)e \\ t_2^2({}^2E)e^2({}^1E) \\ t_2^2({}^4A_2)e^2({}^3A_2) \\ t_2^2({}^1E)e^3 \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} 10A - 3B + 9C - 10D, \quad 3\sqrt{2}B, \quad 0, \quad -6B - C \\ 10A - 12B + 8C, \quad -4\sqrt{3}B, \quad 3\sqrt{2}B \\ 10A - 19B + 8C, \quad 0 \\ 10A - 3B + 9C + 10D, \end{array} \right]$$

对称元

$${}^2A_{2g} \left[\begin{array}{l} t_2^1({}^1E)e \\ t_2^2({}^2E)e^2({}^1E) \\ t_2^2({}^1E)e^3 \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} 10A - 23B + 9C - 10D, \quad -3\sqrt{2}B, \quad 2B - C \\ 10A - 12B + 8C, \quad -3\sqrt{2}B \\ 10A - 23B + 9C + 10D, \end{array} \right]$$

对称元

$t_2^1({}^3T_1)e$	${}^4T_{1g}$	$10A - 25B + 6C - 10D_g$	$3\sqrt{2}B$	$-C$
$t_2^3({}^2T_2)e^2({}^3A_2)$	对称元		$10A - 16B + 7C$	$-3\sqrt{2}B$
$t_2^2({}^3T_1)e^3$			$10A - 25B + 6C + 10D_g$	
$t_2^1({}^3T_1)e$			${}^4T_{2g}$	$10A - 17B + 6C - 10D_g$
$t_2^3({}^2E)e^2({}^3A_2)$	对称元		$10A - 22B + 5C$	$-\sqrt{6}B$
$t_2^3({}^3T_1)e^2({}^3A_2)$			$10A - 22B + 5C$	$-\sqrt{6}B$
$t_2^2({}^3T_1)e^3$			$10A - 17B + 6C + 10D_g$	
$t_2^3({}^2E)e^2({}^3A_2)$	4E_g	$10A - 22B + 5C$	$-2\sqrt{3}B$	
$t_2^3({}^4A_2)e^2({}^1E)$	对称元	对称元	$10A - 21B + 5C$	
	${}^6A_{1g}(t_2^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2))$			
	$10A - 35B$			
	${}^4A_1(t_2^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2))$			
	$10A - 25B + 5C$			
	${}^4A_2(t_2^3({}^4A_2)e^2({}^1A_1))$			
	$10A - 13B + 7C$			

§9 离子的基项和洪德定则的破坏

我们知道，按洪德定则，在中心场近似下，基态的自旋多重性 $2S+1$ 最大。与此不同，在点群对称的晶场作用下，基态可能出现自旋配对，使低自旋态变为基态。 $d^{4,5,6,7}$ 组态就会出现这种情况。

(一) 高自旋离子 (O_h 近似)

当 D_q 不太大时， d^n 电子基态的电子在 t_2 、 e 轨道的分布如图4-9。

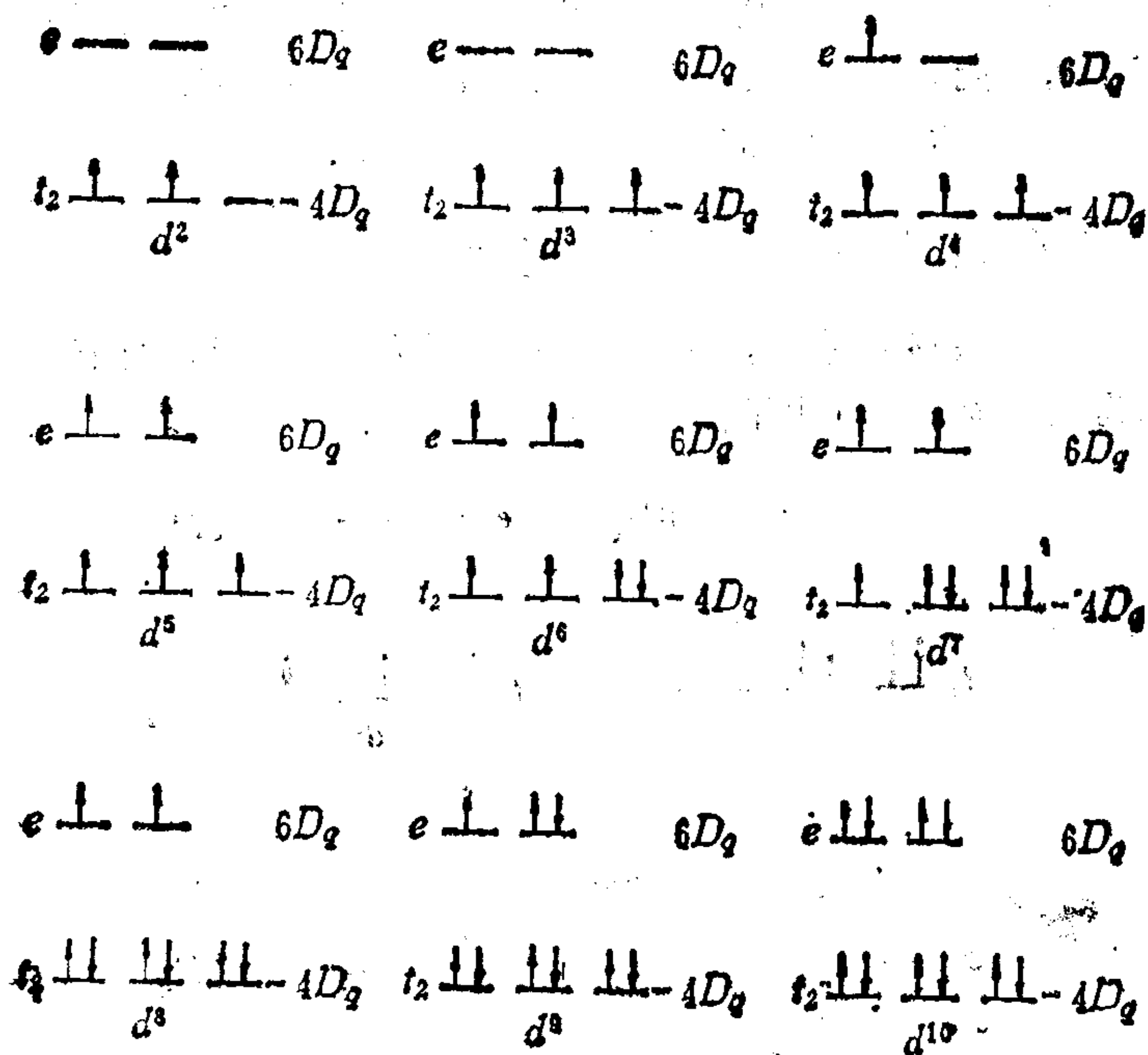


图4-9 高自旋 d^n 离子基态的电子排布

与上图对应的八面体场中 d^n 离子基态的能量如表4-25。

组态	项	d^n	能量	晶场稳定能
t_2^2	3T_1	d^2	$A - 5B - 8D_q$	$8D_q - 3B$
t_2^3	4A_2	d^3	$3A - 15B - 12D_q$	$12D_q$
t_2^3e	5E	d^4	$6A - 21B - 6D_q$	$6D_q$
$t_2^3e^2$	6A_1	d^5	$10A - 35B + 0$	0
$t_2^4e^2$	5T_2	d^6	$15A - 35B + 7C - 4D_q$	$4D_q$
$t_2^5e^2$	4T_1	d^7	$21A - 40B + 14C - 8D_q$	$8D_q - 3B$
$t_2^6e^2$	3A_2	d^8	$28A - 50B + 21C - 12D_q$	$12D_q$
$t_2^6e^3$	2E	d^9	$36A - 56B + 28C - 6D_q$	$6D_q$

上表中的晶场稳定能是描写金属络离子稳定性的量，定义为自由离子基态能减去络离子基态能量。例如 ${}^3T_1(t_2^2)$ 的晶场稳定能是：

$$(A - 8B) - (A - 5B - 8D_q) = 8D_q - 3B.$$

(二) 低自旋离子 (O_h 近似)

当 D_q 足够大时，出现电子配对，对 $d^{4,5,6,7}$ 来说，可能出现基态为低自旋态，其电子排布如图4-10所示。

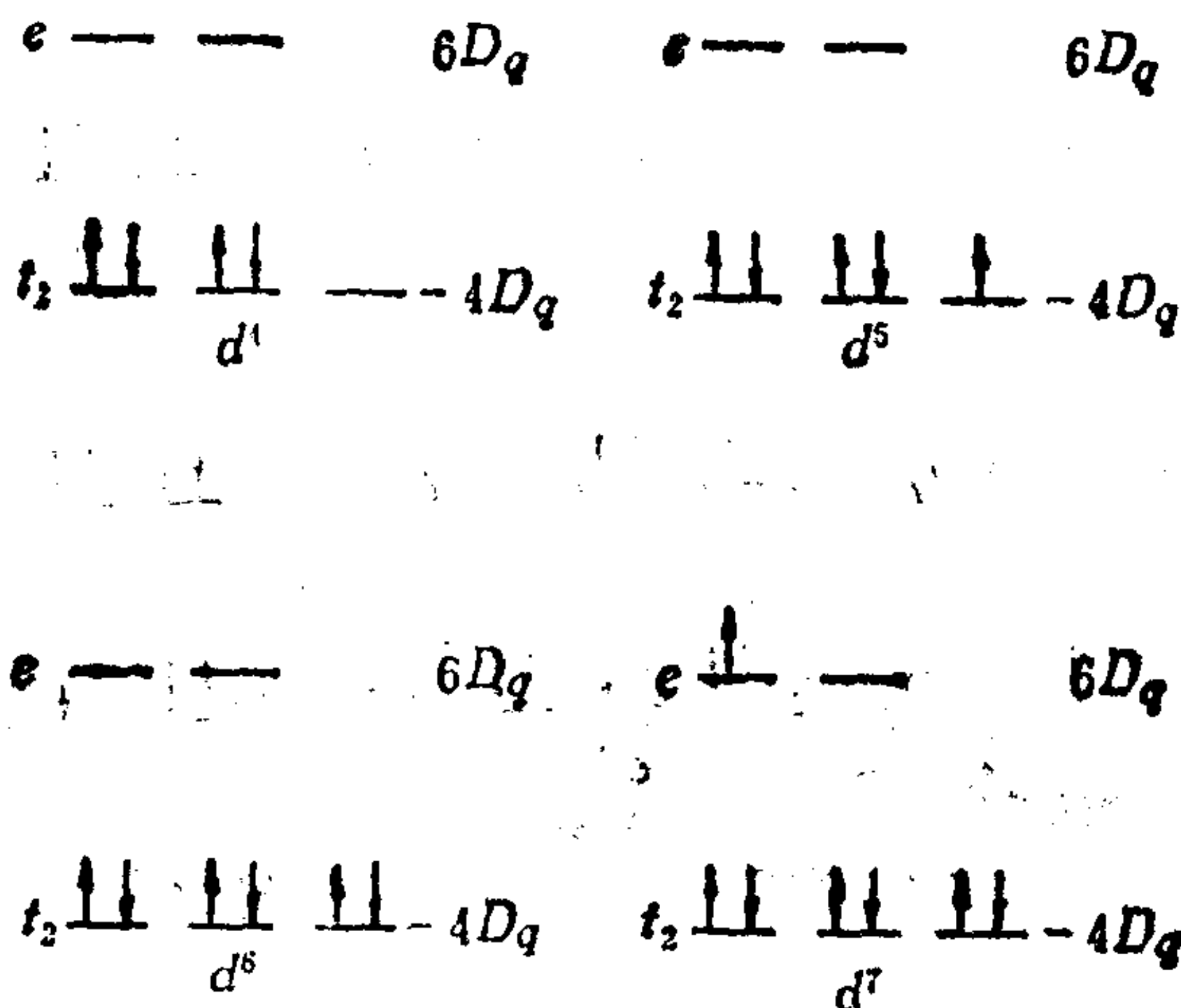


图4-10 低自旋 d^n 离子基态电子排布(d^3, d^8, d^9 无低自旋)

与上图对应的低自旋 d^n 离子基态能量列在表4-26中。

表4-26

低自旋 d^n 离子的基态能量

组态	项	d^n	能 量	晶 场 稳 定 能
t_2^4	3T_1	d^4	$6A - 15B + 5C - 16D_q$	$-6B - 5C + 16D_q$
t_2^5	2T_2	d^5	$10A - 20B + 10C - 20D_q$	$-15B - 10C + 20D_q$
t_2^6	1A_1	d^6	$15A - 30B + 15C - 24D_q$	$-5B - 8C + 24D_q$
$t_2^6 e$	2E	d^7	$21A - 36B + 18C - 18D_q$	$-7B - 4C + 18D_q$

在上表中的晶场稳定能计算中，用了自由离子基态能的表示式：

$$d^4: 6A - 21B;$$

$$d^5: 10A - 35B;$$

$$d^6: 15A - 35B + 7C;$$

$$d^7: 21A - 43B + 14C.$$

§10 Kramers简并度和 Jahn-Teller效应

在讨论 d^n 离子的低对称哈密顿矩阵元之前，我们在这里插入一节关于简并度的可能性的两个重要定理。

(一) Kramers简并度

对于自由离子，只有偶数个电子的体系才有非简并态，因为对这样的系统才有角动量量子数 $J = 0$ 的态。对于奇数个电子的体系，则总具有偶数的简并度。当存在磁场时，这种简并度一般要解除。

Kramers证明：存在任意电场但不存在磁场时，奇数个电子的体系所有的态仍应有偶数简并度。也就是说，用任何形式的电作用都不能消除奇数个电子体系的偶数简并度。例如，对 d^1 电子组态，不管环境对称度多么低，其静电作用都不能解除 $m_s = \frac{1}{2}$ 和

$m_s = -\frac{1}{2}$ 这一对简并度 (称为Kramers双重态), 即 $2s + 1 = 2$ 这

个二重简并, 不用磁场, 是不能解除简并的。

(二) Jahn-Teller效应

Kramers的证明, 说明存在一种在静电作用下不能解除的简并度。Jahn-Teller 则证明了另一种简并度可解除的定理。他们说: 在一般的情况下, 当体系具有Kramers简并度以外的任何其它简并度时, 将其电环境畸变, 就可达到更低的能量和更低的简并度。(其例外是共线原子组成的环境。) 这叫 Jahn-Teller 定理。络离子的最近邻体是 Jahn-Teller 畸变的最重要因素。

Jahn-Teller效应有静态与动态之分, 动态的Jahn-Teller效应常称为动力学 Jahn-Teller 效应。近年来, 有关动力学 Jahn-Teller 效应的讨论较多, 请读者查阅美国《物理评论》、《化学物理学报》等有关刊物和Griffith、Ballhausen的专著。

§11 低对称场中的 d^n 离子能级

对于许多实际的络离子, 其对称性往往低于立方对称 O_h 、 T_d 。作为示范, 我们在这一节里, 介绍一下 d^2 、 d^3 电子组态的 D_{4h} 对称哈密顿矩阵元。

根据表4-4, 我们知道, 当对称度由 O 群降低为 D_4 群, 不可约表示的分解为:

$$O \longrightarrow D_4$$

$$A_1 \longrightarrow A_1$$

$$T_1 \longrightarrow A_2 \oplus E$$

$$T_2 \longrightarrow B_2 \oplus E$$

$$A_2 \longrightarrow B_1$$

$$E \longrightarrow A_1 \oplus B_1$$

因此, 由 O 群的基函容易求得 D_{4h} 群的基函, 对 d^2 、 d^3 组态, 结果如表4-27和表4-29所示。

不可约表示	基函形式
${}^3B_1(e^2, {}^3A_2)$	$ \theta^+\varepsilon^+ $
${}^3B_2(t_2e, {}^3T_2 \xi)$	$ \theta^+\xi^+ $
${}^3A_2(t_2e, {}^3T_1 z)$	$ \varepsilon^+\xi^+ $
${}^3A_2(t_2^2, {}^3T_1 z)$	$ \xi^+\eta^+ $
${}^3E(t_2^2, {}^3T_1 y)$	$ \zeta^+\xi^+ $
${}^3E(t_2^2, {}^3T_1 x)$	$ \eta^+\xi^+ $
${}^3E(t_2e, {}^3T_2 \xi)$	$\frac{1}{2} \theta^+\xi^+ - \frac{\sqrt{3}}{2} \varepsilon^+\xi^+ $
${}^3E(t_2e, {}^3T_2 \eta)$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \varepsilon^+\eta^+ - \frac{1}{2} \theta^+\eta^+ $
${}^3E(t_2e, {}^3T_1 y)$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \xi^+\theta^+ + \frac{1}{2} \xi^+\varepsilon^+ $
${}^3E(t_2e, {}^3T_1 x)$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \theta^+\eta^+ + \frac{1}{2} \varepsilon^+\eta^+ $
${}^1A_1(e^2, {}^1A_1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\theta^+\theta^- + \varepsilon^+\varepsilon^-)$
${}^1A_1(e^2, {}^1E\theta)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon^+\varepsilon^- - \theta^+\theta^-)$
${}^1A_1(t_2^2, {}^1A_1)$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\xi^+\xi^- + \eta^+\eta^- + \zeta^+\zeta^-)$
${}^1A_1(t_2^2, {}^1E\theta)$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\xi^+\xi^- + \eta^+\eta^- - 2 \zeta^+\zeta^-)$
${}^1B_1(e^2, {}^1E\varepsilon)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\theta^+\varepsilon^- + \varepsilon^+\theta^-)$
${}^1B_1(t_2^2, {}^1E\varepsilon)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\xi^- - \eta^+\eta^-)$
${}^1B_2(t_2^2, {}^1T_2\xi)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\eta^- + \eta^+\xi^-)$
${}^1B_2(t_2e, {}^1T_2\xi)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\theta^+\xi^- - \theta^-\xi^+)$

续表

不可约表示	基 函 形 式
${}^1A_2(t_2e, {}^1T_{1z})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(e^+\xi^- - e^-\xi^+)$
${}^1E(t_2^2, {}^1T_{2\xi})$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(\eta^+\xi^- + \xi^+\eta^-)$
${}^1E(t_2^2, {}^1T_{2\eta})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\xi^- + \xi^-\xi^+)$
${}^1E(t_2e, {}^1T_{1x})$	$-\frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{3} \theta^+\xi^- - \sqrt{3} \theta^-\xi^+ + e^+\xi^- - e^-\xi^+)$
${}^1E(t_2e, {}^1T_{1y})$	$\frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{3} \theta^+\eta^- - \sqrt{3} \theta^-\eta^+ - e^+\eta^- + e^-\eta^+)$
${}^1E(t_2e, {}^1T_{2\xi})$	$-\frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{3} e^+\xi^- - \sqrt{3} e^-\xi^+ - \theta^+\xi^- + \theta^-\xi^+)$
${}^1E(t_2e, {}^1T_{2\eta})$	$\frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{3} e^+\eta^- - \sqrt{3} e^-\eta^+ + \theta^+\eta^- - \theta^-\eta^+)$

已知不可约基函，我们就可根据第三章计算矩阵元的定理，推导 $D_{4h}(d^2)$ 对称下的哈密顿矩阵元了。

前面已导出单电子矩阵元为：

$$\begin{cases} \langle \theta | V | \theta \rangle = 6D_q - 2D_s - 6D_t; \\ \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle = 6D_q + 2D_s - D_t; \\ \langle \xi | V | \xi \rangle = -4D_q + 2D_s - D_t; \\ \langle \eta | V | \eta \rangle = \langle \xi | V | \xi \rangle = -4D_q - D_s + 4D_t. \end{cases} \quad (4-173)$$

利用这一结果以及前面关于 $d^2(O_h)$ 的强场电子-电子排斥作用的矩阵元表示式，我们推导 $d^2(D_{4h})$ 矩阵元如下：

3B_1 ：

$$\begin{aligned} & \langle {}^3B_1(e^2, {}^3A_2) \left| \sum_{i=1}^2 V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3B_1(e^2, {}^3A_2) \rangle \\ &= \langle |\theta^+\varepsilon^+| \left| V(1) + V(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\theta^+\varepsilon^+| \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \theta | V | \theta \rangle + \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle + \langle | \theta^+ \varepsilon^+ | \left| \frac{e^-}{r_{12}} \right| | \theta^+ \varepsilon^+ | \rangle \\
&= (6D_q - 2D_s - 6D_t) + (6D_q + 2D_s - D_t) + (A - 8B) \\
&= 12D_q - 7D_t + A - 8B. \tag{4-174}
\end{aligned}$$

3B_2 :

$$\begin{aligned}
&\langle {}^3B_2(t_2e, {}^3T_2 | \xi) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3B_2(t_2e, {}^3T_2 | \xi) \rangle \\
&= \langle | \theta^+ \xi^+ | \left| V(1) + V(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| | \theta^+ \xi^+ | \rangle \\
&= \langle \theta | V | \theta \rangle + \langle \xi | V | \xi \rangle + A - 8B \\
&= 2D_q - 7D_t + A - 8B. \tag{4-175}
\end{aligned}$$

