

d^N 离子在三角场中的基矢及有关矩阵元

林慰禎

沙昆源*

(加拿大温哥华U.B.C) (南开大学化学系, 天津 300071)

通过选用合适的单电子基矢, 使按群链 $[(O \supset D_3 \supset C_3) \times SU(2)]^N$ 构成的多电子基矢, 成为 d^N 体系 $D_3 \supset C_3$ 旋量群不可约表示的基矢或其两个一维不可约表示直和的基矢。讨论了有关矩阵元和顺磁参数的计算。

关键词: d^N 组态 三角配位场 旋量群

作者曾在处理 D_2 对称的 $d^3(d^7)$ 体系^[1]基础上提出了一种简单有效的方法^[2]来处理全组态的配位场理论。从群论角度看它似乎不够严格。但从计算效率看, 它可以充分利用计算机的特性, 兼有充分利用群论的特性, 同时回避了群论中比较难于处理的偶合系数及相位问题, 因而易于编写成程序, 且所得的结果与严格群论处理几乎完全一致。本文运用它来处理 D_3 对称的 d^N 体系。

基本原理

对于各种 d^N 体系的过渡金属配合物, 配位场的计算, 归结为构造下述微扰 Hamilton 的矩阵:

$$H' = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \zeta l_i \cdot s_i + \sum_i V_{LF}(i) = H_E + H_{SO} + H_{LF} \quad (1)$$

近来的实验和计算结果表明, 要取得满意的结果, 必须将上述三项作用等同看待, 其次要尽量考虑电子相关效应。因此, 计算最好是在全组态的对称多电子基矢的基础上进行。作者在文献[3]中的结果表明: 对于轴对称点群, 只要将单电子基矢选成与群链 $(D_n \supset C_n)$ 对称性相匹配, 则由其直积形成的 Slater 函数便是多电子体系的对称函数。显然在对称的 Slater 基矢上计算是易于进行的, 并将是简单有效的。

对称匹配函数

单电子体系 由于5个 d 轨道都是球谐函数, 每个 d 轨道本身已是与 $D_n \supset C_n$ 对称匹配的。但由于 $m=1$, 与 -2 及 -1 与 2 同是属于 E_1 及 $E-1$ 表示, 为了区分它们, 可将它们

组合成 O 群的 T_2, E 不可约表示。这样，由 5 个 d 轨道可得到与 $O \supset D_3 \supset C_3$ 匹配的基矢如下（其中 3 次轴是 z 轴，某一个 2 次轴为 y 轴）：

$$\begin{aligned}
 |t_0\rangle &= d_0 & \in A_1 & & |t_+\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{3}}d_{-2} - \sqrt{\frac{1}{3}}d_1 & \in E_1 \\
 |t_-\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{3}}d_2 + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{-1} & \in E-1 & & |e_+\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}d_{-2} - \sqrt{\frac{2}{3}}d_1 & \in E_1 \quad (2) \\
 |e_-\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}d_2 + \sqrt{\frac{2}{3}}d_{-1} & \in E-1 & & & &
 \end{aligned}$$

它们与两个自旋函数 α, β 结合后的 10 个旋-轨函数。根据其变换性质或直积约化规则，可知它们是 D_3 旋量群不可约表示的基矢或 2 个 1 维表示直和的基矢。具体结果为

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= |\bar{t}_0\rangle, |2\rangle = |\bar{t}_+\rangle, |3\rangle = |\bar{e}_+\rangle & \in E' a' \\
 |\bar{1}\rangle &= |\bar{t}_0\rangle, |\bar{2}\rangle = |\bar{t}_-\rangle, |\bar{3}\rangle = |\bar{e}_-\rangle & \in E' \beta' \quad (3) \\
 |4\rangle &= |\bar{t}_+\rangle, |5\rangle = |\bar{e}_+\rangle & \in E'' \left(\frac{3}{2}\right) & & |\bar{4}\rangle &= |\bar{t}_-\rangle, |\bar{5}\rangle = |\bar{e}_-\rangle & \in E'' \left(-\frac{3}{2}\right)
 \end{aligned}$$

最后两对函数是两对 Kramer 简并态，属旋量群两个一维复表示的直和，不属于某一个不可约表示。但具有时间反演对称性。符号 $|j\rangle$ 是 $|\bar{j}\rangle$ 的缩写。