3A_2 :

$$\begin{aligned}
&\langle {}^3A_2(t_2e, {}^3T_1 | z) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3A_2(t_2e, {}^3T_1 | z) \rangle \\
&= \langle | \varepsilon^+ \xi^+ | \left| V(1) + V(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| | \varepsilon^+ \xi^+ | \rangle \\
&= \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle + \langle \xi | V | \xi \rangle + A + 4B \\
&= 2D_q + 4D_s - 2D_t + A + 4B; \tag{4-176}
\end{aligned}$$

$$\langle {}^3A_2(t_2^2, {}^3T_1 | z) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3A_2(t_2^2, {}^3T_1 | z) \rangle$$

$$= \langle | \xi^+ \eta^+ | \left| V(1) + V(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| | \xi^+ \eta^+ | \rangle$$

$$= \langle \xi | V | \xi \rangle + \langle \eta | V | \eta \rangle + A - 5B$$

$$= -8D_q - 2D_s + 8D_t + A - 5B;$$

$$\langle {}^3A_2(t_2e, {}^3T_1 | z) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3A_2(t_2^2, {}^3T_1 | z) \rangle$$

$$= \langle | \varepsilon^+ \xi^+ | \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| | \xi^+ \eta^+ | \rangle$$

$$= 6B.$$

3E_1 :

$$\langle {}^3E(t_2^2, {}^3T_1 | y) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3E(t_2^2, {}^3T_1 | y) \rangle$$

$$= \langle |\xi^+\xi^+| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \left| |\xi^+\xi^+| \right\rangle$$

$$= \langle \xi | V | \xi \rangle + \langle \xi | V | \xi \rangle + A - 5B$$

$$= -8D_q + D_s + 3D_t + A - 5B;$$

$$\langle {}^3E(t_2e, {}^3T_2 | \xi) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3E(t_2e, {}^3T_2 | \xi) \rangle$$

$$= \langle \frac{1}{2} |\theta^+\xi^+| - \frac{\sqrt{3}}{2} |\epsilon^+\xi^+| \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| \frac{1}{2} |\theta^+\xi^+| - \frac{\sqrt{3}}{2} |\epsilon^+\xi^+| \rangle$$

$$= \langle \xi | V | \xi \rangle + \frac{1}{4} \langle \theta | V | \theta \rangle + \frac{3}{4} \langle \epsilon | V | \epsilon \rangle + A - 8B$$

$$= 2D_q + \frac{7}{4}D_t + A - 8B;$$

(4-177)

$$\langle {}^3E(t_2e, {}^3T_1 | y) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3E(t_2e, {}^3T_1 | y) \rangle$$

$$= \langle \frac{\sqrt{3}}{2} |\xi^+\theta^+| + \frac{1}{2} |\xi^+\epsilon^+| \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| \frac{\sqrt{3}}{2} |\xi^+\theta^+| + \frac{1}{2} |\xi^+\epsilon^+| \rangle$$

$$= \langle \xi | V | \xi \rangle + \frac{3}{4} \langle \theta | V | \theta \rangle + \frac{1}{4} \langle \epsilon | V | \epsilon \rangle + A + 4B$$

$$= 2D_q - 2D_s + \frac{3}{4}D_t + A + 4B.$$

$$\langle {}^3E(t_2^2, {}^3T_1 | \gamma) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3E(t_2e, {}^3T_1 | \gamma) \rangle$$

$$= \langle {}^3E(t_2^2, {}^3T_1 | \gamma) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3E(t_2e, {}^3T_1 | \gamma) \rangle$$

$$= 6B;$$

$$\langle {}^3E(t_2^2, {}^3T_1 | \gamma) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3E(t_2e, {}^3T_2 | \xi) \rangle$$

$$= \langle {}^3E(t_2^2, {}^3T_1 | \gamma) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3E(t_2e, {}^3T_2 | \xi) \rangle \quad (4-178)$$

$$= 0;$$

$$\langle {}^3E(t_2e, {}^3T_1 | \gamma) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3E(t_2e, {}^3T_2 | \xi) \rangle$$

$$= \left\langle \frac{\sqrt{3}}{2} |\xi^+\theta^+| + \frac{1}{2} |\xi^+\varepsilon^+| \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| \frac{1}{2} |\theta^+\xi^+| \right\rangle$$

$$- \frac{\sqrt{3}}{2} |\varepsilon^+\xi^+| \rangle$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{4} (-\langle \theta | V | \theta \rangle - \langle \xi | V | \xi \rangle + \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle + \langle \xi | V | \xi \rangle)$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{4} (4D_s + 5D_t)$$

$$= \sqrt{3} D_s + \frac{5\sqrt{3}}{4} D_t.$$

${}^1A_1:$

$$\langle {}^1A_1(e^2, {}^1A_1) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(e^2, {}^1A_1) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \langle (|\theta^+\theta^-| + |\varepsilon^+\varepsilon^-|) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| (|\theta^+\theta^-| + |\varepsilon^+\varepsilon^-|) \rangle$$

$$= \langle \theta | V | \theta \rangle + \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle + A + 8B + C$$

$$= 12D_q - 7D_t + A + 8B + C;$$

$$\langle {}^1A_1(e^2, {}^1E\theta) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(e^2, {}^1E\theta) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle (|\theta^+\theta^-| - |\varepsilon^+\varepsilon^-|) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| (|\theta^+\theta^-| - |\varepsilon^+\varepsilon^-|) \rangle \\
&= \langle \theta | V | \theta \rangle + \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle + A + 2C \\
&= 12D_q - 7D_s + A + 2C; \quad (4-179)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\langle {}^1A_1(t_2^2, {}^1A_1) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(t_2^2, {}^1A_1) \rangle \\
&= \frac{1}{3} \langle (|\xi^+\xi^-| + |\eta^+\eta^-| + |\zeta^+\zeta^-|) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| (|\xi^+\xi^-| \\
&\quad + |\eta^+\eta^-| + |\zeta^+\zeta^-|) \rangle \\
&= \frac{2}{3} (\langle \xi | V | \xi \rangle + \langle \eta | V | \eta \rangle + \langle \zeta | V | \zeta \rangle) + A + 10B + 5C \\
&= -8D_q + \frac{14}{3}D_s + A + 10B + 5C;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\langle {}^1A_1(t_2^2, {}^1E\theta) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(t_2^2, {}^1E\theta) \rangle \\
&= \frac{1}{6} (2 \langle \xi | V | \xi \rangle + 2 \langle \eta | V | \eta \rangle + 8 \langle \zeta | V | \zeta \rangle) + A + B + 2C \\
&= -8D_q + 2D_s + \frac{4}{3}D_s + A + B + 2C.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\langle {}^1A_1(e^2, {}^1A_1) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(e^2, {}^1E\theta) \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle (|\theta^+\theta^-| + |\varepsilon^+\varepsilon^-|) \left| \Sigma V(i) \right| (|\theta^+\theta^-| - |\varepsilon^+\varepsilon^-|) \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle |\theta^+\theta^-| \left| \Sigma V(i) \right| |\theta^+\theta^-| \rangle - \frac{1}{2} \langle |\varepsilon^+\varepsilon^-| \left| \Sigma V(i) \right| |\varepsilon^+\varepsilon^-| \rangle \\
&= \langle \theta | V | \theta \rangle - \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle \\
&= -4D_s - 5D_t;
\end{aligned}$$

$$\langle {}^1A_1(e^2, {}^1A_1) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(t_2^2, {}^1A_1) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle {}^1A_1(e^2, {}^1A_1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(t_2^2, {}^1A_1) \rangle \\
&= \sqrt{6} (2B + C); \tag{4-180} \\
&\langle {}^1A_1(e^2, {}^1A_1) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(t_2^2, {}^1E\theta) \rangle = 0; \\
&\langle {}^1A_1(e^2, {}^1E\theta) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(t_2^2, {}^1A_1) \rangle = 0; \\
&\langle {}^1A_1(e^2, {}^1E\theta) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(t_2^2, {}^1E\theta) \rangle = 2\sqrt{3} B; \\
&\langle {}^1A_1(t_2^2, {}^1A_1) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_1(t_2^2, {}^1E\theta) \rangle \\
&= -2\sqrt{2} D_s + \frac{10\sqrt{2}}{3} D_t.
\end{aligned}$$

1B_1 :

$$\begin{aligned}
&\langle {}^1B_1(e^2, {}^1E\epsilon) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1B_1(e^2, {}^1E\epsilon) \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle (|\theta^+\epsilon^-| - |\theta^-\epsilon^+|) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| (|\theta^+\epsilon^-| - |\theta^-\epsilon^+|) \rangle \\
&= \langle \theta | V | \theta \rangle + \langle \epsilon | V | \epsilon \rangle + A + 2C \\
&= 12D_q - 7D_t + A + 2C; \\
&\langle {}^1B_1(t_2^2, {}^1E\epsilon) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1B_1(t_2^2, {}^1E\epsilon) \rangle \tag{4-181} \\
&= \frac{1}{2} \langle (|\xi^+\xi^-| - |\eta^+\eta^-|) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| (|\xi^+\xi^-| - |\eta^+\eta^-|) \rangle \\
&= \langle \xi | V | \xi \rangle + \langle \eta | V | \eta \rangle + A + B + 2C \\
&= -8D_q - 2D_t + 8D_s + A + B + 2C; \\
&\langle {}^1B_1(e^2, {}^1E\epsilon) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1B_1(t_2^2, {}^1E\epsilon) \rangle \\
&= 2\sqrt{3} B.
\end{aligned}$$

${}^1B_2:$

$$\begin{aligned}
 & \langle {}^1B_2(t_2^2, {}^1T_2\xi) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1B_2(t_2^2, {}^1T_2\xi) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \langle (|\xi^+\eta^-| - |\xi^-\eta^+|) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| (|\xi^+\eta^-| - |\xi^-\eta^+|) \rangle \\
 &= \langle \xi | V | \xi \rangle + \langle \eta | V | \eta \rangle + A + B + 2C \\
 &= -8D_q - 2D_s + 8D_t + A + B + 2C; \\
 & \langle {}^1B_2(t_2e, {}^1T_2\xi) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1B_2(t_2e, {}^1T_2\xi) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \langle (|\theta^+\xi^-| - |\theta^-\xi^+|) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| (|\theta^+\xi^-| - |\theta^-\xi^+|) \rangle \\
 &= \langle \theta | V | \theta \rangle + \langle \xi | V | \xi \rangle + A + 2C \quad (4-182) \\
 &= 2D_q - 7D_t + A + 2C; \\
 & \langle {}^1B_2(t_2^2, {}^1T_2\xi) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1B_2(t_2e, {}^1T_2\xi) \rangle = 2\sqrt{3}B.
 \end{aligned}$$

${}^1A_2:$

$$\begin{aligned}
 & \langle {}^1A_2(t_2e, {}^1T_1z) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1A_2(t_2e, {}^1T_1z) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \langle (|\varepsilon^+\xi^-| - |\varepsilon^-\xi^+|) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| (|\varepsilon^+\xi^-| - |\varepsilon^-\xi^+|) \rangle \\
 &= \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle + \langle \xi | V | \xi \rangle + A + 4B + 2C \\
 &= 2D_q + 4D_s - 2D_t + A + 4B + 2C. \quad (4-183)
 \end{aligned}$$

${}^1E:$

$$\begin{aligned}
 & \langle {}^1E(t_2^2, {}^1T_2\xi) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1E(t_2^2, {}^1T_2\xi) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \langle (|\eta^+\xi^-| - |\eta^-\xi^+|) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| (|\eta^+\xi^-| - |\eta^-\xi^+|) \rangle \\
 &= \langle \eta | V | \eta \rangle + \langle \xi | V | \xi \rangle + A + B + 2C \\
 &= -8D_q + D_s + 3D_t + A + B + 2C;
 \end{aligned}$$

$$\langle {}^1E(t_2e, {}^1T_1x) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1E(t_2e, {}^1T_1x) \rangle$$

$$= \langle \left(-\sqrt{\frac{3}{8}} |\theta^+\xi^-| + \sqrt{\frac{3}{8}} |\theta^-\xi^+| - \sqrt{\frac{1}{8}} |\varepsilon^+\xi^-| \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{1}{8}} |\varepsilon^-\xi^+| \right) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left(-\sqrt{\frac{3}{8}} |\theta^+\xi^-| \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{3}{8}} |\theta^-\xi^+| - \sqrt{\frac{1}{8}} |\varepsilon^+\xi^-| + \sqrt{\frac{1}{8}} |\varepsilon^-\xi^+| \right) \rangle$$

$$= \langle \xi | V | \xi \rangle + \frac{3}{4} \langle \theta | V | \theta \rangle + \frac{1}{4} \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle + A + 4B + 2C$$

$$= 2D_q - 2D_s - \frac{3}{4} D_t + A + 4B + 2C; \quad (4-184)$$

$$\langle {}^1E(t_2e, {}^1T_2\xi) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1E(t_2e, {}^1T_2\xi) \rangle$$

$$= \langle \left(\sqrt{\frac{1}{8}} |\theta^+\xi^-| - \sqrt{\frac{1}{8}} |\theta^-\xi^+| - \sqrt{\frac{3}{8}} |\varepsilon^+\xi^-| \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{3}{8}} |\varepsilon^-\xi^+| \right) \left| \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left(\sqrt{\frac{1}{8}} |\theta^+\xi^-| \right.$$

$$\left. - \sqrt{\frac{1}{8}} |\theta^-\xi^+| - \sqrt{\frac{3}{8}} |\varepsilon^+\xi^-| + \sqrt{\frac{3}{8}} |\varepsilon^-\xi^+| \right) \rangle$$

$$= \langle \xi | V | \xi \rangle + \frac{1}{2} \langle \theta | V | \theta \rangle + \frac{3}{4} \langle \varepsilon | V | \varepsilon \rangle + A + 2C$$

$$= 2D_q + \frac{7}{4} D_t + A + 2C;$$

$$\begin{cases}
 \langle {}^1E(t_2^2, {}^1T_2\xi) | \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} | {}^1E(t_2e, {}^1T_1x) \rangle = 0; \\
 \langle {}^1E(t_2^2, {}^1T_2\xi) | \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} | {}^1E(t_2e, {}^1T_2\xi) \rangle = 2\sqrt{3}B; \\
 \langle {}^1E(t_2e, {}^1T_2\xi) | \Sigma V(i) + \frac{e^2}{r_{12}} | {}^1E(t_2e, {}^1T_1x) \rangle & (4-185) \\
 = \frac{\sqrt{3}}{4} (\langle e|V|e \rangle - \langle \theta|V|\theta \rangle) \\
 = \sqrt{3}D_1 + \frac{5\sqrt{3}}{4}D_2.
 \end{cases}$$

全部矩阵元如表4-28。

表4-28

$D_{4s}(d^2)$ 哈密顿矩阵元

${}^3B_1(e^2, {}^3A_2)$	$12D_q - 7D_1 + A - 8B$
${}^3B_2(t_2e, {}^3T_2 \xi)$	$2D_q - 7D_1 + A - 8B$
3A_2	
${}^3A_2(t_2^2e, {}^3T_1 z)$	$(2D_q + 4D_1 - 2D_2 + A + 4B \quad 6B)$
${}^3A_2(t_2^2, {}^3T_1 z)$	$(\text{对称元} \quad -8D_q - 2D_1 + 8D_2 + A - 5B)$
3E	
${}^3E(t_2^2, {}^3T_1 y)$	$(-8D_q + D_1 + 3D_2 + A - 5B \quad 0 \quad 6B)$
${}^3E(t_2e, {}^3T_2 \xi)$	$(2D_q + \frac{7}{4}D_1 + A - 8B \quad \sqrt{3}D_1 + \frac{5\sqrt{3}}{4}D_2)$
${}^3E(t_2e, {}^3T_1 y)$	$(\quad \quad \quad 2D_q - 2D_1 + \frac{3}{4}D_2 + A + 4B)$
1A_1	
${}^1A_1(c^2, {}^1A_1)$	$(12D_q - 7D_1 + A + 8B + C \quad -4D_1 - 5D_2 \quad \sqrt{6}(2B + C) \quad 0)$
${}^1A_1(e^2, {}^1E\theta)$	$(\quad \quad \quad 12D_q - 7D_1 + A + 2C \quad 0 \quad 2\sqrt{3}B)$
${}^1A_1(t_2^2, {}^1A_1)$	$(-8D_q + \frac{14}{3}D_1 + A + 10B + 5C \quad -2\sqrt{2}D_1 + \frac{10\sqrt{2}}{3}D_2)$
${}^1A_1(t_2^2, {}^1E\theta)$	$(\text{对称元} \quad -8D_q + 2D_1 + \frac{4}{3}D_2 + A + B + 2C)$

续表

$$\begin{array}{l}
 {}^1B_1: \\
 \begin{array}{l}
 {}^1B_1(e^2, {}^1E\epsilon) \\
 {}^1B_1(t_2^2, {}^1E\epsilon)
 \end{array}
 \left(\begin{array}{cc}
 12D_q - 7D_s + A + 2C & 2\sqrt{3}B \\
 \text{对称元} & -8D_q - 2D_s + 8D_t + A + 8B + 2C
 \end{array} \right) \\
 {}^1B_2: \\
 \begin{array}{l}
 {}^1B_2(t_2^2, {}^1T_2\xi) \\
 {}^1B_2(t_2e, {}^1T_2\xi)
 \end{array}
 \left(\begin{array}{cc}
 -8D_q - 2D_s + 8D_t + A + B + 2C & 2\sqrt{3}B \\
 \text{对称元} & 2D_q - 7D_s + A + 2C
 \end{array} \right) \\
 {}^1A_2(t_2e, {}^1T_1z): \\
 2D_q + 4D_s - 2D_t + A + 4B + 2C \\
 {}^1E: \\
 \begin{array}{l}
 {}^1E(t_2^2, {}^1T_2\xi) \\
 {}^1E(t_2e, {}^1T_1x) \\
 {}^1E(t_2e, {}^1T_2\xi)
 \end{array}
 \left(\begin{array}{cc}
 -8D_q + D_s + 3D_t + A + B + 2C & 0 \\
 2D_q - 2D_s - \frac{3}{4}D_t + A + 4B + 2C & \sqrt{3}D_s + \frac{5\sqrt{3}}{4}D_t \\
 & 2D_q + \frac{7}{4}D_s + A + 2C
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

(以上矩阵对 $D_{4h}(d^3)$ 也是适用的, 只要在对角元中加上 $27A - 42B + 21C$, 并把 $D_q, D_s, D_t \rightarrow -D_q, -D_s, -D_t$ 就行了。)

用相同的方法, 可求得 $D_{4h}(d^3)$ 的不可约基函和全部哈密顿矩阵元, 结果列在表4-29和表4-30中。

表4-29

$D_{4h}(d^3)$ 的强场不可约基函

不可约基	基函的形式
${}^4B_1(t_2^3, {}^4A_2)$	$ \xi^+\eta^+\xi^+ $
${}^4B_2(t_2^2e, {}^4T_2)$	$ \eta^+\xi^+e^+ $
${}^4A_2(t_2^2e, {}^4T_1)$	$ \eta^+\xi^+\theta^+ $
${}^4A_2(t_2e^2, {}^4T_1)$	$ \xi^+\theta^+e^+ $

续表

不可约基	基函数的形式
${}^4E(a)(t_2^2 e, {}^4T_2)$	$-\frac{1}{2} \xi^+ \xi^+ e^+ + \frac{\sqrt{3}}{2} \xi^+ \xi^+ \theta^+ $
${}^4E(b)(t_2^2 e, {}^4T_2)$	$-\frac{1}{2} \xi^+ \eta^+ e^+ - \frac{\sqrt{3}}{2} \xi^+ \eta^+ \theta^+ $
${}^4E(a)(t_2^2 e, {}^4T_1)$	$-\frac{1}{2} \xi^+ \xi^+ \theta^+ - \frac{\sqrt{3}}{2} \xi^+ \xi^+ e^+ $
${}^4E(b)(t_2^2 e, {}^4T_1)$	$-\frac{1}{2} \xi^+ \eta^+ \theta^+ + \frac{\sqrt{3}}{2} \xi^+ \eta^+ e^+ $
${}^4E(a)(t_2 e^2, {}^4T_1)$	$ \eta^+ \theta^+ e^+ $
$-{}^4E(b)(t_2 e^2, {}^4T_1)$	$ \xi^+ \theta^+ e^+ $
${}^2A_1[{}^2A_1(t_2^2 ({}^1E)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 \xi^+ \xi^- \theta^+ + \xi^+ \xi^- \theta^+ + \eta^+ \eta^- \theta^+] \right.$ $\left. + \sqrt{\frac{1}{2}} [\eta^+ \eta^- e^+ - \xi^+ \xi^- e^+] \right\}$
${}^2A_1[{}^2E_g(t_2^3)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}} [\xi^+ \eta^+ \xi^- - \xi^+ \eta^- \xi^+]$
${}^2A_1[{}^2E_g(t_2^2 ({}^1A_1)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{3}} [\xi^+ \xi^- \theta^+ + \eta^+ \eta^- \theta^+ + \xi^+ \xi^- \theta^+]$
${}^2A_1[{}^2E_g(t_2^2 ({}^1E)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 \xi^+ \xi^- \theta^+ + \eta^+ \eta^- \theta^+ + \xi^+ \xi^- \theta^+] \right.$ $\left. - \sqrt{\frac{1}{2}} [\eta^+ \eta^- e^+ - \xi^+ \xi^- e^+] \right\}$
${}^2A_1[{}^2E_g(e^3)]$	$ \theta^+ e^+ e^- $

续表

不可约基	基函数的形式
${}^2A_2[{}^2T_{1g}(t_2^3)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\eta^+\eta^-\xi^+ - \xi^+\xi^-\xi^+]$
${}^2A_2[{}^2T_{1g}(t_2^2({}^3T_1)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}[-2 \eta^+\xi^+\theta^- + \eta^+\xi^-\theta^+ + \eta^-\xi^+\theta^+]$
${}^2A_2[{}^2T_{1g}(t_2^2({}^1T_2)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\eta^+\xi^-\epsilon^+ - \eta^-\xi^+\epsilon^+]$
${}^2A_2[{}^2T_{1g}(t_2e^2({}^3A_2))]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}[-2 \xi^-\theta^+\epsilon^+ + \xi^+\theta^+\epsilon^- + \xi^+\theta^-\epsilon^+]$
${}^2A_2[{}^2T_{1g}(t_2e^2({}^1E))]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[- \xi^+\theta^+\epsilon^- + \xi^+\theta^-\epsilon^+]$
${}^2B_1[{}^2A_2(t_2^2({}^1E)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\sqrt{\frac{1}{6}}[-2 \xi^+\xi^-\epsilon^+ + \eta^+\eta^-\epsilon^+ + \xi^+\xi^-\epsilon^+]\right.$ $\left. + \sqrt{\frac{1}{2}}[\eta^+\eta^-\epsilon^+ - \xi^+\xi^-\epsilon^+]\right\}$
${}^2B_1[{}^2E_g(t_2^3)]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}[-2 \xi^-\eta^+\xi^+ + \xi^+\eta^-\xi^+ + \xi^+\eta^+\xi^-]$
${}^2B_1[{}^2E_g(t_2^2({}^1A_1)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{3}}[\xi^+\xi^-\epsilon^+ + \eta^+\eta^-\epsilon^+ + \xi^+\xi^-\epsilon^+]$
${}^2B_1[{}^2E_g(t_2^2({}^1E)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\sqrt{\frac{1}{6}}[-2 \xi^+\xi^-\epsilon^+ + \eta^+\eta^-\epsilon^+ + \xi^+\xi^-\epsilon^+]\right.$ $\left. + \sqrt{\frac{1}{2}}[\eta^+\eta^-\theta^+ - \xi^+\xi^-\theta^+]\right\}$
${}^2B_1[{}^2E_g(e^3)]$	$ \theta^+\theta^-\epsilon^+ $
${}^2B_2[{}^2T_{2g}(t_2^3)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\eta^+\eta^-\xi^+ + \xi^+\xi^-\xi^+]$
${}^2B_2[{}^2T_{2g}(t_2^2({}^3T_1)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}[-2 \eta^+\xi^+\epsilon^- + \eta^+\xi^-\epsilon^+ + \eta^-\xi^+\epsilon^+]$
${}^2B_2[{}^2T_{2g}(t_2^2({}^1T_2)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\eta^+\xi^-\theta^+ - \eta^-\xi^+\theta^+]$
${}^2B_2[{}^2T_{2g}(t_2e^2({}^1A_1))]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\xi^+\theta^+\theta^- + \xi^+\epsilon^+\epsilon^-]$
${}^2B_2[{}^2T_{2g}(t_2e^2({}^1E))]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\xi^+\theta^+\theta^- - \xi^+\epsilon^+\epsilon^-]$

续表

不可约基	基函数的形式
${}^2E(a)[{}^2T_{1b}(t_2^3)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\xi^+\xi^-\eta^+ - \xi^-\xi^-\eta^+]$
${}^2E(b)[{}^2T_{1b}(t_2^3)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\xi^+\xi^-\xi^+ - \eta^+\eta^-\xi^+]$
${}^2E(a)[{}^2T_{1b}(t_2^2({}^3T_1)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\frac{1}{2}[2 \xi^+\xi^+\theta^- - \xi^+\xi^-\theta^+ - \xi^-\xi^+\theta^+] + \frac{\sqrt{3}}{2}[2 \xi^+\xi^+e^- - \xi^+\xi^-e^+ - \xi^-\xi^+e^+]\right\}$
${}^2E(b)[{}^2T_{1c}(t_2^2({}^3T_1)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\frac{1}{2}[2 \xi^+\eta^+\theta^- - \xi^+\eta^-\theta^+ - \xi^-\eta^+\theta^+] + \frac{\sqrt{3}}{2}[-2 \xi^+\eta^+e^- + \xi^+\eta^-e^+ + \xi^-\eta^+e^+]\right\}$
${}^2E(a)[{}^2T_{1b}(t_2^2({}^1T_2)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\frac{1}{2}[- \xi^+\xi^-e^+ + \xi^-\xi^+e^+] + \frac{\sqrt{3}}{2}[\xi^+\xi^-\theta^+ - \xi^-\xi^+\theta^+]\right\}$
${}^2E(b)[{}^2T_{1c}(t_2^2({}^1T_2)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\frac{1}{2}[- \xi^+\eta^-e^+ + \xi^-\eta^+e^+] + \frac{\sqrt{3}}{2}[\xi^-\eta^+\theta^+ - \xi^+\eta^-\theta^+]\right\}$
${}^2E(a)[{}^2T_{1b}(t_2e^2({}^3A_2))]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}[-2 \eta^-\theta^+e^+ + \eta^+\theta^+e^- + \eta^+\theta^-e^-]$
${}^2E(b)[{}^2T_{1c}(t_2e^2({}^3A_2))]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}[-2 \xi^-\theta^+e^+ + \xi^+\theta^+e^- + \xi^+\theta^-e^+]$
${}^2E(a)[{}^2T_{1b}(t_2e^2({}^1E))]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\frac{1}{2}[\eta^+\theta^+e^- - \eta^+\theta^-e^+] + \frac{\sqrt{3}}{2}[\eta^+\theta^+\theta^- - \eta^+e^+e^-]\right\}$
${}^2E(b)[{}^2T_{1c}(t_2e^2({}^1E))]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\frac{1}{2}[\xi^+\theta^+e^- - \xi^+\theta^-e^+] + \frac{\sqrt{3}}{2}[\xi^+e^+e^- - \xi^+\theta^+\theta^-]\right\}$