根据广义 Wigner-Eckart 定理，可知旋-轨作用在这 10 个基矢间形成的矩阵，分裂为 3 个块对角矩阵，具体结果如表 1 所示。

表 1 旋-轨耦合算符矩阵元
Table 1 The matrix elements of the spin-orbit operator

$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ \bar{1}\rangle$	$ \bar{2}\rangle$	$ \bar{3}\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$ \bar{4}\rangle$	$ \bar{5}\rangle$
$ 1\rangle$	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	1						
$ 2\rangle$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$						
$ 3\rangle$	1	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0						
$ \bar{1}\rangle$			0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	1				
$ \bar{2}\rangle$			$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$				
$ \bar{3}\rangle$			1	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0				
$ 4\rangle$						$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	1
$ 5\rangle$						$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	-1	0
$ \bar{4}\rangle$						0	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$
$ \bar{5}\rangle$						1	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0

即在不同的不可约表示及同一不可约表示的不同分量间矩阵元为0，同一不可约表示基矢间的矩阵元与分量无关。由于两对 E'' 函数不是一维复表示的基矢，它们间的矩阵元不受群论选律的限制，但受时间反演对称限制，使各 Kramer 简并态间的矩阵元为0。

配位场作用的矩阵元：因它是不含自旋的单子算符，只有相同自旋函数的基矢间矩阵元才可能不为0。由于 d 轨道分属两个 E 表示和一个 A 表示，故根据 Wigner-Eckart 定理，有

$$\langle e_{\pm} | V_{LF} | e_{\pm} \rangle = 6Dq \quad \langle t_{\pm} | V_{LF} | t_{\pm} \rangle = -4Dq + \frac{1}{3}V \quad (4)$$

$$\langle t_0 | V_{LF} | t_0 \rangle = -4Dq - \frac{2}{3}V \quad \langle t_{\pm} | V_{LF} | e_{\pm} \rangle = V'$$

d^N 电子体系 从10个基矢中任取 N 个形成的全部 Slater 函数，便是 d^N 电子体系的对称函数。其对称分类，可根据直积约化规则、偶合系数表或其在 D_3 对称操作下的变换性质来确定。更好的途径或更简单的方法，是根据 C_3 的本征值 $e^{-i\frac{2\pi}{3}\sum_i^N m_i}$ 来确定。当 $M = \sum_i^N m_i = \pm 1$

时，属 $E(\pm 1)$ 表示。当 $M = 0$ 时，属 $A_1 \oplus A_2$ 直和表示。当 $M = \pm \frac{3}{2}$ 时为一对 Kramer 简并态，属 $E''(\Gamma_5) \oplus E''(\Gamma_6)$ 直和表示。须注意，若是 $M' = M \pm 3$ ，则 M 和 M' 属同一表示。因此，具有特定对称性的 Slater 函数，由具有给定 M 值的所有各种可能的 m_i 组合而成。例如，对 d^2 体系，由此可求得属于 $E1$ 的15个 Slater 函数，15个属 $E-1$ 的 Slater 函数，还有15个 $M=0$ 的属 $A_1 \oplus A_2$ 直和的基矢。这15个直和表示的基矢，在计算时，可认为是属 A 表示，并可应用广义的 Wigner-Eckart 定理简化计算。若将此15个 Slater 函数进行简单的和、差组合，可得到分属于 A_1 或 A_2 表示的基矢。这样，原15维矩阵可再分解为两个更小的块对角矩阵。由于计算机求解本征值和本征矢的工作很易进行，可以省去这一步工作。如此得到的 d^2-d^5 电子体的对称波函数如表2—5所示 (d^3, d^4 组态的对称函数略)。

表2 d^2 电子体系对称基矢

Table 2 The symmetric Slater functions of d^2

$E1$							
$\frac{1\ 2}{3\ 5}$	$\frac{1\ 3}{1\ 4}$	$\frac{2\ 3}{1\ 5}$	$\frac{\bar{1}\ 4}{2\ 4}$	$\frac{\bar{1}\ 5}{2\ 5}$	$\frac{\bar{2}\ 4}{3\ 4}$	$\frac{\bar{2}\ 5}{3\ 5}$	$\bar{3}\ 4$

$E-1$ 的基矢可通过将上述 $E1$ 中的 $|j\rangle, |\bar{j}\rangle$ 换成 $|\bar{j}\rangle, |j\rangle$ 而得

$A_1 \oplus A_2$

$ 4\ 5\rangle$	$ \bar{4}\ \bar{5}\rangle$	$ 4\ \bar{5}\rangle$	$ \bar{5}\ \bar{4}\rangle$	$ 4\ 4\rangle$	$ \bar{4}\ \bar{5}\rangle$	$ 1\ \bar{1}\rangle$	$ 1\ \bar{2}\rangle$
$ \bar{1}\ \bar{3}\rangle$	$ \bar{1}\ 2\rangle$	$ 2\ \bar{2}\rangle$	$ 2\ \bar{3}\rangle$	$ \bar{1}\ 3\rangle$	$ \bar{2}\ 3\rangle$	$ 3\ \bar{3}\rangle$	