续表

不可约基	基 函 的 形 式
${}^2E(a)[{}^2T_{2b}(t_2^3)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\xi^+\xi^-\eta^+ + \zeta^+\zeta^-\eta^+]$
${}^2E(b)[{}^2T_{2c}(t_2^3)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\zeta^+\zeta^-\xi^+ + \eta^+\eta^-\xi^+]$
${}^2E(a)[{}^2T_{2b}(t_2^2({}^3T_1)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\frac{1}{2}[2 \xi^+\zeta^+e^- - \xi^+\zeta^-e^+ - \xi^-\zeta^+e^+]\right.$ $\left. + \frac{\sqrt{3}}{2}[-2 \xi^+\zeta^+\theta^- + \xi^+\zeta^-\theta^+ + \xi^-\zeta^+\theta^+]\right\}$
${}^2E(b)[{}^2T_{2c}(t_2^2({}^3T_1)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\frac{1}{2}[2 \zeta^-\eta^+e^- - \zeta^+\eta^-e^+ - \zeta^-\eta^+e^+]\right.$ $\left. + \frac{\sqrt{3}}{2}[2 \zeta^+\eta^+\theta^- - \zeta^+\eta^-\theta^+ + \zeta^-\eta^+\theta^+]\right\}$
${}^2E(a)[{}^2T_{2b}(t_2^2({}^1T_2)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\frac{1}{2}[- \xi^+\zeta^-\theta^+ + \xi^-\zeta^+\theta^+]\right.$ $\left. + \frac{\sqrt{3}}{2}[- \xi^+\zeta^-e^+ + \xi^-\zeta^+e^+]\right\}$
${}^2E(b)[{}^2T_{2c}(t_2^2({}^1T_2)e)]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\frac{1}{2}[- \zeta^+\eta^-\theta^+ + \zeta^-\eta^+\theta^+]\right.$ $\left. + \frac{\sqrt{3}}{2}[\zeta^+\eta^-e^+ - \zeta^-\eta^+e^+]\right\}$
${}^2E(a)[{}^2T_{2b}(t_2e^2({}^1A_1))]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\eta^+\theta^+\theta^- + \eta^+e^+e^-]$
${}^2E(b)[{}^2T_{2c}(t_2e^2({}^1A_1))]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\xi^+\theta^+\theta^- + \xi^+e^+e^-]$
${}^2E(a)[{}^2T_{2b}(t_2e^2({}^1E))]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\frac{1}{2}[- \eta^+\theta^+\theta^- + \eta^+e^+e^-]\right.$ $\left. + \frac{\sqrt{3}}{2}[\eta^+\theta^+e^- - \eta^+\theta^-e^+]\right\}$
${}^2E(b)[{}^2T_{2c}(t_2e^2({}^1E))]$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\frac{1}{2}[\xi^+e^+e^- - \xi^+\theta^+\theta^-]\right.$ $\left. + \frac{\sqrt{3}}{2}[- \xi^+\theta^+e^- + \xi^+\theta^-e^+]\right\}$

$${}^4B_1: -12D_q - 7D_1 + 3A - 15B$$

$${}^4B_2: -2D_q - 7D_1 + 3A - 15B$$

$${}^4A_2: (-2D_q + 4D_1 - 2D_1 + 3A - 3B)$$

$$6B$$

对称元

$$8D_q - 2D_1 + 8D_1 + 3A - 12B$$

 4E

$$-2D_q + \frac{7}{4}D_1 + 3A - 15B \quad -\frac{\sqrt{3}}{4}(4D_1 + 5D_1)$$

0

$$-2D_q - 2D_1 - \frac{3}{4}D_1 + 3A - 3B$$

6B

对称元

$$8D_q + D_1 + 3D_1 + 3A - 12B$$

 2A_1

$$-2D_q - \frac{7}{6}D_1 + 3A - 11B \quad 0 \quad 2D_1 - \frac{10}{3}D_1$$

 $\frac{25}{6}D_1$

0

$$-12D_q - 7D_1 + 3A - 6B + 3C$$

 $-3\sqrt{2}B$

0

$$-2D_q + 2D_1 + \frac{4}{3}D_1 + 3A + 8B + 6C$$

$$2D_1 - \frac{10}{3}D_1 + 10B \quad \sqrt{3}(2B + C)$$

对称元

$$-2D_q - \frac{7}{6}D_1 + 3A - B + 3C$$

 $2\sqrt{3}B$

$$18D_q - 2D_1 + 8D_1 + 3A - 8B + 4C$$

续表

${}^2A_2:$				
${}^2T_{1g}(t_2^3)$	$-12D_q - 7D_1 + 3A - 6B$	$3B$	$-3B$	$-2\sqrt{3}B$
${}^2T_{1g}(t_2^2({}^1T_2)e)$	$-2D_q + 4D_1 - 2D_2 + 3A + 3C$	$-3B$	$-3B$	$-3\sqrt{3}B$
${}^2T_{1g}(t_2^2({}^1T_2)e)$	$-2D_q - 7D_1 + 3A - 6B + 3C$	$3B$	$3B$	$\sqrt{3}B$
${}^2T_{1g}(t_2e^2({}^3A_2))$	$8D_q - 2D_1 + 8D_2 + 3A - 6B + 3C$			$2\sqrt{3}B$
${}^2T_{1g}(t_2e^2({}^1E))$	$8D_q - 2D_1 + 8D_2 + 3A - 2B + 3C$			
	对称元			
${}^2B_1:$				
${}^2A_2(t_2^2({}^1E)e)$	$-2D_q - \frac{7}{6}D_1 + 3A + 9B + 3C$	0	$2D_1 - \frac{10}{3}D_2$	$4D_1 - \frac{5}{6}D_2$
${}^2E_g(t_2^3)$	$-12D_q - 7D_1 + 3A - 6B + 3C$	$-6\sqrt{2}B$	$-6\sqrt{2}B$	$-3\sqrt{2}B$
${}^2E_g(t_2^2({}^1A_1)e)$	$-2D_q - 2D_1 - \frac{11}{3}D_2 + 3A + 8B + 6C$	$-2D_1 + 3A + 8B + 6C$	$-2D_1 + \frac{10}{3}D_2 + 10B$	$\sqrt{3}(2B + C)$
${}^2E_g(t_2^2({}^1E)e)$	$-2D_q - \frac{7}{6}D_1 + 3A - B + 3C$	$-2D_1 - \frac{7}{6}D_2 + 3A - B + 3C$	$-2D_1 - \frac{7}{6}D_2 + 3A - B + 3C$	$2\sqrt{3}B$
${}^2E_g(e^3)$	$18D_q + 2D_1 + 13D_2 + 3A - 8B + 4C$			
	对称元			
${}^2B_2:$				
${}^2T_{2g}(t_2^3)$	$-12D_q - 7D_1 + 3A + 5C$	$3\sqrt{3}B$	$-5\sqrt{3}B$	$-2B$
${}^2T_{2g}(t_2^2({}^3T_1)e)$	$-2D_q - 7D_1 + 3A - 6B + 3C$	$-3B$	$-3B$	$-3\sqrt{3}B$
${}^2T_{2g}(t_2^2({}^1T_2)e)$	$-2D_q + 4D_1 - 2D_2 + 3A + 4B + 3C$	$-2D_1 + 3A + 4B + 3C$	$-2D_1 + 3A + 4B + 3C$	$-\sqrt{3}B$
${}^2T_{2g}(t_2e^2({}^1A_1))$	$8D_q - 2D_1 + 8D_2 + 3A + 6B + 5C$	$8D_q - 2D_1 + 8D_2 + 3A + 6B + 5C$	$8D_q - 2D_1 + 8D_2 + 3A + 6B + 5C$	$4D_1 + 5D_2 - 10B$
${}^2T_{2g}(t_2e^2({}^1E))$	$8D_q - 2D_1 + 8D_2 + 3A - 2B + 3C$			$8D_q - 2D_1 + 8D_2 + 3A - 2B + 3C$
	对称元			

${}^2E:$

${}^2T_{1g}(t_2^3)$	${}^2T_{1g}(t_2^2({}^3T_1)e)$	${}^2T_{1g}(t_2e^2({}^3A_2))$
$-12D_1 - 7D_2 + 3A - 6B + 3C$	$3B$	0
$-2D_1 - 2D_2 - \frac{3}{4}D_3 + 3A + 3C$	$-3B$	$-3B$
	$-2D_1 - \frac{7}{4}D_2 + 3A - 6B + 3C$	$3B$
${}^2T_{1g}(t_2e^2({}^1E))$	${}^2T_{2g}(t_2^3)$	${}^2T_{2g}(t_2^2({}^3T_1)e)$
$-2\sqrt{3}B$	$3D_1 - 5D_2$	0
$-3\sqrt{3}B$	0	0
$\sqrt{3}B$	0	$-\sqrt{3}D_1 - \frac{5\sqrt{3}}{4}D_2$
$2\sqrt{3}B$	0	0
$8D_1 + D_2 + 3D_3 + 3A - 2B + 3C$	0	0
	$-12D_1 - 7D_2 + 3A + 5C$	$-3\sqrt{3}B$
对称元	$-2D_1 - \frac{7}{4}D_2 + 3A - 6B + 3C$	$-3B$
		$-2D_1 - 2D_2 - \frac{3}{4}D_3 + 3A + 4B + 3C$

续表

$${}^2T_{2b}(t_2e^2({}^1A_1))$$

$${}^2T_{2b}(t_2e^2({}^1E))$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$2\sqrt{3}D_3 + \frac{5\sqrt{3}}{2}D_4$$

$$0$$

$$4B + 2C$$

$$-2B$$

$$3\sqrt{3}B$$

$$-3\sqrt{3}B$$

$$-\sqrt{3}B$$

$$-\sqrt{3}B$$

$$8D_4 + D_5 + 3D_6 + 3A + 6B + 5C$$

$$-2D_7 - \frac{5}{2}D_8 - 10B$$

$$8D_7 + D_8 + 3D_9 + 3A - 2B + 3C$$

(相差一个不重要的常数项, 以上矩阵对 $D_4, (d')$ 也是适用的, 只要把 $D_4, D_5, D_6 \rightarrow -D_4, -D_5, -D_6$ 就行了.)

§12 点群对称下的自旋-轨道耦合

d^n 离子的自旋-轨道相互作用哈密顿为:

$$\hat{\mathcal{H}}_{so} = \sum_{i=1}^n \hat{\mathcal{H}}_{so}(i), \quad (4-186)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{so}(i) = \xi_d \hat{l}(i) \cdot \hat{s}(i). \quad (4-187)$$

$\hat{\mathcal{H}}_{so}$ 是单粒子算符之和, 遵从单粒子算符的运算法则(参看第三章)。作为准备, 我们先把 \hat{l} 以及 $\hat{l} \cdot \hat{s}$ 作用于 d 轨道的结果列表如下(Ballhausen)。

表4-31

\hat{l} 对 d 轨道的作用

$$l_z |\theta\rangle = 0,$$

$$l_z |\eta\rangle = i |\xi\rangle$$

$$l_z |\xi\rangle = -i |\eta\rangle,$$

$$l_z |\zeta\rangle = -2i |e\rangle$$

$$l_z |e\rangle = 2i |\zeta\rangle$$

$$l_{\pm} |\eta\rangle = \mp |e\rangle - i |\zeta\rangle \pm \sqrt{3} |\theta\rangle$$

$$l_{\pm} |\xi\rangle = i |e\rangle \mp |\zeta\rangle + i\sqrt{3} |\theta\rangle$$

$$l_{\pm} |\zeta\rangle = \pm |\xi\rangle + i |\eta\rangle$$

$$l_{\pm} |\theta\rangle = \mp \sqrt{3} |\eta\rangle - i\sqrt{3} |\xi\rangle$$

$$l_{\pm} |e\rangle = \pm |\eta\rangle - i |\xi\rangle$$

$$(l_{\pm} = l_x \pm il_y)$$

表4-32

 $\hat{l} \cdot \hat{s}$ 对 d 轨道的作用

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |\theta^+\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} |\eta^-\rangle - \frac{i\sqrt{3}}{2} |\xi^-\rangle$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |\theta^-\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} |\eta^+\rangle - \frac{i\sqrt{3}}{2} |\xi^+\rangle$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |e^+\rangle = i |\zeta^+\rangle - \frac{i}{2} |\xi^-\rangle + \frac{1}{2} |\eta^-\rangle$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |e^-\rangle = -i |\zeta^-\rangle - \frac{i}{2} |\xi^+\rangle - \frac{1}{2} |\eta^+\rangle$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |\zeta^+\rangle = -i |e^+\rangle + \frac{1}{2} |\xi^-\rangle + \frac{i}{2} |\eta^-\rangle$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |\zeta^-\rangle = i |e^-\rangle - \frac{1}{2} |\xi^+\rangle + \frac{i}{2} |\eta^+\rangle$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |\eta^+\rangle = \frac{i}{2} |\xi^+\rangle - \frac{1}{2} |e^-\rangle - \frac{i}{2} |\zeta^-\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |\theta^-\rangle$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |\eta^-\rangle = -\frac{i}{2} |\xi^-\rangle + \frac{1}{2} |e^+\rangle - \frac{i}{2} |\zeta^+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |\theta^+\rangle$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |\xi^+\rangle = -\frac{i}{2} |\eta^+\rangle + \frac{i}{2} |e^-\rangle - \frac{1}{2} |\zeta^-\rangle + \frac{i\sqrt{3}}{2} |\theta^-\rangle$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} |\xi^-\rangle = \frac{i}{2} |\eta^-\rangle + \frac{i}{2} |e^+\rangle + \frac{1}{2} |\zeta^+\rangle + \frac{i\sqrt{3}}{2} |\theta^+\rangle$$

(其中 + 表示 $m_s = \frac{1}{2}$; - 表示 $m_s = -\frac{1}{2}$.)

作为例子, 我们考虑 d^1 电子组态.

(一) 弱场图象

d^1 的基态为 2D , 它有 $(2l+1)(2s+1) = 10$ 重简并; 其态可标记为 $|l, s, j, m_j\rangle$; 总角动量 $j = l + s$ 的量子数有两个值: $l + s = \frac{5}{2}$,

$l - s = \frac{3}{2}$; m_j 取 $-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ 等值. 两个 j

值的态分别标记为 ${}^2D_{3/2}$ 和 ${}^2D_{5/2}$ 。在双值群 \bar{O} 中，它们的特征标如下：

\bar{O}		E	\bar{E}	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$\frac{3C_2}{3\bar{C}_2}$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$	$\frac{6C'_2}{6\bar{C}'_2}$
$\Gamma^{(1)}$	A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma^{(3)}$	E	2	2	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma^{(4)}$	T_1	3	3	0	0	-1	1	1	-1
$\Gamma^{(5)}$	T_2	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
$\Gamma^{(6)}$	E'	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\Gamma^{(7)}$	E''	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma^{(8)}$	U'	4	-4	-1	1	0	0	0	0
$D_{3/2}$		4	-4	-1	1	0	0	0	0
$D_{5/2}$		6	-6	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0

由此表可见：

$$\chi(j=3/2) = \chi(\Gamma^{(8)})$$

$$\chi(j=5/2) = \chi(\Gamma^{(7)}) + \chi(\Gamma^{(8)})$$

因此， $D_{3/2}$ 、 $D_{5/2}$ 在 \bar{O} 群下的分解为：

$$\begin{cases} D_{3/2} = \Gamma^{(8)}; \\ D_{5/2} = \Gamma^{(7)} \oplus \Gamma^{(8)}. \end{cases} \quad (4-188)$$

这就是说，在 O 对称晶场作用下， $D_{3/2}$ 不分裂，而 $D_{5/2}$ 分裂为 $\Gamma^{(7)}$ 和 $\Gamma^{(8)}$ 两个能级（参看下图）。

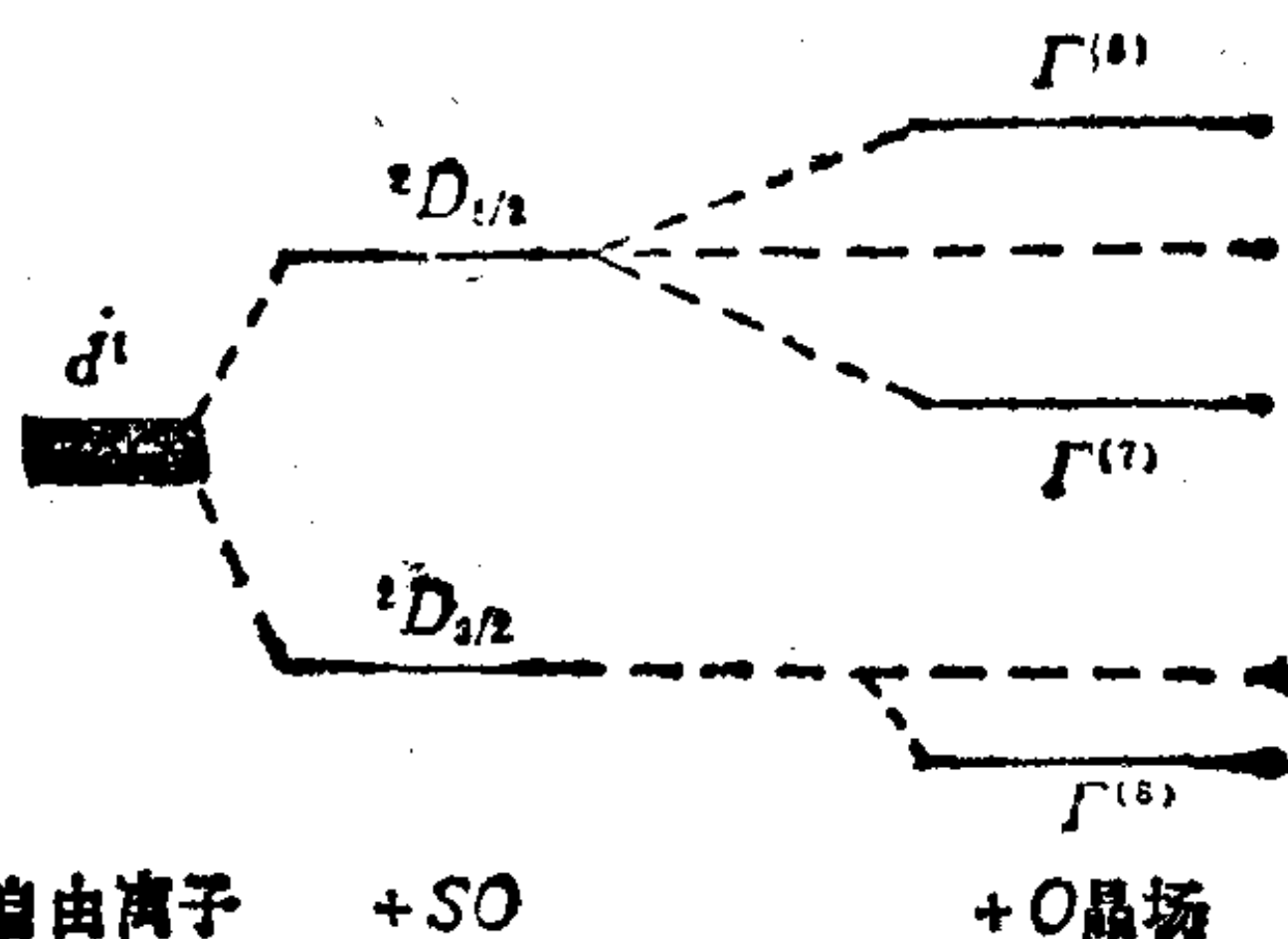


图4-11 d^1 在晶场和SO作用下的分裂

现在我们来求哈密顿矩阵元。由表 4-32, 我们得出 d 轨道 $d_{m\alpha}$ 、 $d_{m\beta}$ 的 SO 非零矩阵元为:

$$\begin{aligned} \zeta_d &= \langle 2^+ | \mathcal{H}_{so} | 2^+ \rangle = \langle -2^- | \mathcal{H}_{so} | -2^- \rangle \\ &= -\langle -2^+ | \mathcal{H}_{so} | -2^+ \rangle = -\langle 2^- | \mathcal{H}_{so} | 2^- \rangle \\ &= 2\langle 1^+ | \mathcal{H}_{so} | 1^+ \rangle = 2\langle -1^- | \mathcal{H}_{so} | -1^- \rangle \\ &= -2\langle -1^+ | \mathcal{H}_{so} | -1^+ \rangle = -2\langle 1^- | \mathcal{H}_{so} | 1^- \rangle \\ &= \langle 1^+ | \mathcal{H}_{so} | 2^- \rangle = \langle -2^+ | \mathcal{H}_{so} | -1^- \rangle; \end{aligned} \quad (4-189)$$

$$\sqrt{\frac{3}{2}}\zeta_d = \langle 0^+ | \mathcal{H}_{so} | 1^- \rangle = \langle -1^+ | \mathcal{H}_{so} | 0^- \rangle. \quad (4-190)$$

上面式子中, $|2^\pm\rangle, \dots$ 等表示 $|d_{\frac{5}{2}}^\pm\rangle, \dots$ 等等。对角化 $(\langle m | \mathcal{H}_{so} | n \rangle)$ 这个 10 维矩阵, 可求得本征函数和本征值如表 4-33。

表 4-33 d^1 组态的零磁场 SO 波函数和能量

谱 项	态 函 数	能 量
${}^2D_{3/2}$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = \sqrt{\frac{4}{5}} 2^-\rangle - \sqrt{\frac{1}{5}} 1^+\rangle$ $ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} 1^-\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} 0^+\rangle$ $ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{5}} 0^-\rangle - \sqrt{\frac{3}{5}} -1^+\rangle$ $ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{5}} -1^-\rangle - \sqrt{\frac{4}{5}} -2^+\rangle$	$-\frac{3}{2}\zeta_d$
${}^2D_{5/2}$	$ \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle = 2^+\rangle$ $ \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle = \sqrt{\frac{4}{5}} 1^+\rangle + \sqrt{\frac{1}{5}} 2^-\rangle$ $ \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} 0^+\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} 1^-\rangle$ $ \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} 0^-\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} -1^+\rangle$ $ \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\rangle = \sqrt{\frac{4}{5}} -1^-\rangle + \sqrt{\frac{1}{5}} -2^+\rangle$ $ \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle = -2^-\rangle$	ζ_d

将所得 ${}^2D_{3/2}$ 、 ${}^2D_{5/2}$ 对 O_h 晶场位能作微扰,并应用前面已经求得的晶场矩阵元公式

$$\begin{cases} \langle \pm 2 | V | \pm 2 \rangle = D_q, \\ \langle \pm 2 | V | \mp 2 \rangle = 5D_q, \\ \langle \pm 1 | V | \pm 1 \rangle = -4D_q, \\ \langle 0 | V | 0 \rangle = 6D_q, \end{cases} \quad (4-191)$$

则在弱场近似下〔不考虑 $\Gamma^{(8)}({}^2D_{5/2})$ 与 $\Gamma^{(8)}({}^2D_{3/2})$ 间的非对角矩阵元〕,我们得到 $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_c + V$ 的本征函数和本征值如下:

表4-34

d^1 组态的弱场本征函数和能量

谱项	态函数	能量
$\Gamma^{(8)}({}^2D_{3/2})$	$\Gamma_a^{(8)} = \frac{1}{\sqrt{2}} 2^- \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} -2^- \rangle$ $\Gamma_b^{(8)} = -\frac{1}{\sqrt{2}} 2^+ \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} -2^+ \rangle$ $\Gamma_c^{(8)} = 0^- \rangle$ $\Gamma_d^{(8)} = 0^+ \rangle$	$-\frac{3}{2}\zeta_d + 6D_q$
$\Gamma^{(8)}({}^2D_{5/2})$	$\Gamma_a^{(8)} = -\sqrt{\frac{5}{6}} -2^- \rangle - \sqrt{\frac{4}{30}} 1^+ \rangle + \sqrt{\frac{1}{30}} 2^- \rangle$ $\Gamma_b^{(8)} = \sqrt{\frac{3}{5}} 0^+ \rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} 1^- \rangle$ $\Gamma_c^{(8)} = -\sqrt{\frac{2}{5}} -1^+ \rangle - \sqrt{\frac{3}{5}} 0^- \rangle$ $\Gamma_d^{(8)} = \sqrt{\frac{5}{6}} 2^+ \rangle + \sqrt{\frac{4}{30}} -1^- \rangle + \sqrt{\frac{1}{30}} -2^+ \rangle$	$\zeta_d + 2D_q$
$\Gamma^{(7)}({}^2D_{5/2})$	$\Gamma_a^{(7)} = \sqrt{\frac{1}{6}} 2^+ \rangle - \sqrt{\frac{4}{6}} -1^- \rangle - \sqrt{\frac{1}{6}} -2^+ \rangle$ $\Gamma_b^{(7)} = \sqrt{\frac{1}{6}} -2^- \rangle - \sqrt{\frac{4}{6}} 1^+ \rangle - \sqrt{\frac{1}{6}} 2^- \rangle$	$\zeta_d - 4D_q$

考虑谱项 $\Gamma^{(8)}(^2D_{5/2})$ 与 $\Gamma^{(8)}(^2D_{3/2})$ 间的矩阵元后，我们进一步得到以下 2×2 矩阵：

$$\begin{pmatrix} \Gamma^{(8)}(^2D_{5/2}) & \Gamma^{(8)}(^2D_{3/2}) \\ \left(\begin{array}{cc} \xi_d + 2D_q & -2\sqrt{6}D_q \\ -2\sqrt{6}D_q & -\frac{3}{2}\xi_d \end{array} \right) & \end{pmatrix} \quad (4-192)$$

对角化这个 2×2 矩阵，求得能量本征值和本征函数为：

$$E(\Gamma^{(8)}_{\pm}) = -\frac{1}{4}\xi_d + D_q \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{5}{2}\xi_d + 2D_q\right)^2 + 96D_q^2}, \quad (4-193)$$

$$\Gamma^{(8)}_{\pm} = \begin{cases} \sin\theta\Gamma^{(8)}(^2D_{5/2}) - \cos\theta\Gamma^{(8)}(^2D_{3/2}), \\ \cos\theta\Gamma^{(8)}(^2D_{5/2}) + \sin\theta\Gamma^{(8)}(^2D_{3/2}); \end{cases} \quad (4-194)$$

其中，

$$\tan 2\theta = \frac{-4\sqrt{6}D_q}{\left(\frac{5}{2}\xi_d + 2D_q\right)}. \quad (4-195)$$

(二) 强场图象

与弱场图象相反，强场图象的计算方法是先求出 O_h 对称晶场下的本征波函数，再对 \mathcal{H}_0 作微扰。所得强场近似下（略去 $\Gamma^{(8)}(^2T_2)$ 与 $\Gamma^{(8)}(^2E)$ 间的矩阵元）的本征函数和本征值如表 4-35。

表4-35

 d^1 组态的强场波函数和本征值

谱项	态函数	能量
$\Gamma^{(8)}(^2E)$	$\Gamma_a^{(8)} = \varepsilon^- \rangle$ $\Gamma_b^{(8)} = - \theta^+ \rangle$ $\Gamma_c^{(8)} = \theta^- \rangle$ $\Gamma_d^{(8)} = - \varepsilon^+ \rangle$	$6D_q$
$\Gamma^{(8)}(^2T_2)$	$\Gamma_a^{(8)} = \frac{i}{\sqrt{6}} \xi^+ \rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} \eta^- \rangle + \frac{i\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \zeta^+ \rangle$ $\Gamma_b^{(8)} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \xi^- \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \eta^- \rangle$ $\Gamma_c^{(8)} = \frac{i}{\sqrt{2}} \xi^+ \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \eta^+ \rangle$ $\Gamma_d^{(8)} = -\frac{i}{\sqrt{6}} \xi^- \rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} \eta^- \rangle + \frac{i\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \zeta^+ \rangle$	$-4D_q - \frac{1}{2}\zeta_d$
$\Gamma^{(7)}(^2T_2)$	$\Gamma_a^{(7)} = -\frac{i}{\sqrt{3}} \xi^- \rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} \eta^- \rangle - \frac{i}{\sqrt{3}} \zeta^+ \rangle$ $\Gamma_b^{(7)} = -\frac{i}{\sqrt{3}} \xi^+ \rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \eta^+ \rangle + \frac{i}{\sqrt{3}} \zeta^- \rangle$	$-4D_q + \zeta_d$

进一步考虑 $\Gamma^{(8)}(^2T_2)$ 、 $\Gamma^{(8)}(^2E)$ 间的矩阵元后，得：

$$\begin{array}{cc} \Gamma^{(8)}(^2T_2) & \Gamma^{(8)}(^2E) \\ \left(\begin{array}{cc} -\frac{1}{2}\zeta_d - 4D_q & \sqrt{\frac{3}{2}}\zeta_d \\ \sqrt{\frac{3}{2}}\zeta_d & 6D_q \end{array} \right) & \end{array} \quad (4-196)$$

对角化这个 2×2 矩阵，有

$$\begin{cases} E_+ = 6D_q + \sqrt{\frac{3}{2}}\zeta_d \cot\theta, \\ E_- = -4D_q - \frac{1}{2}\zeta_d - \sqrt{\frac{3}{2}}\zeta_d \cot\theta, \end{cases} \quad (4-197)$$

$$\begin{cases} \Gamma_+^{(8)} = \cos\theta \Gamma^{(8)}(^2T_2) + \sin\theta \Gamma^{(8)}(^2E), \\ \Gamma_-^{(8)} = \sin\theta \Gamma^{(8)}(^2T_2) - \cos\theta \Gamma^{(8)}(^2E); \end{cases} \quad (4-198)$$

其中,

$$\tan 2\theta = \frac{-\sqrt{6}\xi_d}{(10D_q + \frac{1}{2}\xi_d)}. \quad (4-199)$$

§13 等效算符法

五十年代初, Stevens和Bleaney等人对同一谱项 ^{2S+1}L 内的晶场分裂计算, 提出了一种等效算符法, 大大简化了计算过程, 现介绍如下:

(一) U_n^m 函数和 V_n^m 函数

d^N 离子的晶场位能为:

$$V = \sum_{i=1}^N V(i); \quad (4-200)$$

$$V(i) = \sum_{n,m} A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i). \quad (4-201)$$

因为 V 是实函数, 故有

$$A_n^m = (A_n^{-m})^*. \quad (4-202)$$

令

$$\begin{aligned} U_n^m &= [A_n^m Y_n^m(\theta, \varphi) + A_n^{-m} Y_n^{-m}(\theta, \varphi)]; \\ U_n^m &= B_n^m V_n^m, \end{aligned} \quad (4-203)$$

就有以下结果:

$$\begin{aligned}
 B_2^0 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} A_2^0, B_2^1 = \sqrt{\frac{15}{2\pi}} |A_2^1|, B_2^2 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} |A_2^2|, \\
 B_4^0 &= \frac{3}{16\sqrt{\pi}} A_4^0, B_4^1 = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} |A_4^1|, B_4^2 = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} |A_4^2|, \\
 B_4^3 &= \frac{3}{4} \sqrt{\frac{35}{\pi}} |A_4^3|, B_4^4 = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} |A_4^4|, \\
 B_6^0 &= \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} A_6^0, B_6^1 = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{13021}{2\pi}} |A_6^1|, \\
 B_6^2 &= \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13 \times 105}{\pi}} |A_6^2|, B_6^3 = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{13 \times 105}{\pi}} |A_6^3|, \\
 B_6^4 &= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{13 \times 14}{\pi}} |A_6^4|, B_6^5 = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{13 \times 77}{\pi}} |A_6^5|, \\
 B_6^6 &= \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13 \times 21 \times 11}{\pi}} |A_6^6|. \tag{4-205}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_2^0 &= 3z^2 - r^2, V_2^1 = xz, V_2^2 = x^2 - y^2, \\
 V_4^0 &= 35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4, V_4^1 = (7z^2 - 3y^2)xz, \\
 V_4^2 &= (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2), V_4^3 = (x^2 - 3y^2)xz, \\
 V_4^4 &= x^4 - 6x^2y^2 + y^4, V_6^0 = 231z^6 - 315z^4r^2 + 105r^4z^2 - 5r^6, \\
 V_6^1 &= 33xz^5 - 30xz^3r^2 + 5r^4xz, \tag{4-206} \\
 V_6^2 &= 16z^4(x^2 - y^2) - 16(x^4 - y^4)z^2 + x^6 + x^4y^2 - y^4x^2 - y^6, \\
 V_6^3 &= (11z^2 - 3r^2)(x^2 - 3y^2)xz, \\
 V_6^4 &= (11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4), \\
 V_6^5 &= x^5z - 10x^3y^2z + 5xy^4z, V_6^6 = x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6.
 \end{aligned}$$

利用上面的 U_n^m , 晶场位能可写成:

$$V(\text{四角对称}) = U_2^0 + U_4^0 + U_4^4 + U_6^0 + U_6^4; \tag{4-207}$$

$$V(\text{三角对称}) = U_2^0 + U_4^0 + U_4^3 + U_6^0 + U_6^3 + U_6^6; \tag{4-208}$$

$$\begin{aligned}
 V(\text{斜方对称}) &= U_2^0 + U_2^2 + U_4^0 + U_4^2 + U_4^4 + U_6^0 + U_6^2 \\
 &\quad + U_6^4 + U_6^6. \tag{4-209}
 \end{aligned}$$

当选 $z \parallel C_4$ 时, 立方对称 (O, T_d) 晶场位能的显示式为:

$$\begin{aligned}
 V \text{ (立方对称)} &= 20B_0^0(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \\
 &\quad + 8B_4^0[2(x^6 + y^6 + z^6) - 15(x^4y^2 + y^4x^2 \\
 &\quad + z^4x^2 + x^4z^2 + z^4y^2 + y^4z^2) + 180x^2y^2z^2].
 \end{aligned}
 \tag{4-210}$$

现在我们分析 $3d^2$ 基态 3F 在立方晶场下的分裂. ${}^3F(1,1)$ 的态波函数为

$$|3,3,1,1\rangle = |2^+1^+\rangle. \tag{4-211}$$

除去常数因子, 二电子晶场算符为

$$U = \sum_{i=1}^2 (35z_i^4 - 30r_i^2z_i^2 + 3r_i^4). \tag{4-212}$$

因此

$$\begin{aligned}
 &\langle 3,3,1,1 | \sum_i (35z_i^4 - 30r_i^2z_i^2 + 3r_i^4) | 3,3,1,1 \rangle \\
 &= \langle |2^+1^+ \rangle | \sum_i (35z_i^4 - 30r_i^2z_i^2 + 3r_i^4) | |2^+1^+ \rangle \\
 &= -\frac{8}{7} \langle r^4 \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{4-213}$$

另一方面, 令

$$\begin{aligned}
 \hat{U} &= \langle r^4 \rangle \beta [35\hat{L}_z^4 - 30L(L+1)\hat{L}_z^2 + 25\hat{L}_z^2 \\
 &\quad - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2],
 \end{aligned}
 \tag{4-214}$$

将此算符直接作用到 $|3,3,1,1\rangle$ 上计算, 则得

$$\langle 3,3,1,1 | \hat{U} | 3,3,1,1 \rangle = -\frac{8}{7} \langle r^4 \rangle, \tag{4-215}$$

$$\langle \beta = -\frac{2}{315} \rangle.$$

由上面的结果可见：若 U 作用在多电子行列式波函数上算， \hat{U} 算符则直接作用在多电子态矢 $|L, M\rangle$ 上算，两者等效。因此称 \hat{U} 为 U 的等效算符。在等效时， $(x, y, z) \sim (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ ，但要注意 \hat{L}_x 与 \hat{L}_y 是不可对易的，故

$$xy \rightarrow (\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x) / 2, \dots \text{等等}.$$

一般来说， (x, y, z) 可用总角动量算符 $(\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$ 来代替，此时，等效算符 \hat{U} 的表示式列入表 4-36。

表 4-36 具有确定的 J 或 L 的等效算符集合

$$\Sigma \hat{V}_2^0 = \alpha \langle r^2 \rangle [3\hat{J}_z^2 - J(J+1)]$$

$$\Sigma \hat{V}_2^1 = \frac{1}{2} \alpha \langle r^2 \rangle [\hat{J}_x \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_x] = \frac{\alpha \langle r^2 \rangle}{4} \{ \hat{J}_z (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) + (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \hat{J}_z \}$$

$$\Sigma \hat{V}_2^2 = \frac{1}{2} \alpha \langle r^2 \rangle [\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2]$$

$$\Sigma \hat{V}_4^0 = \beta \langle r^4 \rangle [35\hat{J}_z^4 - 30J(J+1)\hat{J}_z^2 + 25\hat{J}_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$$

$$\Sigma \hat{V}_4^1 = \frac{1}{4} \beta \langle r^4 \rangle \{ [7\hat{J}_z^3 - 3J(J+1)\hat{J}_z - \hat{J}_z] (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) + (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) [7\hat{J}_z^3 - 3J(J+1)\hat{J}_z - \hat{J}_z] \}$$

$$\Sigma \hat{V}_4^2 = \frac{1}{4} \beta \langle r^4 \rangle \{ [7\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 5] (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) [7\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 5] \}$$

$$\Sigma \hat{V}_4^3 = \frac{1}{4} \beta \langle r^4 \rangle \{ \hat{J}_z (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) + (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) \hat{J}_z \}$$

续表

$$\Sigma \hat{V}_1^4 = \frac{1}{4} \beta \langle r^4 \rangle (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4)$$

$$\begin{aligned} \Sigma \hat{V}_2^0 = \gamma \langle r^6 \rangle \{ & 231 \hat{J}_z^6 - 315 J(J+1) \hat{J}_z^4 + 735 \hat{J}_z^2 \\ & + 105 J^2 (J+1)^2 \hat{J}_z^2 - 525 J(J+1) \hat{J}_z^2 + 294 \hat{J}_z^2 \\ & - 5 J^3 (J+1)^3 + 40 J^2 (J+1)^2 - 60 J(J+1) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma \hat{V}_2^1 = \frac{1}{4} \gamma \langle r^6 \rangle \{ & [33 \hat{J}_z^5 - 30 J(J+1) \hat{J}_z^3 + 15 \hat{J}_z^3 + 5 J^2 (J+1)^2 \hat{J}_z \\ & - 10 J(J+1) \hat{J}_z + 12 \hat{J}_z] (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) + (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \cdot \\ & [33 \hat{J}_z^5 - 30 J(J+1) \hat{J}_z^3 + 15 \hat{J}_z^3 + 5 J^2 (J+1)^2 \hat{J}_z \\ & - 10 J(J+1) \hat{J}_z + 12 \hat{J}_z] \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma \hat{V}_2^2 = \frac{1}{4} \gamma \langle r^6 \rangle \{ & [33 \hat{J}_z^4 - 18 J(J+1) \hat{J}_z^2 - 123 \hat{J}_z^2 + J^2 (J+1)^2 \\ & + 10 J(J+1) + 120] (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \\ & [33 \hat{J}_z^4 - 18 J(J+1) \hat{J}_z^2 - 123 \hat{J}_z^2 + J^2 (J+1)^2 \\ & + 10 J(J+1) + 120] \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma \hat{V}_2^3 = \frac{1}{4} \gamma \langle r^6 \rangle \{ & [11 \hat{J}_z^3 - 3 J(J+1) \hat{J}_z - 59 \hat{J}_z] (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) \\ & + (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) [11 \hat{J}_z^3 - 3 J(J+1) \hat{J}_z - 59 \hat{J}_z] \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma \hat{V}_2^4 = \frac{1}{4} \gamma \langle r^6 \rangle \{ & [11 \hat{J}_z^2 - J(J+1) - 38] (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) + \\ & (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) [11 \hat{J}_z^2 - J(J+1) - 38] \} \end{aligned}$$

$$\Sigma \hat{V}_2^5 = \frac{1}{4} \gamma \langle r^6 \rangle \{ \hat{J}_z (\hat{J}_+^5 + \hat{J}_-^5) + (\hat{J}_+^5 + \hat{J}_-^5) \hat{J}_z \}$$

$$\Sigma \hat{V}_2^6 = \frac{1}{2} \gamma \langle r^6 \rangle \{ \hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6 \}$$

表中的系数 α 、 β 、 γ 定义如下：

a) 铁族离子

$$\begin{cases} \alpha = \mp \frac{2(2l+1-4S)}{(2l-1)(2l+3)(2L-1)}, \\ \beta = \mp \frac{3(2l+1-4S) - 7(l-2S)(l-2S+1) + 3(l-1)(l+2)}{(2l-3)(2l-1)(2l+3)(2l+5)(L-1)(2L-3)} \end{cases} \quad (4-216)$$

对于 d 电子数 $N < 5$ ，上式取负号；对 $N > 5$ ，则取正号。

$$D \text{ 态: } \alpha = \begin{cases} -\frac{2}{21}, & \Gamma^{(4)}, \Gamma^{(5)}; \\ \frac{2}{21}, & \Gamma^{(2)}, \Gamma^{(3)}; \end{cases} \quad (4-217)$$

$$\beta = \begin{cases} +\frac{2}{63}, & \Gamma^{(4)}, \Gamma^{(5)}; \\ -\frac{2}{63}, & \Gamma^{(2)}, \Gamma^{(3)}. \end{cases} \quad (4-218)$$

$$F \text{ 态: } \alpha = \begin{cases} -\frac{2}{105}, & \Gamma^{(4)}, \Gamma^{(5)}; \\ +\frac{2}{105}, & \Gamma^{(2)}, \Gamma^{(3)}; \end{cases} \quad (4-219)$$

$$\beta = \begin{cases} -\frac{2}{315}, & \Gamma^{(4)}, \Gamma^{(5)}; \\ \frac{2}{315}, & \Gamma^{(2)}, \Gamma^{(3)}. \end{cases} \quad (4-220)$$

b) 稀土离子

α 、 β 、 γ 的数值列在表4-37中。

表4-37

 $4f^N$ 离子基态的 α, β, γ 值

M^{3+}	基态 $2S+1L_J$	α	β	γ
Ce ³⁺	$f^1, {}^2F_{5/2}$	$-\frac{2}{35}$	$\frac{2}{7 \cdot 45}$	0
Pr ³⁺	$f^2, {}^3H_4$	$-\frac{52}{11 \cdot 15^2}$	$-\frac{4}{55 \cdot 33 \cdot 3}$	$\frac{17 \cdot 16}{7 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot 5 \cdot 3^4}$
Nd ³⁺	$f^3, {}^4H_{9/2}$	$-\frac{7}{33 \cdot 33}$	$\frac{8 \cdot 17}{11 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 297}$	$\frac{17 \cdot 19 \cdot 5}{13^2 \cdot 11^3 \cdot 3^3 \cdot 7}$
Pm ³⁺	$f^4, {}^5H_4$	$\frac{14}{11 \cdot 11 \cdot 15}$	$\frac{952}{13 \cdot 3^3 \cdot 11^3 \cdot 5}$	$\frac{7584}{11^2 \cdot 13^2 \cdot 3 \cdot 63}$
Sm ³⁺	$f^5, {}^6H_{5/2}$	$\frac{13}{7 \cdot 45}$	$\frac{26}{33 \cdot 7 \cdot 45}$	0
Eu ³⁺	$f^6, {}^7F_0$	0	0	0
Gd ³⁺	$f^7, {}^8S_{7/2}$	0	0	0
Tb ³⁺	$f^8, {}^7F_6$	$-\frac{1}{99}$	$\frac{2}{11 \cdot 1485}$	$\frac{1}{13 \cdot 33 \cdot 2079}$
Dy ³⁺	$f^9, {}^6H_{15/2}$	$-\frac{2}{9 \cdot 35}$	$-\frac{8}{11 \cdot 45 \cdot 273}$	$\frac{4}{11^2 \cdot 13^2 \cdot 3^3 \cdot 7}$
Ho ³⁺	$f^{10}, {}^5I_8$	$-\frac{1}{30 \cdot 15}$	$-\frac{1}{11 \cdot 2730}$	$-\frac{5}{13 \cdot 33 \cdot 9009}$
Er ³⁺	$f^{11}, {}^4I_{15/2}$	$\frac{4}{45 \cdot 35}$	$\frac{2}{11 \cdot 15 \cdot 273}$	$\frac{8}{13^2 \cdot 11^2 \cdot 3^3 \cdot 7}$
Tm ³⁺	$f^{12}, {}^3H_6$	$\frac{1}{99}$	$\frac{8}{3 \cdot 11 \cdot 1485}$	$\frac{5}{13 \cdot 33 \cdot 2079}$
Yb ³⁺	$f^{13}, {}^2F_{7/2}$	$\frac{2}{63}$	$-\frac{2}{77 \cdot 15}$	$\frac{4}{13 \cdot 33 \cdot 63}$

(二) 计算实例

a) P态的四角晶场分裂

多电子本征波函数为:

$$|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle. \quad (4-221)$$

四角对称晶场位能的等效算符为：

$$\begin{aligned} \hat{V} = & A_c [35\hat{L}_z^4 - 30L(L+1)\hat{L}_z^2 + 25\hat{L}_z^2 - 6L(L+1) \\ & + 3L^2(L+1)^2] + \frac{5A_c}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) + \\ & + \alpha_c [3\hat{L}_z^2 - L(L+1)]. \end{aligned} \quad (4-222)$$

将上面两式代入矩阵元公式 $\langle L, M | \hat{V} | L, M' \rangle$ ，我们得到以下 3×3 晶场矩阵元：

$$\begin{pmatrix} |1,1\rangle & |1,0\rangle & |1,-1\rangle \\ \alpha_c & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_c & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_c \end{pmatrix}. \quad (4-223)$$

能量的分裂如下图。

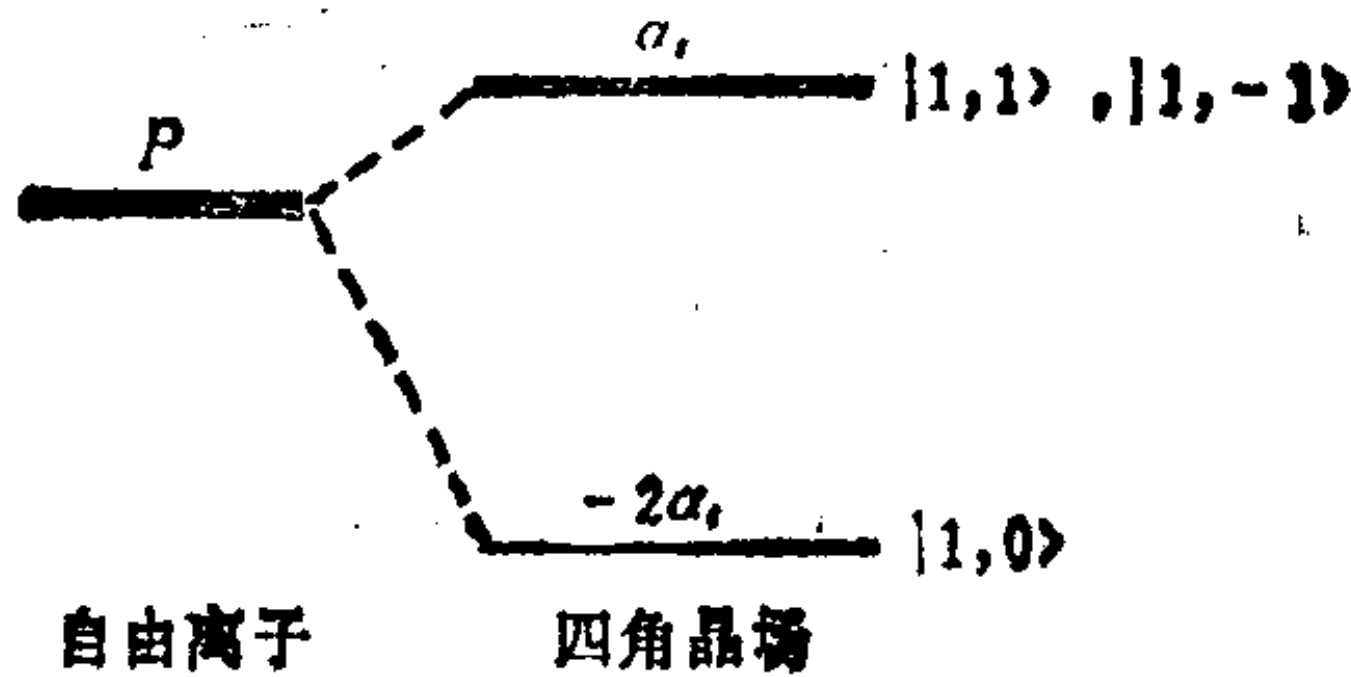


图4-12 P态在四角晶场下的分裂

b) D态的四角场分裂

D态本征函数为：

$$|2,2\rangle, |2,1\rangle, |2,0\rangle, |2,-1\rangle, |2,-2\rangle. \quad (4-224)$$