表3 d^5 的对称Slater函数

Table 3 The symmetric Slater functions of d^5

$$E' a'$$

$ \overline{14455}\rangle$	$ \overline{24455}\rangle$	$ \overline{34455}\rangle$	$ \overline{11234}\rangle$	$ \overline{11235}\rangle$	$ \overline{12234}\rangle$	$ \overline{12235}\rangle$	$ \overline{12334}\rangle$	$ \overline{12335}\rangle$	$ \overline{12445}\rangle$
$ \overline{12335}\rangle$	$ \overline{11234}\rangle$	$ \overline{11235}\rangle$	$ \overline{12234}\rangle$	$ \overline{12235}\rangle$	$ \overline{12334}\rangle$	$ \overline{12335}\rangle$	$ \overline{12445}\rangle$	$ \overline{13445}\rangle$	$ \overline{13445}\rangle$
$ \overline{12455}\rangle$	$ \overline{13445}\rangle$	$ \overline{13455}\rangle$	$ \overline{23445}\rangle$	$ \overline{23455}\rangle$	$ \overline{12445}\rangle$	$ \overline{12455}\rangle$	$ \overline{13445}\rangle$	$ \overline{13445}\rangle$	$ \overline{13445}\rangle$
$ \overline{13455}\rangle$	$ \overline{23445}\rangle$	$ \overline{23455}\rangle$	$ \overline{12245}\rangle$	$ \overline{11245}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{11345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$
$ \overline{13345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{22345}\rangle$	$ \overline{23345}\rangle$	$ \overline{11245}\rangle$	$ \overline{12245}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$
$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{13345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{22345}\rangle$	$ \overline{23345}\rangle$	$ \overline{11245}\rangle$	$ \overline{12245}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$
$ \overline{11255}\rangle$	$ \overline{12244}\rangle$	$ \overline{12245}\rangle$	$ \overline{12245}\rangle$	$ \overline{12255}\rangle$	$ \overline{12344}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$
$ \overline{12355}\rangle$	$ \overline{11344}\rangle$	$ \overline{11345}\rangle$	$ \overline{11345}\rangle$	$ \overline{11355}\rangle$	$ \overline{12344}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$
$ \overline{12355}\rangle$	$ \overline{13344}\rangle$	$ \overline{13345}\rangle$	$ \overline{13345}\rangle$	$ \overline{13355}\rangle$	$ \overline{12344}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$
$ \overline{12355}\rangle$	$ \overline{22344}\rangle$	$ \overline{22345}\rangle$	$ \overline{22345}\rangle$	$ \overline{22355}\rangle$	$ \overline{23344}\rangle$	$ \overline{23345}\rangle$	$ \overline{23345}\rangle$	$ \overline{23345}\rangle$	$ \overline{23345}\rangle$
$ \overline{23355}\rangle$	$ \overline{11223}\rangle$	$ \overline{12233}\rangle$	$ \overline{11233}\rangle$						

$$E'' \left(\frac{3}{2} \right)$$

$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12344}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{12345}\rangle$	$ \overline{13455}\rangle$	$ \overline{23445}\rangle$	$ \overline{23455}\rangle$
$ \overline{33445}\rangle$	$ \overline{33455}\rangle$	$ \overline{11225}\rangle$	$ \overline{11234}\rangle$	$ \overline{11235}\rangle$	$ \overline{12234}\rangle$	$ \overline{12235}\rangle$	$ \overline{11234}\rangle$
$ \overline{11235}\rangle$	$ \overline{11334}\rangle$	$ \overline{11335}\rangle$	$ \overline{12334}\rangle$	$ \overline{12335}\rangle$	$ \overline{12234}\rangle$	$ \overline{12235}\rangle$	$ \overline{12334}\rangle$
$ \overline{12335}\rangle$	$ \overline{22334}\rangle$	$ \overline{22335}\rangle$	$ \overline{11445}\rangle$	$ \overline{11455}\rangle$	$ \overline{12445}\rangle$	$ \overline{12455}\rangle$	$ \overline{13445}\rangle$
$ \overline{13455}\rangle$	$ \overline{12445}\rangle$	$ \overline{12455}\rangle$	$ \overline{22445}\rangle$	$ \overline{22455}\rangle$	$ \overline{23445}\rangle$	$ \overline{23455}\rangle$	$ \overline{13445}\rangle$
$ \overline{12355}\rangle$	$ \overline{11224}\rangle$						