用(4-222)、(4-224)式，求得 $\langle 2, M | \hat{V} | 2, M' \rangle$ 如下：

$|2,2\rangle, |2,1\rangle, |2,0\rangle, |2,-1\rangle, |2,-2\rangle$

$$\begin{pmatrix} \frac{\Delta}{10} + 6\alpha_c & 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta}{2} \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta - 6\alpha_c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_c & 0 \\ \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta}{10} + 6\alpha_c \end{pmatrix}, \quad (4-225)$$

其中,

$$\Delta = 10D_q = 120A_c. \quad (4-226)$$

解 5×5 的能量久期矩阵, 得到能量和本征函数如下:

$$\begin{cases} E_1 = \frac{3}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta, \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2,2\rangle + |2,-2\rangle); \\ E_2 = \frac{3}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta, \psi_2 = |2,0\rangle; \\ E_3 = -\frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta, \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2,2\rangle - |2,-2\rangle); \\ E_{4,5} = -\frac{2}{5}\Delta - \frac{1}{3}\delta, \begin{cases} \psi_4 = |2,1\rangle \\ \psi_5 = |2,-1\rangle \end{cases}; \end{cases} \quad (4-227)$$

其中,

$$\delta = 9\alpha_c. \quad (4-228)$$

能量分裂情况如下图。

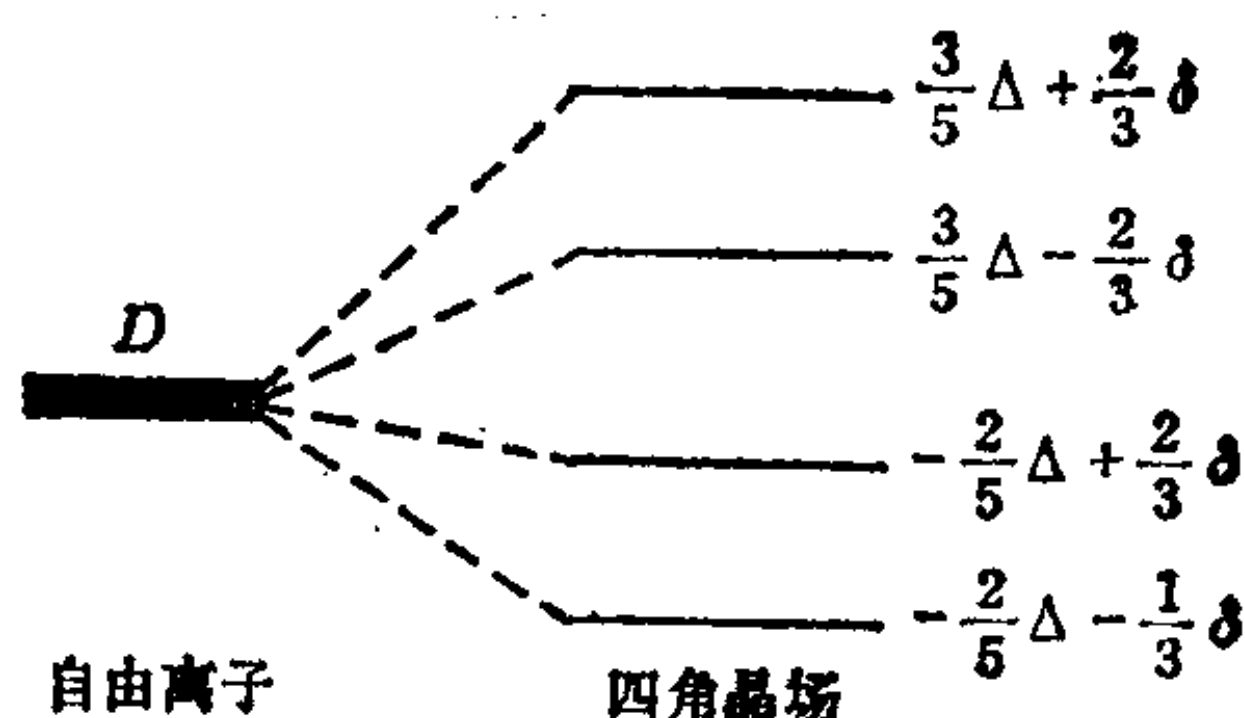


图4-13 D态在四角晶场下的分裂

§14 分子轨道法

前面的讨论是把配体当作经典电荷处理，现在我们以分子轨道的观点讨论一下 O_h 对称的络离子。这时，我们认为配体是量子体系，它们的轨道要参加成键。

按分子轨道法，络离子的分子轨道为

$$\Psi = N[\phi_M(\Gamma) + \lambda \sum_i a_i \psi_{Li}], \quad (4-229)$$

其中 $\phi_M(\Gamma)$ 是以中心金属离子轨道表示的不可约表示 Γ 的基； ψ_{Li} 是第 i 个配体的轨道； λ 为混合系数； N 为归一化常数，且

$$N^2 = \frac{1}{(1 + 2\lambda G + \lambda^2)}. \quad (4-230)$$

式(4-230)中 G 为群重迭积分，

$$G = \langle \phi_M | \sum_i a_i \psi_{Li} \rangle. \quad (4-231)$$

对于 ML_6 型络离子， O_h 对称的对称性匹配轨道如表4-39。

表4-39

在 O_h 对称下的对称性匹配函数

不可约表示	中心原子 轨道	配体轨道	
		σ 键	π 键
a_{1g}	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$	
e_g	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$	
	d_{z^2}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2z_3 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_4 - z_5)$	
t_{1g}			$\frac{1}{2}(x_3 - y_1 - x_4 + x_6)$
			$\frac{1}{2}(x_2 - y_3 - x_6 + y_5)$
			$\frac{1}{2}(x_1 - y_2 - x_5 + y_4)$
t_{1u}	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_4)$	$\frac{1}{2}(x_3 + y_2 - x_6 - x_6)$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 - z_5)$	$\frac{1}{2}(x_1 + y_3 - x_6 - x_4)$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_3 - z_6)$	$\frac{1}{2}(x_2 + y_1 - x_4 - y_5)$
t_{2g}	d_{xz}		$\frac{1}{2}(x_3 + y_1 + x_4 + y_6)$
	d_{yz}		$\frac{1}{2}(x_2 + y_3 + x_6 + y_5)$
	d_{xy}		$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + x_5 + y_4)$
t_{2u}			$\frac{1}{2}(x_3 - y_2 + x_6 - y_5)$
			$\frac{1}{2}(x_1 - y_3 + x_6 - y_4)$
			$\frac{1}{2}(x_2 - y_1 + x_4 - y_5)$

[表中的 (x_i, y_i, z_i) 表示第 i 个配体的 p 轨道 (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})。]

由表4-39, 我们可以构造以下成键分子轨道

$$e_g \begin{cases} \psi_{x^2-y^2} = N_\sigma [d_{x^2-y^2} + \alpha \frac{1}{2} (z_1 - z_2 + z_4 - z_5)]; \\ \psi_{z^2} = N_\sigma [d_{z^2} + \alpha \frac{1}{\sqrt{12}} (2z_3 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_4 - z_5)]; \end{cases}$$

$$t_{2g} \begin{cases} \psi_{xz} = N_\pi [d_{xz} + \beta \frac{1}{2} (x_3 + y_1 + x_4 + y_6)]; \\ \psi_{yz} = N_\pi [d_{yz} + \beta \frac{1}{2} (x_2 + y_3 + x_6 + y_5)]; \\ \psi_{xy} = N_\pi [d_{xy} + \beta \frac{1}{2} (x_1 + y_2 + x_5 + y_4)]. \end{cases}$$

相应地, 可写出反键分子轨道 e_g^* 和 t_{2g}^* 。通常认为 $E(e_g^*) - E(t_{2g}^*) = 10D_q$ 。但是应该指出, 目前还没有一种彻底的分子轨道算法, 能够定量地解释络离子的能级、光谱和磁性质。所以, 目前采取的方法是把晶场理论与分子轨道理论混合起来。Griffith 说, 这是一种混杂的方法。按这种方法, 在求晶场位能时, 把配体作为经典电荷处理; 而在求微扰能时, 又把配体作为量子体系, 以分子轨道代替中心金属离子轨道:

晶场方法:

$$\langle \mathcal{H}_{ij} \rangle = \langle \phi_{di} | \mathcal{H}_{c-c} + V_{CF} | \phi_{dj} \rangle; \quad (4-234)$$

配位场方法:

$$\langle \mathcal{H}_{ij} \rangle = \langle (\phi_{di} + \lambda\psi_{Li}) | \mathcal{H}_{c-c} + V_{CF} | (\phi_{dj} + \lambda\psi_{Lj}) \rangle; \quad (4-235)$$

其中, ϕ_d 是中心金属离子轨道; ψ_L 为配体轨道。

Ballhausen等人的计算指出, 当略去三中心以上积分的贡献时, 描写电子-电子排斥作用的Racah静电参量应改为:

$$\begin{cases} A_{\text{络离子}} \approx K A_{\text{自由离子}}; \\ B_{\text{络离子}} \approx K B_{\text{自由离子}}; \\ C_{\text{络离子}} \approx K C_{\text{自由离子}}. \end{cases} \quad (4-236)$$

上式中,

$$K = N_o^n N_r^{(4-n)}, \quad (4-237)$$

其中 n 为对 \mathcal{C}_{e-c} 进行积分时, e_c 轨道出现的次数. 例如, 若积分为 $\langle \theta\xi | \frac{e^2}{r_{12}} | \theta\xi \rangle$, 则 $n=2$; 若积分为 $\langle \eta\xi | \frac{e^2}{r_{12}} | \theta\xi \rangle$, 则 $n=1$. 一

般 $N_o < 1$, $N_r < 1$, 故有

$$(A, B, C)_{\text{络离子}} < (A, B, C)_{\text{自由离子}}. \quad (4-238)$$

这就是Jørgensen所说的穿钻效应, 又称电子云膨胀效应.

同样的道理, 有关晶场位能的积分, 将出现一因子 $N_o^n N_r^{2-n}$:

$$\langle \psi_i | V | \psi_j \rangle \approx \langle \phi_{di} | V | \phi_{dj} \rangle N_o^n N_r^{2-n}. \quad (4-239)$$

在此应说明一下, 这里的所谓“自由离子”是指不考虑 ϕ_d 与 ψ_L 的混合.

在现在流行的配位场理论中, N_o 、 N_r 是作为经验参量处理的, 所以, 这种配位场理论是一种半经验的分子轨道理论. 近十年来, 出现了一些工作, 试图从彻底的分子轨道从头算法出发, 计算晶场参量 $10D_q$ 和 A, B, C, ζ_d . 很可惜, 目前我们还没有见到有定量地与实验符合的结果. 近几年, 我们(赵及其合作者)曾在配位场理论的框架内, 作过某些改进, 这将在下一章中略作讨论.

第四章 参考文献

1. H. A. Bethe, *Ann. Phys.* (5), 3, 133 (1929).
2. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 7, 61 (1939); 8, 787 (1940).
3. J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press, 1932.
4. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Acad. Press, New York, 1970.
5. C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962.
6. J. S. Griffith, *Theory of Transition Metal Ions*, Camb. Univ. Press, London, 1961.
7. H. L. Schläfer and G. Gliemann, *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley Interscience, London, New York, Sydney, Toronto, 1969. (曾成等译, 江苏人民出版社, 1983)
8. L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, 23, 1004 (1955).
9. R. Finkelstein and J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 8, 790 (1940).
10. D. S. McClure, *Solid State Physics*, 9, 484 (1959).
11. E. König and S. Kremer, *Ligand Field Energy Diagrams*, Plenum Press, New York and London, 1977.
12. C. K. Jørgenson, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford, England, 1962.
13. R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 4, 33 (1965).
14. R. F. Fenske and D. D. Radtke, *Inorg. Chem.*, 7, 479 (1968).
15. R. F. Fenske, K. G. Coulton et al., *Inorg. Chem.*, 5, 951, 960 (1966).
16. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1, 111 (1962).

17. 赵敏光等人, 地球化学, 44 (1979).
18. 赵敏光, 化学学报, 37, 241 (1979).
19. 赵敏光, 地球化学, 2 203 (1981) .
20. 徐济安、赵敏光, 中国科学, 24,1180 (1981);*Sci.Sin.*,**24**, 721(1981).
21. 赵敏光、徐济安、白贵儒, 中国科学, 25, 861 (1982);
Sci.Sin.,**25**,1066(1982).
22. Zhao Minguang (赵敏光), Bai Guiru (白贵儒) and Jin Huicheng (金怀诚), *J.Phys.C: Solid State Physics*. **15**, 5959 (1982).
23. Zhao Minguang et al: (赵敏光等), *Phys.Rev.B*.**27**,1516 (1983).
24. Zhao Minguang(赵敏光)and Du Maolu(杜懋陆), *Phys. Rev.B*,**28**,6481(1983).
25. Zhao Minguang(赵敏光)and Zhang Yongfeng(张永锋), *Transaction on Magnetism*, M 19, 1972. (1983).
26. Zhao Minguang (赵敏光)、Ma Zhongwei (马忠纬) and Yang Zhengguo(杨振国), *Geochem.*, No.3,295(1982).
27. Lin Chuanyi(林传易), *Geochem.*, No.3,301(1982).
28. 李健民、方可、张永锋、陈子骏, 科学通报, No.7,263(1981).
29. 薛德乾、方可、王明中, 矿物学报, No.2,118(1981).

络离子的光学和磁学性质

§1 吸收系数和振子强度

设吸收物质在光传播方向的厚度为 l ；吸收中心的克分子浓度为 C_0 ；单色光的入射强度为 I_0 ，出射强度为 I ，则按 Lambert-Beer 吸收定律，光密度或吸收度 D 为：

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon C_0 l, \quad (5-1)$$

其中 ϵ 为克分子或克离子消光系数

吸收系数定义为：

$$\alpha = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = 2.303 \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5-2)$$

$$= 2.303 \epsilon C_0 \quad (l = 1 \text{ 单位长度}).$$

振子强度与吸收系数的关系为：

$$f = \frac{mc^2}{N\pi e^2} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (5-3)$$

其中， N 为立方厘米体积中的吸收中心数目； m 是电子质量； e 为电子电荷； c 为真空中光速； ν 为吸收频率 (cm^{-1})。

吸收曲线可近似为高斯误差函数，于是

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (5-4)$$

其中 $\bar{\nu}$ 是 $\epsilon = \epsilon_{\text{max}}/2$ 处的吸收频率。(5-4) 式说明，测量 $\epsilon-\nu$ 曲线的面积，可确定振子强度 f 。

Kuhn和Braun提出 $\epsilon(\bar{\nu})$ 的公式为:

$$\epsilon = \epsilon_{\max} 2^{-4(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max})^2 / \delta^2}, \quad (5-5)$$

其中 δ 为半宽度, 且当 $\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max} = \pm (\delta/2)$ 时, $\epsilon = \epsilon_{\max}/2$, 用(5-5)式得:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} &= \epsilon_{\max} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-4(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max})^2 / \delta^2} d(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \epsilon_{\max} \delta = 1.0644 \epsilon_{\max} \delta. \end{aligned} \quad (5-6)$$

因此,

$$f = 4.6 \times 10^{-8} \epsilon_{\max} \delta. \quad (5-7)$$

这样, 只要测出 ϵ_{\max} 和半宽度 δ , 就可算出 f .

Tanabe和Sugano 曾用强场方法定性地证明, 当电子在不同电子组态的谱项间跃迁时, 吸收谱是宽带; 反之, 当电子在相同电子组态的谱项间跃迁时, 吸收谱是锐线。

§2 跃迁的性质

d^N 能级间的跃迁要受到选择定则的制约。破坏选择定则的跃迁, 其跃迁几率很小, 称为禁戒跃迁。总自旋守恒($\Delta S = 0$)的跃迁叫自旋允许跃迁; 总自旋不守恒($\Delta S \neq 0$)的跃迁叫自旋禁戒跃迁, 自旋禁戒跃迁的强度远小于自旋允许跃迁的强度, 一般低几个数量级。

$d-d$ 跃迁属宇称的偶 \rightarrow 偶($g \rightarrow g$)跃迁。由于电偶极矩 $\mathbf{p} = -e \sum_i \mathbf{r}_i$ 属于奇宇称算符, 因此欲电偶极跃迁强度不为零, 必须有奇宇称态与偶宇称态的混合。这种混合有两种起源: (a)晶场位能包括静态奇宇称场的贡献(静态变形); (b)点阵振动的瞬时畸变, 导致出现奇宇称晶场项。振子强度为:

$$f(\text{宇称禁戒}) \sim f(\text{宇称允许}) \left(\frac{\langle V_{\text{奇}} \rangle}{\Delta E_{co}} \right)^2, \quad (5-8)$$

其中 $V_{\text{奇}}$ 为奇宇称晶场项； $\Delta E_{\text{e.o.}}$ 是偶宇称态与奇宇称态间的能量。在许多情形， f (宇称允许) ~ 1 。

关于跃迁的机制，本书不再仔细讨论。

§3 络离子吸收光谱的理论识别

在粗略识别吸收光谱时，要注意以下几点：

(1) 自旋允许跃迁($\Delta S = 0$)比自旋禁戒跃迁($\Delta S \neq 0$)的强度大得多；

(2) $\Delta S = 1$ 的跃迁是很弱的， $\Delta S > 1$ 的跃迁更弱得多，一般不易测到；

(3) 电子在不同强场组态的谱项间跃迁时，谱宽；在相同组态的谱项间跃迁时，谱锐；

(4) 确定谱的位置的方法是调节哈密顿矩阵元公式中的参量，使计算出的谱位与观察到的大多数谱位符合较好。

以上四条中，前三条是定性的，识谱时，注意一下就行了。第四条是识谱的关键。对于低对称场中的跃迁，还要注意偏振关系。下面我们举一些例子。

(一) MnF_2 的 $d-d$ 跃迁谱

在 MnF_2 中， Mn^{2+} 离子为六个 F^- 离子所包围，其局部对称属于 D_{2h} 点群， $R_{//} = 2.14 \text{ \AA}$ ， $R_{\square} = 2.11 \text{ \AA}$ ， $2\phi = 78.2^\circ$ (Stout and Stanley)。它的吸收光谱被几位著名的光谱学家 (Ferguson, Stevenson, Finlayson, Kaiser等) 研究得比较彻底。典型的吸收谱如图5-1。谱图未局部放大，放大后还有一些吸收峰。

由谱图可见，在 $4000 \sim 6000 \text{ \AA}$ 范围内，至少有两个宽的吸收带，而在 $< 4000 \text{ \AA}$ 的范围，至少有七个锐的吸收带，前者属于不同电子组态的谱项间的跃迁，即 $t_{2g}^3 e^2 \rightarrow t_{2g}^4 e$ ；后者属于相同电子组态的谱项间的跃迁，即 $t_{2g}^3 e^2 \rightarrow t_{2g}^3 e^2$ 。

在Sugano等人的书中，在 O_h 近似下，用 $B = 675 \text{ cm}^{-1}$ ， $C =$

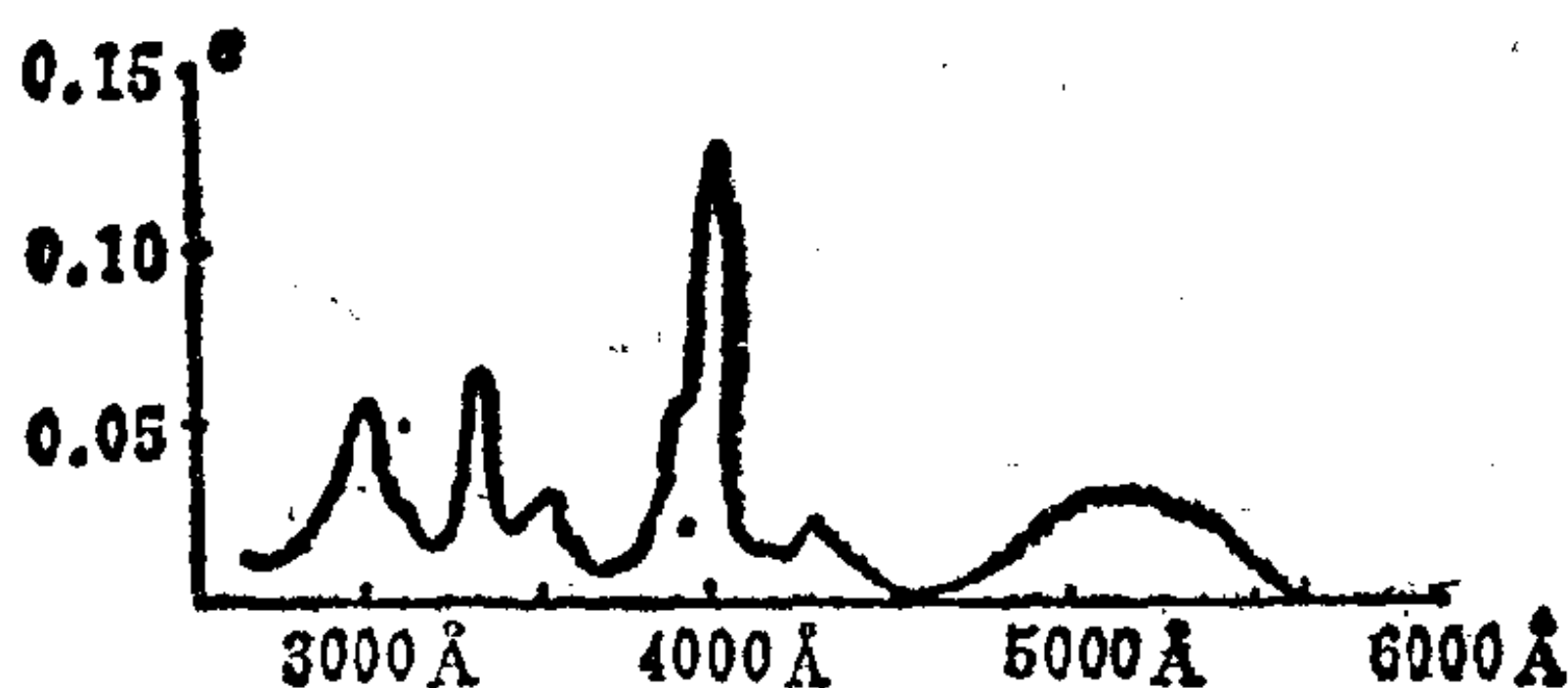


图5-1 MnF_2 的吸收谱

3750cm^{-1} , $10D_q = 7000\text{cm}^{-1}$ 共三个经验参量, 解表(4-24)的 d^5 (O_h) 久期矩阵, 得出如表5-1所列的结果。

表5-1

MnF_2 吸收谱位置的识别

跃 迁	实验峰的频率位置(cm^{-1})			计算值(cm^{-1})
${}^6A_1(t_2^3e^2, {}^6S) \rightarrow$ ${}^4T_1(t_2^4e, {}^4G)$	19400	19440		21100
${}^4T_2(t_2^4e, {}^4G)$	23500	23500		23900
${}^4A_1(t_2^3e^2, {}^4G)$	25200	25170		25500
${}^4E(t_2^3e^2, {}^4G)$	25300	25270		
	25500	25500		
${}^4T_2(t_2^3e^2, {}^4D)$	28100	27970	28370	28700
	28400	28000	28480	
${}^4E(t_2^3e^2, {}^4D)$	30200		30180	30200
${}^4T_1(t_2^3e^2, {}^4P)$	33100	32200		34600
		33060		
${}^4A_2(t_2^3e^2, {}^4F)$				41100
${}^4T_1(t_2^3e^2, {}^4F)$				41900
${}^4T_2(t_2^2e^3, {}^4F)$				44225
	39010			?
	41340			?
	43200			?

他们的三参量拟合步骤如下:

由本书表4-24, 有

$$\begin{array}{cc}
 {}^4E({}^4D, {}^4G) & \\
 t_{\frac{1}{2}}^3({}^2E)e^2({}^3A_2) & t_{\frac{1}{2}}^3({}^4A_2)e^2({}^1E) \\
 \left(\begin{array}{cc}
 10A - 22B + 5C & -2\sqrt{3}B \\
 -2\sqrt{3}B & 10A - 21B + 5C
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

与此相对应的能量久期方程为:

$$\begin{vmatrix}
 10A - 22B + 5C - E & -2\sqrt{3}B \\
 -2\sqrt{3}B & 10A - 21B + 5C - E
 \end{vmatrix} = 0. \quad (5-9)$$

这个 2×2 行列式方程的解是

$$\begin{aligned}
 E_{\pm} &= \frac{(10A - 22B + 5C) + (10A - 21B + 5C)}{2} \mp \frac{1}{2} [(10A - 22B + 5C) - (10A - 21B + 5C)]^2 + 4(-2\sqrt{3}B)^2]^{\frac{1}{2}} \\
 &= \begin{cases} 10A - 25B + 5C, {}^4E({}^4G); \\ 10A - 18B + 5C, {}^4E({}^4D). \end{cases} \quad (5-10)
 \end{aligned}$$

基态 6A_1 的能量为:

$$E({}^6A_1) = 10A - 35B. \quad (5-11)$$

由上两式得到跃迁能量:

$$E[{}^4E({}^4G)] - E({}^6A_1) = 10B + 5C; \quad (5-12)$$

$$E[{}^4E({}^4D)] - E({}^6A_1) = 17B + 5C. \quad (5-13)$$

我们以波数 (cm^{-1}) 作为能量单位, 令 (5-12) 的右端取实验值 25500cm^{-1} , (5-13) 的右端取实验值 30200cm^{-1} , 则

$$\begin{cases} 10B + 5C = 25500\text{cm}^{-1}, \\ 17B + 5C = 30200\text{cm}^{-1}. \end{cases}$$

解上式,

$$B = 675\text{cm}^{-1}, C = 3750\text{cm}^{-1}.$$

又, 据表4-24, 4T_2 的矩阵为:

$$\begin{array}{ccc}
 t_2^4({}^3T_1)e & t_2^3({}^2T_1)e^2 & t_2^2({}^3T_1)e^3 \\
 \left(\begin{array}{ccc}
 10A - 17B + 6C - 10D_q & -\sqrt{6}B & -4B - C \\
 -\sqrt{6}B & 10A - 22B + 5C & -\sqrt{6}B \\
 -4B - C & -\sqrt{6}B & 10A - 17B + 6C + 10D_q
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

相应的 3×3 能量久期方程为

$$\begin{vmatrix}
 10A - 17B + 6C - 10D_q - E & -\sqrt{6}B & -4B - C \\
 -\sqrt{6}B & 10A - 22B + 5C - E & -\sqrt{6}B \\
 -4B - C & -\sqrt{6}B & 10A - 17B + 6C + 10D_q - E
 \end{vmatrix} = 0.$$

去掉对跃迁能不起作用的常数项 $10A$ (因跃迁能是两能级之差, $10A$ 被消去), 并将已得到的 $B = 675\text{cm}^{-1}$ 、 $C = 3750\text{cm}^{-1}$ 两值代入上面的 3×3 行列式, 则得

$$\begin{vmatrix}
 11025 - 10D_q - E & -1653.4056 & -6450 \\
 -1653.4056 & 3900 - E & -1653.4056 \\
 -6450 & -1653.4056 & 11025 + 10D_q - E
 \end{vmatrix} = 0.$$

这是一个关于 E^3 的三次代数方程, $10D_q$ 为参量. 在计算机上解此方程, 并使得其中一根接近实验值 23500cm^{-1} . 得到最佳 $10D_q$ 值为:

$$10D_q = 7000\text{cm}^{-1}.$$

这样, 就从三条实验谱定出了三个参量 B 、 C 、 $10D_q$. 再代此三参量值入其它哈密顿矩阵, 解久期方程, 即可求得表5-1中的计算值.

从上述拟合过程可见, 这种流行的多参量拟合法具有相当大的任意性. 下面介绍一下我们的无参量理论计算法.

第二章中已讲过, 我们 (赵等人, 1982) 用自洽场 d 轨道的解析近似, 已从理论上求得:

$$\begin{aligned}
 B &= 911\text{cm}^{-1}, & C &= 3273\text{cm}^{-1}, \\
 \langle r^2 \rangle &= 2.7755\text{a.u.}, & \langle r^4 \rangle &= 23.2594\text{a.u.}
 \end{aligned}$$

利用这些理论值, 并注意已知 Trees 改正值 $\alpha = 65\text{cm}^{-1}$, Racah 改正值 $\beta = -131\text{cm}^{-1}$ (见第二章), 则在真实 D_{2h} 对称下, 求得理

论谱如表5-2.

表5-2

D_{2h} 对称下的 MnF_2 吸收谱识别

跃 迁	理论频率(cm^{-1})	实验频率(cm^{-1})			
		(a)	(b)	(c)	(d)
${}^4A \rightarrow {}^4B_3(1)$	19988	19440	19500	19200	
${}^4B_2(1)$	20040				
${}^4B_1(1)$	20358				
${}^4B_2(2)$	23868	23500	23410	23100	
${}^4A(1)$	24298	25170	25210	25200	25200
${}^4B_3(2)$	25358	25270	25300		25280
		25500	25500		25570
${}^4B_1(2)$	26511	27970			28000
		28000			28000
		28370	28150	28200	28160
${}^4A(2), {}^4A(3)$	26775	28480			28340
${}^4B_3(3)$	29729	29930			
${}^4A(4)$	30278				
${}^4B_2(3)$	30506	30180	30170		30210
			30220		30640
${}^4B_1(3)$	31769	32200			
${}^4A(5)$	32242				
${}^4B_3(4)$	33713	33060	33080		33070
${}^4B_1(4)$	34812				
${}^4B_2(4)$	35647				
${}^4B_1(5)$	43539				
${}^4B_2(5)$	43810				
${}^4B_1(6)$	44904				
${}^4B_3(5)$	45258				

续表

跃 迁	理论频率(cm^{-1})	实验频率(cm^{-1})
${}^4B_3(6)$	47913	
${}^4A(6)$	47846	
${}^4B_2(6)$	48021	
磁交换作用下的 双激子跃迁:		(b)
${}^4B_3(1) + {}^4B_3(1)$	39976	39010
${}^4B_1(1) + {}^4B_1(1)$	40716	41340
${}^4B_2(1) + {}^4B_2(2)$	43908	43200

(a) Finlayson *et al.* (1960);

(b) Stout (1959);

(c) Hrostowcki and Kaiser (1959);

(d) Stevenson (1965).

计算是在计算机上进行的，这里就不详说了。

(二) 红宝石的 $d-d$ 跃迁谱

红宝石($\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$)是重要的激光材料，对它的研究比较多，有许多文献。在这种晶体中， Cr^{3+} 离子取代 Al^{3+} 位置，6个 O^{2-} 离子围绕 Cr^{3+} 形成畸变八面体，其局部对称性属 C_3 点群，近似于 C_{3v} 点群。红宝石的典型偏振吸收谱如图5-2所示。谱图是根据Sugano等人和赵等人的实验谱图画出的。图中 U 、 YY' 为宽带； R 、 R' 、 B 为锐线。根据前面讲的识谱原则(3)，宽带对应不同电子组态谱项间的跃迁；锐线对应相同电子组态谱项间的跃迁。

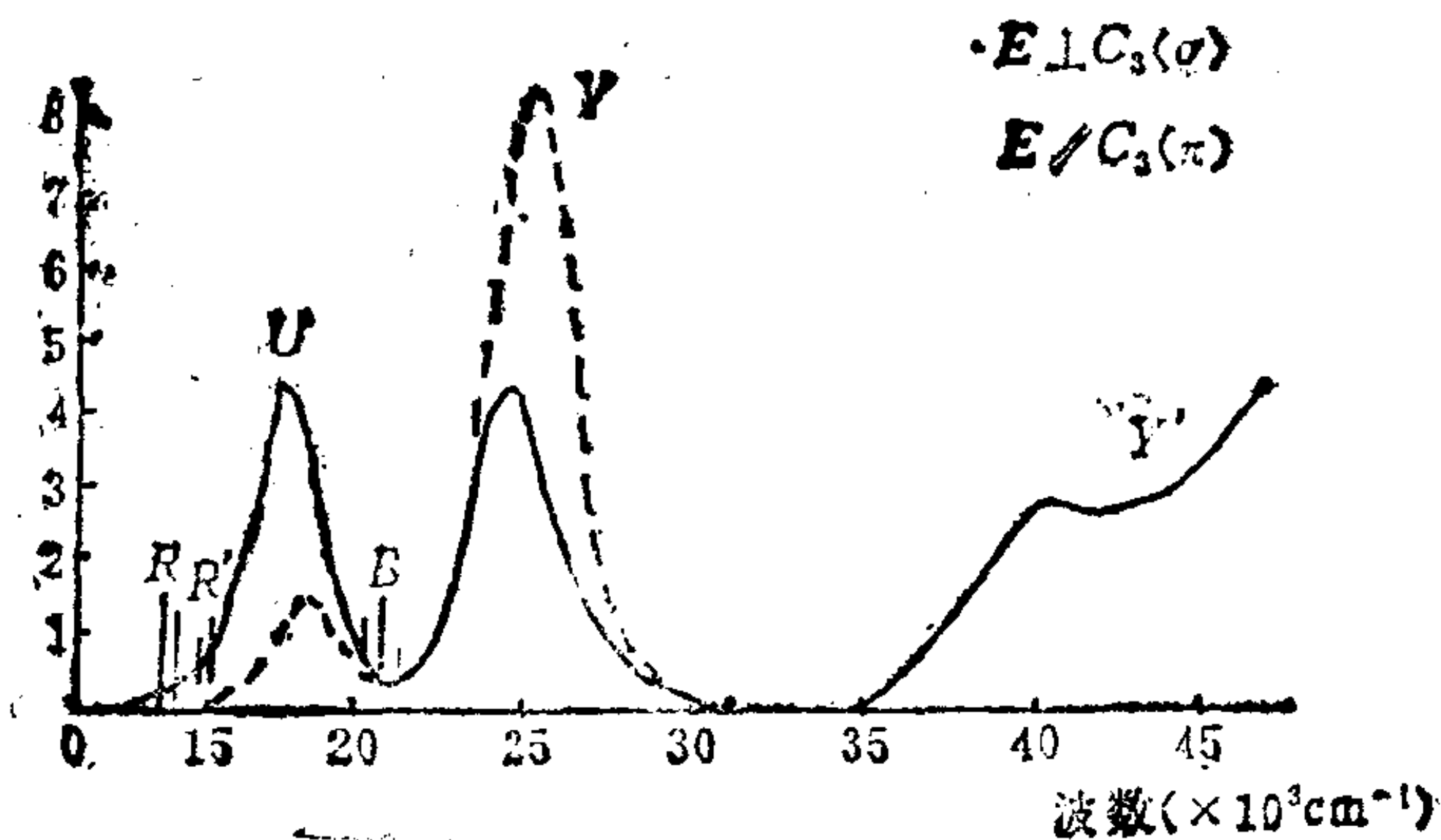


图5-2 红宝石的吸收谱

按Sugano等人的著作，跃迁命名如下：

吸 收	跃迁(O_h 近似)
R 线	$t_2^{3^4}A_2 \rightarrow t_2^{3^2}E$
R' 线	$\rightarrow t_2^{3^2}T_1$
U 带	$\rightarrow t_2^2 e^4 T_2$
B 线	$\rightarrow t_2^{3^2}T_2$
Y 带	$\rightarrow t_2^2 e^4 T_1$
Y' 带	$\rightarrow t_2 e^2 e^4 T_1$

他们用三条实验谱，由 $d^3(O_h)$ 强场矩阵元公式，定下来的三个参量为：

$$10D_q = 17000\text{cm}^{-1},$$

$$B = 700\text{cm}^{-1},$$

$$C = 2800\text{cm}^{-1}.$$

如果我们采用关于 $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ 的自洽场解析近似d-轨道 (见第二

章)。并对第四章分子轨道法中的系数 N_s 、 N_c 采取平均值近似，其值为：

$$\bar{N} = 0.9428,$$

则得强场近似下的 Cr^{3+} 能级为：

$$\left\{ \begin{array}{l} E(^4A_2) \approx -1.2\Delta, \\ E(^2E_a) \approx -1.2\Delta + 0.790075(9B + 3C), \\ E(^2E_b) \approx E(^2E_a) + \Delta + 0.790075(5B), \\ E(^2E_c) \approx E(^2E_a) + \Delta + 0.790075(14B + 3C), \\ E(^2T_{1a}) \approx E(^2E_a), \\ E(^2T_{1b}) \approx E(^2E_a) + \Delta, \\ E(^2T_{1c}) \approx E(^2E_a) + \Delta + 0.790075(6B), \\ E(^2T_{2a}) \approx 0.790075(15B + 4C) - 1.2\Delta, \\ E(^2T_{2b}) \approx E(^2E_a) + \Delta, \\ E(^2T_{2c}) \approx E(^2E_a) + \Delta + 0.790075(10B), \\ E(^4T_2) \approx -0.2\Delta, \\ E(^4T_{1a}) \approx -0.2\Delta + 0.790075(12B) - X, \\ E(^4T_{1b}) \approx 0.8\Delta + 0.790075(3B) + X, \\ E(^2A_1) \approx -0.2\Delta + 0.790075(4B + 3C), \\ E(^2A_2) \approx -0.2\Delta + 0.790075(24B + 3C), \end{array} \right. \quad (5-14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X = 0.62422(36B^2) / [\Delta - 0.790075(9B) + X], \\ \Delta \approx \left(\frac{5}{3}\right) \bar{N}^2 (2e^2 \langle r^4 \rangle / L^5). \end{array} \right. \quad (5-15)$$

以上公式见赵等人的工作(*Phys. Rev. B*, 1983; 中国科学, 1982)。

理论与实验的对比如表5-3。在表中， $^4A_2 \rightarrow ^2E_a$ ， $^4A_2 \rightarrow ^2T_{1a}$ ， $^4A_2 \rightarrow ^2T_{2b}$ ， $^4A_2 \rightarrow ^2T_{1b}$ 等跃迁的理论频率出现了简并，这是因为未考虑谱项作用(用的是强场近似)。另外，实验谱出现了分裂，这可解释为低对称下(C_{3v})的分裂[见我们在*Phys. Rev. B*(1983)的工作]。

表5-3

 O_h 近似下的红宝石吸收谱的识别

跃迁	理论频率(cm^{-1})	实验频率(cm^{-1})
${}^4A_2 \rightarrow {}^2E_g$	14440	14418, 14447
${}^2T_{1g}$	14440	14957, 15168, 15190
4T_2	17505	18000, 18400
${}^2T_{2g}$	21436 [*]	20993, 21068, 21357
${}^4T_{1g}$	24707	25100, 25600
2A_1	28174	29700
${}^2T_{2g}$	31946	31000
${}^2T_{1g}$	31946	32300
2E_g	35582	34300
${}^2T_{1g}$	36306	36800
${}^4T_{1g}$	38717	38000, 39000
${}^2T_{2g}$	39218	40500
2A_2	42700	42300

§4 Jørgensen 光谱化学序

按照Jørgensen、McClure等人的著作, kd^N ($k=3,4,5$) 络离子的 D_q 值(拟合值)如表5-4。

从表中的 D_q 值, Jørgensen总结出 D_q 的大小次序与配体的关系如下:

$$10D_q: I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < CN^- \quad (5-16)$$

这叫光谱化学序。对于这个序列, 目前还缺乏一种满意的理论解释。

表5-4

 kd^N ($k=3,4,5$) 络离子的 D_q 值 (cm^{-1})

组 态	离 子	配 体					
		Br^-	Cl^-	F^-	H_2O	NH_3	CN^-
$3d^1$	Ti^{3+}				2030		
$3d^2$	V^{3+}				1840		
$3d^3$	V^{2+}				1240		
	Cr^{3+}	1380	1520	1740	2160	2670	
	Mn^{4+}		2180				
$3d^5$	Mn^{2+}	750	840	850			
	Fe^{3+}		1400	1430			
$3d^6$	Fe^{2+}			1040		3140	
	Co^{3+}			1820	2290	3350	
$3d^7$	Co^{2+}			930	1010		
$3d^8$	Ni^{2+}	700	720	730	850	1080	
$3d^9$	Cu^{2+}		650	1260	1510		
$4d^3$	Mo^{3+}		1920	2350			
	Tc^{4+}			2840			
$4d^5$	Ru^{3+}		2160				
$4d^6$	Rh^{3+}	1900		2230	2200	3410	
	Pd^{4+}			2590			
$4d^8$	Ag^{3+}			1840			
$5d^3$	Re^{4+}		2750	3200			
	Ir^{3+}	2310		2500			
	Pt^{4+}			3300			

§5 穿 钻 序

前面已讲过，在络合物中，Racah 静电参量的值要比它的自由离子值小，即

$$\beta = \frac{B(\text{络})}{B(\text{自由})} < 1. \quad (5-17)$$

Pryce 等人发现，配体不同， β 也不同，并存在以下次序：

$$\beta: \text{F}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{en} > \text{OX}^{2-} > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{CN}^- \quad (5-18)$$

这个序列称为**穿钻序** (nephelauxetic series)。非常有趣的是，这个序列很接近络合常数的序列。

对于穿钻序，目前也没有令人满意的理论解释。

§6 外磁场中的原子

在外磁场中，原子的哈密顿算符为：

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1 \\ &= \hat{\mathcal{H}}_0 + \sum_i \frac{e}{mc} \mathbf{A}(i) \cdot \hat{\mathbf{P}}(i) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(i) + \frac{e}{mc} \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}(i) \end{aligned} \quad (5-19)$$

其中 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 为没有磁场时的哈密顿， $\hat{\mathcal{H}}_1$ 为磁性哈密顿， \mathbf{A} 为电磁矢势。当外加一均匀磁场时，我们有：

$$\mathbf{A}(i) = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}(i), \quad (5-20)$$

其中 \mathbf{H} 为磁场强度， $\mathbf{r}(i)$ 为第 i 个电子的位置矢量。把 (5-20) 式代入 (5-19) 式并记玻尔磁子为 $\mu_B = e\hbar/2mc$ ，则得

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \sum_i \left[\frac{e}{2mc} (\mathbf{H} \times \mathbf{r}(i)) \cdot \hat{\mathbf{P}}(i) + \frac{e^2}{8mc} |\mathbf{H} \times \mathbf{r}(i)|^2 + \right.$$

$$\left. \frac{e}{mc} \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}(i) \right] \\ = \sum_i \mu_B (\hat{\mathbf{l}}(i) + 2\hat{\mathbf{s}}(i)) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (x(i)^2 + y(i)^2) \cdot \mathbf{H}^2. \quad (5-21)$$

上式右端的第一项是 \mathcal{H}_m 的顺磁部分，对 1S 态，它等于零；第二项为逆磁部分，对于非 1S 态，它远小于顺磁部分。由于我们不关心逆磁性，故不讨论它。

顺磁部分与塞曼效应有关，记为

$$\hat{\mathcal{H}}_m = \sum_i \mu_B (\hat{\mathbf{l}}(i) + 2\hat{\mathbf{s}}(i)) \cdot \mathbf{H}. \quad (5-22)$$

考虑到量子电动力学效应，上式中 \mathbf{s} 前面的因子 2 应改为 2.0023，这样，更精确的式子为

$$\hat{\mathcal{H}}_m = \sum_i \mu_B (\hat{\mathbf{l}}(i) + 2.0023\hat{\mathbf{s}}(i)) \cdot \mathbf{H}. \quad (5-23)$$

其中 \mathbf{l}, \mathbf{s} 以 \hbar 为单位。

对于自由原子的基态，(5-22) 式可写成

$$\hat{\mathcal{H}}_m = \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{H}. \quad (5-24)$$

其中 \mathbf{L}, \mathbf{S} 分别为原子的总轨道角动量、总自旋角动量，这是因为

$$\sum_i \mathbf{l}(i) = \mathbf{L}, \quad \sum_i \mathbf{s}(i) = \mathbf{S}.$$

现在我们来计算 $\hat{\mathcal{H}}_m$ 的微扰能。我们在表象 $|\alpha' SLJM\rangle$ 中进行。

由于 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ，故由 (5-22) 式得一级微扰能为：

$$E_m = \psi \langle \mu_B \mathbf{H} \cdot (2\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}}) | \psi \rangle \\ = \langle \alpha' SLJM | \mu_B \mathbf{H} \cdot (2\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}}) | \alpha' SLJM \rangle.$$

当 $\mathbf{H} \parallel$ 轴时，由上式得

$$E_m = 2\mu_B H M - \mu_B H \langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle. \quad (5-25)$$

利用 Wigner 公式，

$$\psi \langle \hat{L}_z | \psi \rangle = \frac{M[J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)]}{2J(J+1)}, \quad (5-26)$$

我们得

$$E_m = g\mu_B H M,$$

其中,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (5-28)$$

g 称为Lande'因子。如果用(5-23)式计算,则可证明 g 为:

$$g = 1 + 1.0023 \left[\frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right]. \quad (5-29)$$

§7 电子顺磁共振(EPR)

EPR现象是1944年发现的。它是测量物质或分子中未配偶电子的直接方法,在物理、化学、生物、医学等各个领域获得了广泛的应用,解决了不少问题。这一现象的发现也使配位场理论更受到人们的重视,因为两者的结合,成为探测物质结构的一种有效方法。

EPR的研究对象是具有未偶电子的体系,如:有奇数电子的原子,如氢原子;有未充满电子壳层 kd^n 的过渡族离子、 kf^n 的稀土离子;具有奇数个电子的分子,如NO;某些虽不含奇数个电子,但总角动量不为零的分子,如 O_2 ;在反应过程中或物质受辐照而产生的自由基;固体缺陷中的F中心或V中心,等等。

(一) $S = \frac{1}{2}$ 自旋体系的ESR

据(5-23)式,磁性作用为:

$$\hat{\mathcal{H}}_m = g_e \mu_B \hat{s} \cdot H,$$

$$g_e = 2.0023.$$

对自旋为 $\frac{1}{2}$ 的自旋体系,其一级微扰能为:

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &= \langle sm_s | \hat{\mathcal{H}}_m | sm_s \rangle \\
 &= \langle sm_s | g_e \mu_B H \hat{s}_z | sm_s \rangle \\
 &= g_e \mu_B H \langle sm_s | \hat{s}_z | sm_s \rangle \\
 &= g_e \mu_B H m_s, \quad (H \parallel z). \quad (5-30)
 \end{aligned}$$

因为 $m_s = \pm \frac{1}{2}$, 故

$$E^{(1)} = \begin{cases} \frac{1}{2} g_e \mu_B H, & m_s = \frac{1}{2}, \\ -\frac{1}{2} g_e \mu_B H, & m_s = -\frac{1}{2}. \end{cases} \quad (5-31)$$

其能级如下图:

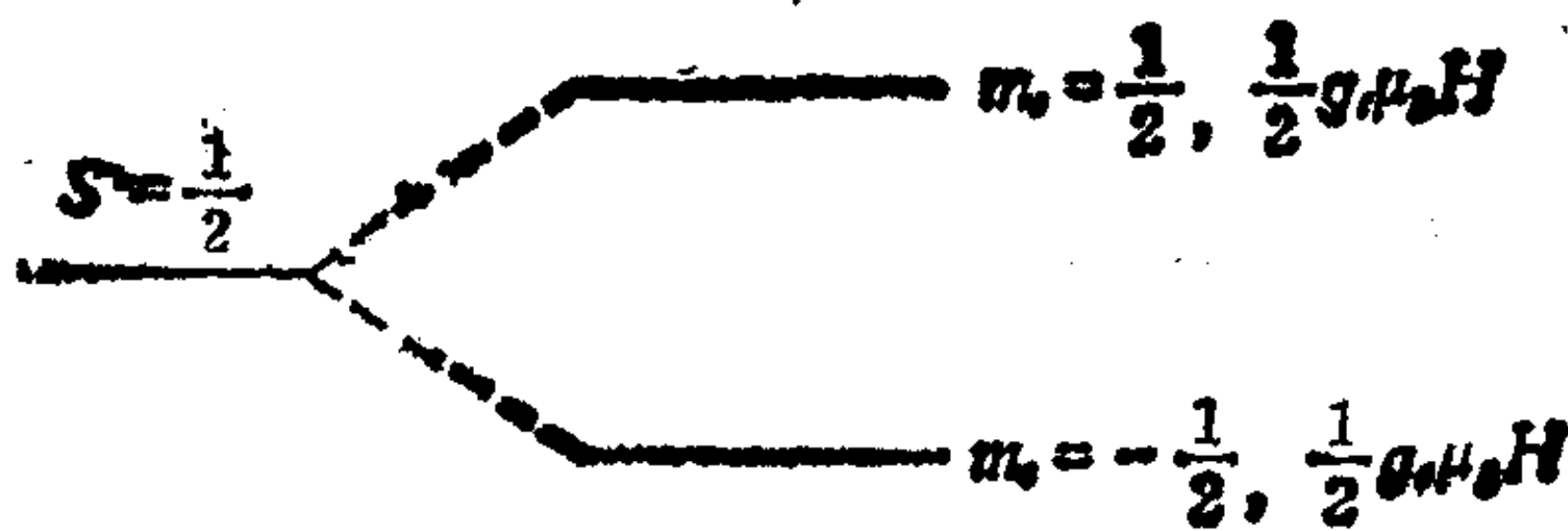


图5-3

现在, 在与恒定磁场 H 相正交的方向加一射频交变磁场 $H = H^0 \cos 2\pi\nu t$, 则按磁偶极选择定则, $\Delta m_s = \pm 1$, 得共振吸收条件为

$$h\nu = \Delta E = g_e \mu_B H. \quad (5-32)$$

这种共振吸收现象称为 EPR 或 ESR . (EPR 与 ESR 的意义略有差别, 我们通称为 EPR .) 代入 μ_B 的数值后, 得共振条件为:

$$H = 21.4178 / g_e \lambda, \quad (5-33)$$

其中 H 用高斯为单位, 射频场波长 λ 用 cm 为单位. (5-33) 式对一般的 EPR (g 代替 g_e) 也是适用的.