未列入的 $E(-M)$, 可通过对 $E(M)$ 中的 $|i\rangle$ 和 $|\bar{i}\rangle$ 换成相对应的 $|\bar{i}\rangle$ 和 $|i\rangle$ 来得到。

矩阵元的计算

由于上节求得的所有 Slater 函数, 都是 D_3 旋量群不可约表示的基矢, 或 $A_1 \oplus A_2$ 和具有一定对称性 (包括时间反演对称) 的基矢 $\phi_r(\Gamma\gamma)$, 而微扰 Hamilton(1) 中各项在此群元和时间反演操作下不变, 根据广义的 Wigner-Eckart 定理, H' 在这些基矢 $\phi_r(\Gamma\gamma)$ 间的整个矩阵, 按对称性分解为以不可约表示为标记的块对角矩阵组成, 即只在同一不可约表示和同一分量的 Slater 函数间矩阵元不等于 0, 且其值与不可约表示的分量无关。故可对属于每个不可约表示基矢间形成的 H' 矩阵分别处理 (只处理其中一个分量)。倘若 $\phi_r \in E''$, 则它不是一维复表示的基矢, $\phi_r(E'' \frac{3}{2})$ 和其对应的 $\phi_r(E'' \frac{3}{2})$ 只是一对 Kramer 简并对。因此, 除去这一对基矢间矩阵元为 0 外, 其它 $\phi_r(E'' \frac{3}{2})$ 与 $\phi_r(E'' \frac{3}{2})$ 间矩阵元可能不等于 0。即应将 E'' 的两个分量合在一起, 看成是一维直和表示。例如, 对于 $d^3(d')$ 体系, 只须计算一个 39 维 $E' a'$ 矩阵和一个 42 维 $E''(\frac{3}{2}) \oplus E''(\frac{3}{2})$ 矩阵。下面我们讨论某个块对角矩阵中 ϕ_r 间矩阵元的计算。

H_{LF} 为不含自旋的单电子算符, 而 5 个 d 轨道中有两对属于 E 表示。因此除对角矩阵元 $\langle \phi_r | V_{LF} | \phi_r \rangle$ 的值等于所有单电子基矢贡献之和外, 当 ϕ_r 和 ϕ_r 除所含的一对单电子基矢为 $|2\rangle, |3\rangle$ 或 $|\bar{2}\rangle, |\bar{3}\rangle$ 外, 其它基矢全相同时, 矩阵元等于

$$\langle \Phi_r | V_{LF} | \Phi_{r'} \rangle = \langle 2 | V_{LF} | 3 \rangle = \langle \bar{2} | V_{LF} | \bar{3} \rangle = V'$$

其余非对角矩阵元全等于 0。

旋-轨偶合作用矩阵元 $\langle \Phi_r | H_{SO} | \Phi_{r'} \rangle$ ，当 $r=r'$ 时，其值等于所含单电子基矢贡献之和。当 $r \neq r'$ 时， Φ_r 和 $\Phi_{r'}$ 中所含不同基矢数超过 1 个时，其值为 0。等于 1 个时，其值由这对不同基间的矩阵元决定，其值可在表 1 中找到。

电子静电相互作用项，是不含自旋的双电子算符。其矩阵元 $\langle \Phi_r | H_e | \Phi_{r'} \rangle$ 当 $r=r'$ 时，由它们间的直接作用项和交换项组成。当 $r \neq r'$ 时， Φ_r 和 $\Phi_{r'}$ 中所含不同基矢数超过两个时，其值为 0。小于两个时，每两个不同基矢间的自旋分量和，必须相等，其值才不为 0。经过对自旋积分后，其值最终表为 5 个 d 轨道间的积分。其值以 Racah 参数 B 、 C 表示，具体结果如表 2 所示。

表 4 电子间静电作用矩阵元

Table 4 The matrix elements of electrostatic interaction

(1) 直接积分 $J(i, j) = \langle ij | ij \rangle$

$$\begin{aligned} J(t_0, t_0) &= 4B + 3C & J(t_-, t_-) &= B + 2C & J(t_+, t_+) &= B + 2C & J(e_+, e_+) &= 2C \\ J(e_-, e_-) &= 2C & J(e_+, e_-) &= 2C & J(t_0, t_+) &= -2B + C & J(t_0, t_-) &= -2B + C \\ J((t_0, e_+) &= J(t_0, e_-) = C & J(t_+, e_+) &= J(t_+, e_-) = C & J(t_-, e_+) &= J(t_-, e_-) = C \end{aligned}$$