固定磁场 H 调频率的方法, 叫扫频法. 固定频率调磁场 H 的方法, 叫扫场法. 由于 H 容易均匀、连续、细微地改变, 通常的

*EPR*谱仪皆用扫场法。目前，*EPR*仪采用的典型频率、波长和磁场如下表：

波段名称	典型频率(10^9Hz)	典型波长(cm)	$g=2$ 时的共振 磁场(G)
S	3.2	9.4	1140
X	9.5	3.2	3390
K	25	1.2	8930
Q	35	0.86	12500

(二) 未偶多电子体系的*EPR*

n 个未配对电子的总自旋量子数 $S = \frac{1}{2}n$, 故

$$M_s = \frac{n}{2}, \frac{n}{2} - 1, \dots, -\frac{n}{2} \quad (5-34)$$

若无轨道磁矩，则

$$E_{M_s}^{(1)} = g\mu_B H M_s. \quad (5-35)$$

由选择定则 $\Delta M_s = \pm 1$, 得共振吸收条件为：

$$H = \frac{h\nu}{g\mu_B} = \frac{21.4178}{g\lambda}, \quad (5-36)$$

这就是(5-33)式，只是以一般的顺磁 g 因子代替 g_e 而已。这个条件是普遍的*EPR*共振吸收条件，以后不再重复说明。

(三) 稀土族离子 $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ 的顺磁 g 因子

第二章已讲过，谱项 $^{2S+1}L_J$ 的自旋轨道耦合能为

$$E_{so} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (5-37)$$

因此

$$E_{7/2} = \frac{3\lambda}{2}, \quad {}^2F_{7/2}, \quad (5-38)$$

$$E_{5/2} = -2\lambda, \quad {}^2F_{5/2}. \quad (5-39)$$

由于 $\lambda > 0$, 所以 $E_{5/2}$ 为基态, 其本征函数是:

$$\left\{ \begin{aligned} | \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \rangle &= \sqrt{\frac{6}{7}} | \pm 3, \mp \frac{1}{2} \rangle - \sqrt{\frac{1}{7}} | \pm 2, \pm \frac{1}{2} \rangle, \\ | \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \rangle &= \sqrt{\frac{5}{7}} | \pm 2, \mp \frac{1}{2} \rangle - \sqrt{\frac{2}{7}} | \pm 1, \pm \frac{1}{2} \rangle, \\ | \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \rangle &= \sqrt{\frac{4}{7}} | \pm 1, \mp \frac{1}{2} \rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} | 0, \pm \frac{1}{2} \rangle. \end{aligned} \right. \quad (5-40)$$

上式中, 左端表示 $|J, M_J\rangle$, 右端是 $|M_L, M_S\rangle$ 的线性组合.

在三角对称 (C_{3v} , D_{3d} ……) 晶场作用下, 基态 ${}^2F_{5/2}$ 又进一步分裂为三个能级: $E_{5/2, 5/2}, E_{5/2, 3/2}, E_{5/2, 1/2}$. $E_{5/2, \pm 1/2}$ 为基态. 能级分裂情况如图 5-4:

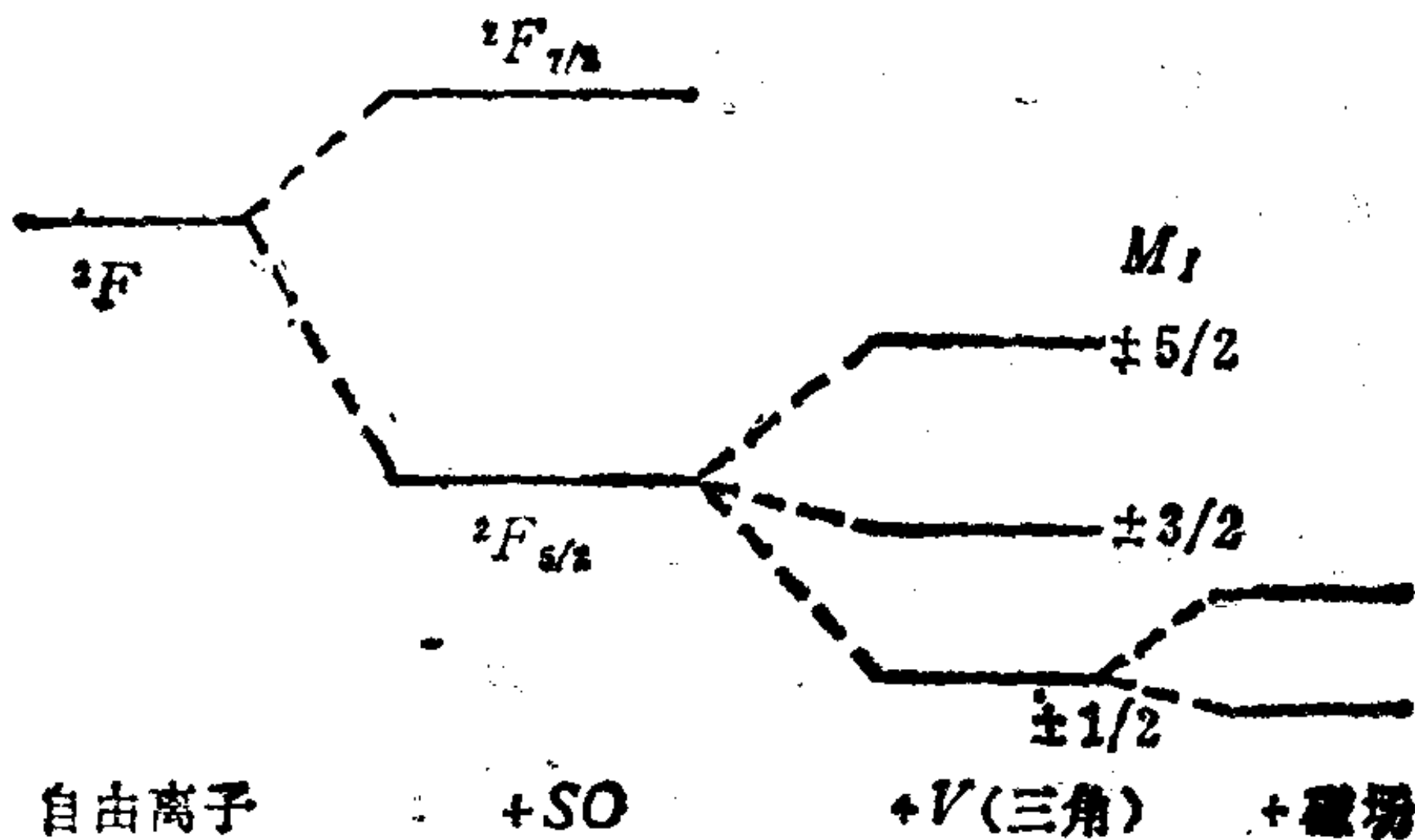


图 5-4 $4f^1$ 能级在晶场磁场下的分裂

我们来研究基态 ${}^2F_{5/2, \pm 1/2}$ 在磁场下的分裂. 磁作用为

$$\mathcal{H}_m = \mu_B H (\hat{L}_z + 2.0023\hat{S}_z), \quad (H \parallel z). \quad (5-41)$$

用一级微扰, 得 $M_J = 1/2$ 态的能量为

$$E_{1/2} = \left\langle \left(\sqrt{\frac{4}{7}} \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \middle| \mu_B H (\hat{L}_x + 2.0023 \hat{S}_x) \right\rangle$$

$$= \mu_B H \left[\frac{4}{7} - \frac{1}{7} \left(\frac{g_e}{2} \right) \right]. \quad (5-42)$$

同理,

$$E_{-1/2} = -\mu_B H \left[\frac{4}{7} - \frac{1}{7} \left(\frac{g_e}{2} \right) \right], \quad (5-43)$$

其中 $g_e = 2.0023$. 由上两式得:

$$E_{1/2} - E_{-1/2} = g_{\parallel} \mu_B H = \left(\frac{8}{7} - \frac{1}{7} g_e \right) \mu_B H, \quad (5-44)$$

因此, $H \parallel z$ 方向的顺磁 g 因子为

$$g_{\parallel} = \frac{8}{7} - \frac{1}{7} g_e. \quad (5-45)$$

若 $H \parallel x$, 则

$$\hat{\mathcal{H}}_m = \mu_B H (\hat{L}_x + 2.0023 \hat{S}_x). \quad (5-46)$$

因此得矩阵 $\langle n | \hat{\mathcal{H}}_m | m \rangle$ 为

$$\begin{pmatrix} 0 & -\frac{9\alpha}{7} \mu_B H \\ -\frac{9\alpha}{7} \mu_B H & 0 \end{pmatrix}, \quad (5-47)$$

其中 $\alpha = \frac{2.0023}{2}$. 相应的能量久期方程为:

$$\begin{vmatrix} 0 - E & -\frac{9\alpha}{7} \mu_B H \\ -\frac{9\alpha}{7} \mu_B H & 0 - E \end{vmatrix} = 0.$$

故

$$E_{\pm} = \pm \frac{9\alpha}{7} \mu_B H. \quad (5-48)$$

因此

$$E_+ - E_- = \frac{18\alpha}{7} \mu_B H. \quad (5-49)$$

于是, $H \parallel x$ 方向的顺磁 g 因子为:

$$g_x = \frac{18}{7} a = \frac{9}{7} g_{e.} \quad (5-50)$$

同理有

$$g_y = \frac{9}{7} g_{e.} \quad (5-51)$$

(四) d^n 络离子的自旋哈密顿方法

对于基态无轨道简并 d^n 络离子, Abragam 和 Pryce 等人提出了一种简化计算的自旋哈密顿方法. 按照这种方法, 先把哈密顿算符中的单粒子算符之和化为用 $\hat{L} = \sum_i \hat{l}(i)$ 和 $\hat{S} = \sum_i \hat{s}(i)$ 表示的等效算符, 然后再把它们在谱项波函数上进行微扰计算, 步骤如下:

(A) 化为等效哈密顿

$$\hat{\mathcal{H}}_{so} = \sum_i \xi(r_i) \hat{l}(i) \hat{s}(i) \longrightarrow \hat{\mathcal{H}}_{so} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S},$$

$$L = \sum_i l(i), \quad S = \sum_i s(i);$$

$$\hat{\mathcal{H}}_m = \mu_B H \cdot \sum_i (\hat{l}(i) + 2.0023 \hat{s}(i)) \longrightarrow$$

$$\hat{\mathcal{H}}_m = \mu_B H \cdot (\hat{L} + 2.0023 \hat{S});$$

$$\hat{\mathcal{H}}^{(1)} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} + \mu_B H \cdot (\hat{L} + 2.0023 \hat{S}). \quad (5-52)$$

(λ 为 d^n 的自旋轨道耦合系数.)

(B) 微扰处理

设基态为无轨道简并度的轨道单态, 其轨道部分记为 $|0\rangle$.

激发态记为 $|n\rangle$ ，则一级微扰为：

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_S^{(1)} &= \langle 0 | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | 0 \rangle = \langle 0 | \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \mu_B \mathbf{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + 2.0023 \hat{\mathbf{S}}) | 0 \rangle \\ &= \lambda \langle 0 | \hat{\mathbf{L}} | 0 \rangle \cdot \hat{\mathbf{S}} + \mu_B \mathbf{H} \cdot [\langle 0 | \hat{\mathbf{L}} | 0 \rangle + 2.0023 \langle 0 | 0 \rangle \mathbf{S}].\end{aligned}$$

对于轨道单态， $\langle 0 | \hat{\mathbf{L}} | 0 \rangle = 0$ ，故

$$\langle 0 | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | 0 \rangle = 2.0023 \mu_B \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (5-53)$$

在以上的推导中，自旋仍作算符处理，不“积分”。

同样，二级微扰为：

$$\hat{\mathcal{H}}_S^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \mu_B \mathbf{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + 2.0023 \mathbf{S}) | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}$$

考虑到 $\langle 0 | \hat{\mathbf{S}} | n \rangle = \hat{\mathbf{S}} \langle 0 | n \rangle = 0$ ，可得

$$\hat{\mathcal{H}}_S^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | (\lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{L}}) | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}. \quad (5-54)$$

准确到 μ_B^2 、 λ^2 的项，展开上式，得

$$\hat{\mathcal{H}}_S^{(2)} = \sum_{i,j} \left[-2\lambda A_{ij} \hat{S}_i H_j - \lambda^2 A_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j - \mu_B^2 A_{ij} H_i H_j \right], \quad (5-55)$$

$$\text{其中 } A_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{L}_i | n \rangle \langle n | \hat{L}_j | 0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}, \quad (5-56)$$

$$(i, j = x, y, z).$$

最后得

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_S &= \hat{\mathcal{H}}_S^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}_S^{(2)} \\ &= \sum_{i,j} \left[\mu_B (2.0023 \delta_{ij} - 2\lambda A_{ij}) \hat{S}_i H_j - \lambda^2 A_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j - \mu_B^2 A_{ij} H_i H_j \right].\end{aligned} \quad (5-57)$$

上式中的 $\hat{\mathcal{H}}_S$ 叫等效自旋哈密顿算符。

若体系具有轴对称性（如 D_{4h} 、 D_{3d} 等四角、三角对称）；则

$$(A_{ij}) = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{pmatrix}, \quad (5-58)$$

其中

$$A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp}, \quad A_{zz} = A_{\parallel}. \quad (5-59)$$

因此,

$$-\lambda^2 A_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j = -\lambda^2 [A_{\perp} (\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2) + A_{\parallel} \hat{S}_z^2].$$

又因

$$\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 = S(S+1) - \hat{S}_z^2,$$

故

$$-\lambda^2 A_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j = -\lambda^2 [A_{\perp} S(S+1) - (A_{\perp} - A_{\parallel}) \hat{S}_z^2].$$

约定

$$D = (A_{\perp} - A_{\parallel}) \lambda^2, \quad (5-60)$$

则得

$$-\lambda^2 A_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] - \frac{1}{3} \lambda^2 S(S+1) (2A_{\perp} + A_{\parallel}). \quad (5-61)$$

同理,

$$\mu_B^2 A_{ij} H_i H_j = \mu_B^2 A_{\perp} (H_x^2 + H_y^2) + \mu_B^2 A_{\parallel} H_z^2. \quad (5-62)$$

略去只引起整体能级平移的常数项 $\frac{1}{3} S(S+1)$ 以及 $\frac{1}{3} \lambda^2 S(S+1)$

$(2A_{\perp} + A_{\parallel})$, 就有

$$\hat{\mathcal{H}}_s = g_{\parallel} \mu_B H_x \hat{S}_x + g_{\perp} \mu_B (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + D \hat{S}_z^2 - \mu_B^2 A_{\parallel} H_z^2 - \mu_B^2 A_{\perp} (H_x^2 + H_y^2), \quad (5-63)$$

其中:

$$\begin{cases} g_{\parallel} = 2.0023 - 2\lambda A_{\parallel}, \\ g_{\perp} = 2.0023 - 2\lambda A_{\perp}, \end{cases} \quad (5-64)$$

$$D = \lambda^2 (A_{\perp} - A_{\parallel}); \quad (5-65)$$

$$\begin{cases} A_{\parallel} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{L}_z | n \rangle \langle n | \hat{L}_z | 0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}; \\ A_{\perp} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{L}_x | n \rangle \langle n | \hat{L}_x | 0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}. \end{cases} \quad (5-66)$$

g_{\parallel} 、 g_{\perp} 为各向异性顺磁 g 因子。

对低于轴对称的斜方对称体系， $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$ ，我们有：

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_s = & g_x \mu_B H_x \hat{S}_x + g_y \mu_B H_y \hat{S}_y + g_z \mu_B H_z \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2 + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \\ & - \mu_B^2 (A_{xx} H_x^2 + A_{yy} H_y^2 + A_{zz} H_z^2), \end{aligned} \quad (5-67)$$

其中：

$$\begin{cases} g_i = 2.0023 - 2\lambda A_{ii}; \\ D = \lambda^2 [(A_{xx} + A_{yy}) - A_{zz}]; \\ E = \lambda^2 [A_{yy} - A_{xx}] / 2. \end{cases} \quad (5-68)$$

我们举几个计算的例子。

$3d^0 (D_{4h})$ ：

若 $|^2B_1\rangle = |d_{x^2-y^2}\rangle$ 为基矢，则

$$|0\rangle = |d_{x^2-y^2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, 2\rangle + |2, -2\rangle),$$

$$\hat{L}_z |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{L}_z |2, 2\rangle + \hat{L}_z |2, -2\rangle] = 2i |d_{xy}\rangle.$$

故

$$\begin{aligned} A_{\parallel} &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{L}_z | n \rangle \langle n | \hat{L}_z | 0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} = \frac{|\langle d_{xy} | \hat{L}_z | 0 \rangle|^2}{E^0(xy) - E^0(x^2 - y^2)} \\ &= \frac{4}{E^0(xy) - E^0(x^2 - y^2)}, \end{aligned}$$

因而

$$g_{\parallel} = 2.0023 - \frac{8\lambda}{E^0(xy) - E^0(x^2 - y^2)}. \quad (5-69)$$

又

$$\begin{aligned} \hat{L}_x |0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) |2, 2\rangle + \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) |2, -2\rangle \right] \\ &= -i |d_{yz}\rangle, \end{aligned}$$

故

$$A_{\perp} = \frac{1}{E^0(yz) - E^0(x^2 - y^2)}.$$

因而得

$$g_{\perp} = 2.0023 - \frac{2\lambda}{E^0(yz) - E^0(x^2 - y^2)}. \quad (5-70)$$

若 $|^2A_1\rangle = |d^{\pm, 2}\rangle$ 为基态, 则

$$\hat{L}_x |0\rangle = 0,$$

$$\hat{L}_x |0\rangle = \sqrt{3} |yz\rangle,$$

就有

$$\begin{cases} g_{\parallel} = 2.0023; \\ g_{\perp} = 2.0023 - \frac{6\lambda}{E^0(yz) - E^0(z^2)}. \end{cases} \quad (5-71)$$

$3d^3(D_{4h})$:

基态为轨道单态 $|^3B_1(^3F)\rangle$, 据表4-6, 其轨道部分为

$$|^3B_1(^3F)\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} [|3, 2\rangle - |3, -2\rangle]. \quad (5-72)$$

因此,

$$\begin{aligned} \hat{L}_x |^3B_1(^3F)\rangle &= 2\sqrt{\frac{1}{2}} [|3, 2\rangle + |3, -2\rangle] \\ &= 2i \left[-i \sqrt{\frac{1}{2}} (|3, 2\rangle + |3, -2\rangle) \right] \\ &= 2i |^3B_2(^3F, ^3T_2)\rangle. \end{aligned} \quad (5-73)$$

参看表4-5和4-6. 代入(5-66)式, 得

$$A_{\parallel} = \frac{4}{E(^3B_2(^3F, ^3T_2)) - E(^3B_1(^3F))}. \quad (5-74)$$

同理,

$$A_{\perp} = \frac{4}{E(^3E(^3F, ^3T_2)) - E(^3B_1(^3F))} \quad (5-75)$$

上两式中, $^3B_2(^3F, ^3T_2)$ 表示由 $^3T_2(^3F)$ 分裂出的 3B_2 , $^3E(^3F, ^3T_2)$ 表示由 $^3T_2(^3F)$ 分裂出的 3E 。由上两式得:

$$\begin{cases} g_{\parallel} = 2.0023 - \frac{8\lambda}{E(^3B_2(^3F, ^3T_2)) - E(^3B_1(^3F))} \\ g_{\perp} = 2.0023 - \frac{8\lambda}{E(^3E(^3F, ^3T_2)) - E(^3B_1(^3F))} \end{cases} \quad (5-76)$$

$$D = 4\lambda^2 \left[\frac{1}{E(^3E(^3F, ^3T_2)) - E(^3B_1(^3F))} - \frac{1}{E(^3B_2(^3F, ^3T_2)) - E(^3B_1(^3F))} \right] \quad (5-77)$$

对于 $3d^8, \lambda < 0$, 故 $g_{\parallel} > 2.0023, g_{\perp} > 2.0023$; 这个体系的总自旋为 $S = 1$, 故 $M_s = 1, 0, -1$ 。我们再来考察一下 D 的物理意义。将

$$\hat{\mathcal{H}}_s = g_{\parallel} \mu_B H \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2 \quad (H \parallel z)$$

对 $|S, M_s\rangle$ 求矩阵元, 得

$$M_s: \quad \begin{matrix} 1 & -1 & 0 \\ \left(\begin{array}{ccc} g_{\parallel} \mu_B H + D & 0 & 0 \\ 0 & -g_{\parallel} \mu_B H + D & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \end{matrix} \quad (5-78)$$

微扰能量为:

$$\begin{cases} E^{(1)}(M_s = 0) = 0; \\ E^{(1)}(M_s = +1) = g_{\parallel} \mu_B H + D; \\ E^{(1)}(M_s = -1) = -g_{\parallel} \mu_B H + D. \end{cases} \quad (5-79)$$

当磁场 $H \rightarrow 0$ 时, 上式化为

$$\begin{cases} E^{(1)}(M_s = 0) = 0; \\ E^{(1)}(M_s = 1) = D; \\ E^{(1)}(M_s = -1) = D. \end{cases} \quad (5-80)$$

即零磁场时, $M_s = 0$ 的态的能量不等于 $M_s = \pm 1$ 态的能量, 其差为:

$$\delta = E^{(1)}(M_s = \pm 1) - E^{(1)}(M_s = 0) = D. \quad (5-81)$$

这说明 D 是零磁场分裂的度量, 叫顺磁零场分裂参量, 或简称零场分裂参量. 零场分裂是自旋轨道耦合与低对称晶场微扰联合作用的结果 [参看(5-77)]. 对 O_h 对称, $E(^3B_2(^3F, ^3T_2)) = E(^3E(^3F, ^3T_2))$, 由(5-77)式知, $D = 0$.

$3d^3(D_{4h})$:

基态为 $|^4B_1(^4F)\rangle$. 重复 $3d^3$ 的推导步骤得:

$$\begin{cases} g_{\parallel} = 2.0023 - \frac{8\lambda}{E(^4B_2(^4F, T_2)) - E(^4B_1(^4F))}, \\ g_{\perp} = 2.0023 - \frac{8\lambda}{E(^4E(^4F, ^4T_2)) - E(^4B_1(^4F))}, \end{cases} \quad (5-82)$$

$$D = \lambda^2 \left[\frac{1}{E(^4E(^4F, ^4T_2)) - E(^4B_1(^4F))} - \frac{1}{E(^4B_2(^4F, ^4T_2)) - E(^4B_1(^4F))} \right]. \quad (5-83)$$

对 $|S, M_s\rangle$ 作微扰 ($S = 3/2$), 可证明零磁场下的分裂为:

$$\delta = E(M_s = \pm \frac{1}{2}) - E(M_s = \pm 3/2) = 2D. \quad (5-84)$$

值得注意的是, 为了解释实验上测得的零场分裂值, 有时需要考虑三级、四级微扰的贡献. (赵等人, 1983.)

§8. 顺磁磁化率

微观磁学是 Van Vleck (1932) 建立的. 现在, 我们应用 Van Vleck 理论研究一下顺磁磁化率.

在外磁场中的分子能级为

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \dots, \quad (5-85)$$

其中 n 、 m 表示量子数。

在外加磁场方向的分子磁矩为 μ ，它的计算式为

$$\mu = -\frac{\partial E}{\partial H} \quad (5-86)$$

由于热分布，总磁矩 P 是对所有定态的 μ 的统计平均。用玻尔兹曼分布式，我们有

$$P = N \frac{\sum_{n,m} \mu_{n,m} e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}}, \quad (5-87)$$

其中 N 为阿伏加德罗常数。用

$$e^{-E_n/kT} = \exp\left[-\frac{E_n^{(0)} + E_{n,m}^{(1)}H + \dots}{kT}\right] \\ \approx e^{-E_n^{(0)}/kT} \left(1 - \frac{E_{n,m}^{(1)}H}{kT}\right) \quad (5-88)$$

和

$$\mu_{n,m} = -\frac{\partial E_{n,m}}{\partial H} = -E_{n,m}^{(1)} - 2E_{n,m}^{(2)}H - \dots, \quad (5-89)$$

我们得

$$P = \frac{N \sum_{n,m} (-E_{n,m}^{(1)} - 2HE_{n,m}^{(2)}) \left(1 - \frac{E_{n,m}^{(1)}H}{kT}\right) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum_n e^{-E_n^{(0)}/kT}}, \quad (5-90)$$

若当 $H = 0$ 时，没有永久磁极化偶极矩，则

$$\sum_{n,m} -E_{n,m}^{(1)} e^{-E_n^{(0)}/kT} = 0.$$

因此，保留到 H 的线性项，我们有

$$P = N \frac{H \sum_{n,m} \left(\frac{[E_{n,m}^{(1)}]^2}{kT} - 2E_{n,m}^{(2)}\right) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum_n e^{-E_n^{(0)}/kT}}. \quad (5-91)$$

在一定的外磁场方向的磁化率为

$$\chi_i = P_i/H_i \quad (i = x, y, z). \quad (5-92)$$

因此, 由(5-91)式, 得

$$\chi_i = N \frac{\sum_n \left(\frac{[E_{n,m}^{(1)}]^2}{kT} - 2E_{n,m}^{(2)} \right) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum_n e^{-E_n^{(0)}/kT}}. \quad (5-93)$$

Van Vleck证明, 若基态内的能级分裂小于 kT , 而上面相邻的激发态能级又远大于 kT , 则上式可近似为

$$\chi_i = N \left[\sum_m \frac{[E_{0,m}^{(1)}]^2}{j_m kT} - 2 \sum_m \frac{E_{0,m}^{(2)}}{j_m} \right], \quad (5-94)$$

其中:

$$E_{0,m}^{(1)} = \langle \psi_{0,m} | \mu_i | \psi_{0,m} \rangle, \quad (5-95)$$

$$E_{0,m}^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle \psi_{0,m} | \mu_i | \psi_{n,m} \rangle|^2}{E_0 - E_n}, \quad (5-96)$$

$$\mu_i = \mu_B (\hat{L}_i + 2.0023 \hat{S}_i). \quad (5-97)$$

j_m 为基态的多重度。(5-94)式右端的第一项和第二项分别称为低频项和高频项。

现在我们用上面的公式来研究络离子的基态磁化率。设基态为轨道单态, 其自旋简并度为 $2S+1$ 。当外加上磁场时, $2S+1$ 度自旋简并消除, 因为能级为 $M_S \mu_B g H$ ($M_S = S, S-1, \dots, -S$)。忽略高频项, 则由(5-94), (5-95)式及 $\mu_B g H \ll kT$ 的条件, 得

$$\begin{aligned} \chi_{11} &= \frac{N g^2 \mu_B}{kT} \frac{(-S)^2 + (-S+1)^2 + \dots + (S)^2}{2S+1} \\ &= \frac{N \mu_B^2}{3kT} g^2 S(S+1). \end{aligned} \quad (5-98)$$

这是克分子磁化率的温度相关部分。有效磁矩 μ_{eff} 由下式定义:

$$\chi_{11} = \frac{N \mu_{eff}^2}{3kT}, \quad (5-99)$$

因此

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_B^2 g^2 S(S+1), \quad (5-100)$$

高频改正, 可按(5-94), (5-96)式计算。

作为例子, 我们研究一下 $3d^8(O_h)$ 。

由前面的 D_{4h} 对称下的 g 因子公式可知, 当 O_h 对称时, g 为($S=1$):

$$g_x = g_y = g_z = 2.0023 - \frac{8\lambda}{10D_q}. \quad (5-101)$$

故

$$\chi_{\text{hf}} = \frac{2N\mu_B^2}{3kT} \left(2.0023 - \frac{8\lambda}{10D_q} \right)^2. \quad (5-102)$$

注意波函数的正交、归一化性质, 则 μ_i 在基态与激发态间的矩阵元, 只有激发态 3T_2 才有贡献。由于 $S=1$, 作和 m 应对 $M_s=1, 0, -1$ 三个态进行, 于是由(5-94)、(5-96)式得

$$\chi_{\text{hf}} = N\mu_B^2 \frac{(-2)^4 + 4 + 4}{3(-10D_q)} = \frac{8N\mu_B^2}{10D_q}. \quad (5-103)$$

因此

$$\chi = \chi_{\text{hf}} + \chi_{\text{hf}} = \frac{2N\mu_B^2}{3kT} \left(2.0023 - \frac{8\lambda}{10D_q} \right). \quad (5-104)$$

对于 $3d^8(D_{4h})$, 我们有

$$\hat{\mathcal{H}}_s = g\mu_B H \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2;$$

$$E^{(1)}(M_s = 0) = 0,$$

$$E^{(1)}(M_s = 1) = g\mu_B H + D,$$

$$E^{(1)}(M_s = -1) = -g\mu_B H + D.$$

$$(H \parallel z)$$

因此从(5-94)、(5-95)式得低频项为:

$$\chi'' = N \frac{\frac{0^2}{kT} e^{-0/kT} + 2 \frac{g^2 \mu_B^2}{kT} e^{-D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT}}$$

$$= \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{1}{2 + e^{D/kT}} \quad (5-105)$$

当 $kT \gg D$ 时, 上式化为

$$\chi''_{ii} \approx \frac{2N\mu_B^2 g_i^2}{3kT} \left(1 - \frac{D}{3kT} \right). \quad (5-106)$$

高频项可由(5-94)、(5-96)式求得, 结果如下:

$$\chi''_{zz} = \frac{8N\mu_B^2}{E(^3B_2(^3F, ^3T_2)) - E(^3B_1(^3F))}. \quad (5-107)$$

对 $H \parallel x$, 公式是相似的.

同样的方法, 可得 $3d^3(D_{4k})$ 的磁化率, 结果是:

$$\chi_{ii} \approx \left(\frac{15}{4} \right) \frac{N\mu_B^2 g_i^2}{3kT}, \quad (i = x, y, z). \quad (5-108)$$

(略去很小的量 D/kT)

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi''_{ii} = \frac{8N\mu_B^2}{E(^3\Gamma_i) - E(^3B_1(^3F))}, \\ ^3\Gamma_i = \begin{cases} ^3B_2(^3F, ^3T_2), & i = z; \\ ^3E(^3F, ^3T_2), & i = x, y. \end{cases} \end{array} \right. \quad (5-109)$$

在 O_h 近似下, 上式中的 $g_x = g_y = g_z, \chi_x = \chi_y = \chi_z$.

在流行的方法中, 用 *EPR* 测定求 g_i, D , 用光谱测定求能级, 然后代入磁化率 χ_i , 有效磁矩公式算出理论值以与实验相比较. 对于 $Ni^{2+}(3d^8)-6H_2O$ 络离子, $10D_q \approx 8500 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.25$, 得到室温下 ($kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$) 的 $\mu_{eff} = 3.27$, 与实验值 3.2 很符合. 相似地, 对于 $Cr^{3+}(3d^3)-6H_2O$ 络离子, $10D_q \approx 17400 \text{ cm}^{-1}$, $g \approx 1.98$, 因而得室温下的 $\mu_{eff} = 3.87$, 与实验值 3.88 也很一致.

§9 Cs_3CoCl_5 中 $CoCl_4^{2-}$ 离子的 *EPR* 参量和磁化率

在这一节中, 我们介绍一下用自洽场解析近似 d -轨道 (赵等

人, 1981, 1982, 1983) 和分子轨道法, 处理光谱、磁性质的典型例子, 仅供参考。

Co^{2+} 属于 $[A]3d^7$ 电子组态。在 Cs_3CoCl_5 晶体中, Co^{2+} 离子为四个 Cl^- 离子所包围, 其局部对称属 D_{2d} 点群, $R = 2.266 \text{ \AA}$, $\Theta = 52.5^\circ$ 。考虑到 Cl^- 离子有很强的极化, 我们采用点荷-偶极子模型来处理晶场位能, 于是得:

$$\begin{cases} V = \sum_i V(i), \\ V = -A_{20}Y_{20}(\theta_i, \varphi_i) - A_{40}Y_{40}(\theta_i, \varphi_i) \\ \quad - A_{44}[Y_{44}(\theta_i, \varphi_i) + Y_{4-4}(\theta_i, \varphi_i)], \end{cases} \quad (5-110)$$

其中,

$$\begin{cases} A_{20} = 2e^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \left(1 + \frac{3\mu}{eR} \right) (3\cos^2\Theta - 1) G_2, \\ A_{40} = \frac{e^2}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \left(1 + \frac{5\mu}{eR} \right) (35\cos^4\Theta - 30\cos^2\Theta + 3) G_4, \\ A_{44} = -\frac{e^2}{4} \sqrt{\frac{280\pi}{9}} \left(1 + \frac{5\mu}{eR} \right) \sin^4\Theta G_4, \\ G_n = \int_0^\infty R_{3d}^2(r) r^2 \frac{r^n}{r^{n+1}} dr. \end{cases} \quad (5-111)$$

e 为电子电荷, μ 为 Cl^- 的有效电偶极矩, 是一拟合参量。

采用 D_{2d} 点群下的 $3d^3$ 空穴 (等效于 $3d^7$ 电子) 的不可约表示基函, 我们得到如下的哈密顿矩阵元。公式中, 我们已考虑了平均共价效应。

$${}^4B_1({}^4F, {}^4A_2): 28b_2 - 4b_3, \quad (5-112)$$

$${}^4B_2({}^4F, {}^4T_2): 28b_2 + 4b_3, \quad (5-113)$$

$${}^4A_2:$$

$${}^4F, {}^4T_1 \begin{pmatrix} 2b_1 - 24b_2 & -6b_1 + 16b_2 \\ \text{对称元} & -7b_1 + 15\bar{N}^4B \end{pmatrix}, \quad (5-114)$$

$${}^4E:$$

$$\begin{array}{l}
 {}^4F, {}^4T_2 \\
 {}^4F, {}^4T_1 \\
 {}^4P, {}^4T_1
 \end{array}
 \left(
 \begin{array}{cc}
 -7b_2 - 3b_3 - \sqrt{\frac{3}{5}} \left(\frac{5}{2} b_1 + 5b_2 + b_3 \right) & -2\sqrt{\frac{3}{5}} \left(\frac{5}{2} b_1 + 5b_2 + b_3 \right) \\
 -b_1 - 9b_2 + 3b_3 & 3b_1 + 6b_2 - 2b_3 \\
 \text{对称元} & \frac{7}{2} b_1 + 15\bar{N}^4 B
 \end{array}
 \right).$$

(5-115)

其中

$$\begin{cases}
 b_1 = \frac{4}{35} \left(1 + \frac{3\mu}{eR} \right) (3\cos^2\Theta - 1) \bar{N}^2 e^2 G_2, \\
 b_2 = \frac{1}{168} \left(1 + \frac{5\mu}{eR} \right) (35\cos^4\Theta - 30\cos^2\Theta + 3) \bar{N}^2 e^2 G_4, \\
 b_3 = \frac{5}{24} \left(1 + \frac{5\mu}{eR} \right) \sin^4\Theta \bar{N}^2 e^2 G_4.
 \end{cases}$$

(5-116)

\bar{N} 为平均共价键系数, B 为Racah静电参量.

采用 Co^{2+} 的自洽场解析近似 d -轨道 (见第二章, 赵、张, 1983),

$$\begin{aligned}
 R_{3d}(r) = & 0.70431 \left[\frac{10.8^7}{6!} \right]^{1/2} r^2 \exp(-5.4r) \\
 & + 0.5500 \left[\frac{3^7}{6!} \right]^{1/2} r^2 \exp(-1.5r),
 \end{aligned}$$

(5-117)

可算出 G_2 、 G_4 、 B 、 C 及自旋-轨道耦合系数 ζ_d .用(5-112)~(5-117)式, 并选参数 $\bar{N} = 0.9131$, $\mu = 0.146eR$, 得到如下表所列的结果. 在此表的计算中, 对 4T_1 的自旋-轨道耦合系数矩阵, 采用了 O_h '近似以简化计算. 由表可见: 理论与实验符合甚好. 顺便指出, 按流行的方法, 识别上述谱, 要采用 D_s 、 D_t 、 D_q 、 ζ_d 、 B 五个参量, 因而有较大的任意性. 在我们的方法中, 由于 $R_{3d}(r)$ 已知, 只需 \bar{N} 、 μ 两个参量.

D_{2d} 点群与 D_4 点群是同构的, 不难求出 g 、 χ 等磁性量, 结果如下:

表5-4

 Co_3CoCl_5 的吸收谱识别

跃迁	理论频率(cm^{-1})	实验频率(cm^{-1})
${}^4B_1({}^4A_2, {}^4F)$	0	0
${}^4B_2({}^4T_2, {}^4F)$	2824	2820
${}^4E({}^4T_2, {}^4F)$	3284	3100
$E'({}^4T_1, {}^4F)$	4973	4855~5140
$U'({}^4T_1, {}^4F)$	5308	5430
$E', U'({}^4T_1, {}^4F)$	5865	5760~6040
${}^4A_2({}^4T_1, {}^4P)$	14594	14490
${}^4E({}^4T_1, {}^4P)$	15301	15320

$$\begin{cases}
 g_{\parallel} = 2.0023 - 8\bar{N}^4\lambda/[E({}^4B_2) - E({}^4B_1)]; \\
 g_{\perp} = 2.0023 - 8\bar{N}^4\lambda/[E({}^4E) - E({}^4B_1)]; \\
 D = 4\bar{N}^4\lambda^2 \left[\frac{1}{E({}^4E) - E({}^4B_1)} - \frac{1}{E({}^4B_2) - E({}^4B_1)} \right].
 \end{cases} \quad (5-118)$$

$$\begin{cases}
 \chi = \frac{N\mu_B^2}{kT} \left[\frac{5}{12}(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2) \right. \\
 \left. + \frac{8\bar{N}^4N\mu_B^2}{3} \left[\frac{1}{E({}^4B_2) - E({}^4B_1)} + \frac{2}{E({}^4E) - E({}^4B_1)} \right] \right]; \\
 \mu_{\text{eff}}^2 = \frac{5}{4}(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)\mu_B^2 \\
 \left. + 8\bar{N}^4kT\mu_B^2 \left[\frac{1}{E({}^4B_2) - E({}^4B_1)} + \frac{2}{E({}^4E) - E({}^4B_1)} \right] \right]. \quad (5-119)
 \end{cases}$$

上式中, $\lambda = -\zeta_d/3$, $\zeta_d = 535\text{cm}^{-1}$; $E({}^4B_2)$ 表示 $E({}^4B_2({}^4T_2, {}^4F))$;

$E(^4E)$ 表示 $E(^4E(^4T_2, ^4F))$; μ_{eff} 是各向平均有效磁矩: $\mu_{eff}^2 = [(\mu_{eff}^{\parallel})^2 + 2(\mu_{eff}^{\perp})^2]/3$; χ 表示各向平均磁化率: $\chi = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$.

在(5-118)和(5-119)中的所有物理量都是已知的, 不需要再引入可调参量.

理论与实验的对比如下表:

表5-5 Cs_2CoCl_4 的磁性质

	理 论	实 验	$T(K)$	$\chi (10^{-6}\text{cm}^3/\text{克离子})$	
				理 论	实 验
g_{\parallel}	2.35	2.38			
g^{\perp}	2.30	2.30	83	30091	30185
D, cm^{-1}	-4.39	-4.30	90	28334	27635
μ_{eff}, μ_B	4.66	4.56	101	25289	24685
			131	19584	19225
			164	15720	15645
			193	13414	13545
			223	11661	11875
			245	10648	10795
			271	9661	9925
			292	8995	9260

表5-4、表5-5中的实验值采用了Jesson(1968), Van Staple (1966), Wyckoff(1965)的工作结果。由表5-5可见, 在没有引入可调参量的情况下, 磁性质的理论计算与实验结果符合甚好。当然, 象现有许多理论方案一样, 我们的方案不是没有缺点的, 欢迎读者批评。

第五章 参考文献

- [1] H.A. Bethe, *Ann. Phys.*, 5 3, 133(1929).
- [2] J.H. Van Vleck. *J. Chem. Phys.*, 7, 61(1939); 8, 787(1940).
- [3] J.H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press, 1932.
- [4] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 766(1954); 9, 753(1954).
- [5] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in crystals*, Academic Press, New York, 1970.
- [6] C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [7] J.S. Griffith, *Theory of Transition Metal Ions*, Camb. Univ. Press, London, 1961.
- [8] M.H.L. Pryce, *Proc. Roys. Soc. A*, 63, 25(1950).
- [9] A. Abragam and M.H.L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. A*, 205, 135(1951).
- [10] B. Bleaney and K.W.H. Steven, *Rep. Prog. Phys.*, 16, 108(1953).
- [11] D. Curie et al, *J. Chem. Phys.*, 61, 3048(1974).
- [12] J. Ferguson, *Aust. J. Chem.*, 21, 307(1968).
- [13] D.M. Finlayson et al, *Proc. Phys. Soc.*, 76, 355(1960).
- [14] H.J. Hrostowski and R.H. Kaiser, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 4, 167(1959).
- [15] K. Lawson, *J. Chem. Phys.*, 44, 4159(1966).
- [16] R. Stevenson, *Can. J. Phys.*, 43, 1732(1965).
- [17] J.W. Stout, *J. Chem. Phys.*, 31, 709(1959).
- [18] J.W. Stout and A.K. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5279(1954).

- [19] Zhao Minguang(赵敏光), Bai Guiru(白贵儒), Jin Hui-cheng(金怀诚), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15**, 5959(1982).
- [20] J. Ferguson and D.L. Wood, *Aust. J. Chem.*, **23**, 861(1970).
- [21] D.S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2725(1962); **38**, 2289(1963).
- [22] Zhao Minguang et al(赵敏光等), *Phys. Rev. B*, **27**, 1516(1983).
- [23] 赵敏光等, 中国科学, **25**, 861(1982); *Sci. Sin.*, **25**, 1066(1982).
- [24] Harry B. Gray and C.J. Ballhausen, *Acta Chim. Scand*, **15**, 1327(1981).
- [25] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structure*, 1965.
- [26] R. Stahl-Brada and W. Low, *Phys. Rev.*, **113**, 775(1959).
- [27] J.P. Jesson, *J. Chem. Phys.*, **48**, 161(1968).
- [28] R.P. Van Stapele et al, *J. Phys. Chem.*, **44**, 3719(1966).
- [29] B.N. Figgs et al, *Proc. Roy. Soc. A*, **279**, 210(1964).
- [30] Zhao Minguang(赵敏光) and Zhang Yongfeng(张永锋), 国际第21届磁学会议征文集 EE-2(1983); *IEEE: Transaction on Magnetism*, **M 19**, 1972(1983).
- [31] A.S. Chakravarty, *Introduction to the Magnetic Properties of Solids*, John Wiley and Sons, New York, Brisbane, Chichester, Toronto, 1980.
- [32] 赵敏光, 化学学报, **37**, 241(1979).
- [33] 赵敏光等, 地球化学, No.1, 44(1979).
- [34] 赵敏光, 地球化学, No.2, 203(1981).
- [35] 徐济安、赵敏光, 中国科学, **24**, 1160(1981); *Sci. Sin.*, **24**, 721(1981).
- [36] Zhao Minguang(赵敏光), Ma Zhongwei (马忠纬) and Yang Zhengguo(杨振国), *GeoChem.*, No.3, 295(1982).
- [37] Lin Chuanyi(林传易), *GeoChem.*, No.3, 301(1982).
- [38] 林传易、朱和宝、马忠纬, 矿物学报, No.1, 40(1981).
- [39] 李健民、方可、张永锋、陈子骏, 科学通报, No.7, 263(1981).
- [40] 薛德乾、方可、王明中, 矿物学报, No.2, 118(1981).

[41] Zhao Minguang(赵敏光)and Du Maolu(杜懋陆), *Phys. Rev. B*, 28, 6481(1983).

[42] 王均能、方可, 全国第五届磁学和磁性材料会议文集, (1983).

[43] 万克宁、李兆明、李福珍, 物理学报, 33, 260(1984); 全国第二届统计物理与凝聚态理论会议文集, 1983.

[44] 杜懋陆、方可、彭敏修, 全国第二届统计物理与凝聚态理论会议文集, 1983.

[45] 李福珍、李兆明、杜懋陆, 全国第二届统计物理与凝聚态理论会议文集, 1983.

[46] 沈国寅、尚勃、万克宁, 全国第二届统计物理与凝聚态理论会议文集, 1983.

[47] 万克宁, 全国第二届统计物理与凝聚态理论会议文集, 1983.

[48] 颜达予、孙守威, 结构化学, 贵州人民出版社, 1984.