(2) 交换积分 $K(i, j) = \langle ij | ji \rangle$

$$\begin{aligned} K(t_0, t_+) &= K(t_0, t_-) = 3B + C & K(t_+, t_-) &= 6B + 2C & K(e_+, e_-) &= 8B + 2C \\ K(t_0, e_+) &= K(t_0, e_-) = 2B + C & K(t_+, e_+) &= K(t_+, e_-) = 2B + C & K(t_-, e_+) &= K(t_-, e_-) = 2B + C \end{aligned}$$

(3) 交换积分 $\langle ii | jj \rangle$ 型

$$\langle t_+, t_+ | e_+, e_+ \rangle = \langle t_-, t_- | e_-, e_- \rangle = 2B$$

(4) 其它不等于 0 的积分 $\langle ij | kl \rangle$ 型

$$\begin{aligned} \langle t_0 t_0 | t_+, t_- \rangle &= -3B - C, & \langle t_0 t_0 | e_+, e_- \rangle &= -2B - C & \langle t_0 t_0 | t_+, e_- \rangle &= \langle t_0 t_0 | t_-, e_+ \rangle = -\sqrt{2} B \\ \langle t_0 t_+ | t_0 e_+ \rangle &= \langle t_0 t_- | t_0 e_- \rangle = -2\sqrt{2} B & \langle t_0 t_+ | e_+, t_0 \rangle &= \langle t_0 t_- | e_-, t_0 \rangle = \sqrt{2} B \\ \langle t_0 t_+ | t_-, e_- \rangle &= \langle t_0 e_+ | t_-, t_- \rangle = -\sqrt{2} B & \langle t_0 t_- | t_+, e_+ \rangle &= \langle t_0 e_- | t_+, t_+ \rangle = \sqrt{2} B \\ \langle t_0 t_+ | e_-, t_- \rangle &= 2\sqrt{2} B & \langle t_0 t_- | e_+, t_+ \rangle &= -2\sqrt{2} B & \langle t_+, t_+ | t_+, e_+ \rangle &= \langle t_-, t_- | t_-, e_- \rangle = \sqrt{2} B \\ \langle t_+, t_- | t_+, e_- \rangle &= \langle t_+, t_+ | t_-, e_+ \rangle = \sqrt{2} B & \langle t_-, t_+ | t_+, e_- \rangle &= \langle t_+, t_- | t_-, e_+ \rangle = -2\sqrt{2} B \\ \langle t_0 t_+ | e_-, e_- \rangle &= \langle t_0 e_+ | e_-, t_- \rangle = -2B & \langle t_0 t_- | e_+, e_+ \rangle &= \langle t_0 e_- | e_+, t_+ \rangle = 2B \\ \langle t_0 e_+ | t_-, e_- \rangle &= 4B & \langle t_0 e_- | t_+, e_+ \rangle &= -4B & \langle t_+, t_- | e_+, e_- \rangle &= \langle t_+, t_- | e_-, e_+ \rangle = 2B + C \\ \langle t_+, e_- | t_-, e_+ \rangle &= -4B & \langle t_+, e_- | e_+, t_+ \rangle &= 2B \end{aligned}$$

EPR 参数的计算

一旦参数 $10D_0, V, V', \zeta, B$ 和 C 决定后，各个块矩阵便可通过对角化求出本征值和本征矢。本征值相对于基态的值与体系的光谱相联系，对于奇数电子体系，还可计算 EPR 测得的零场裂分和 g 因子。如对 $d^3(d^7)$ ，其零场裂分 D 代表体系由八面体畸变为轴对称时，基态能级的裂分。若八面体基态为 U' 表示，环境畸变为三角场时，此 U' 裂分为 E' 和 E'' 表示。因此，对角化 E' 和 E'' 矩阵求得的最低能级差 ΔE 就等于 $2D$ 。其符号代表 E' 和 E'' 的相对位置。

对于 d^5 体系，在八面体场时，其基态一般就已裂分为 E'' 和 U' 两个能级。其能级差代表零场裂分因子 a 。当环境畸变为三角场时， U' 进一步裂分为 E' 和 E'' 。零场裂分参数相

应增加为两个。它们与这 3 个能级间的关系为

$$E\left(\pm \frac{1}{2}\right) = \frac{D}{3} - (a-F)/2 - [(18D+a-F)^2 + 80a^2]^{\frac{1}{2}}/6$$

$$E\left(\pm \frac{3}{2}\right) = -\frac{2}{3}D + (a-F)$$

$$E\left(\pm \frac{5}{2}\right) = \frac{D}{3} - (a-F)/2 + [(18D+a-F)^2 + 80a^2]^{\frac{1}{2}}/6$$

其中 $E\left(\pm \frac{3}{2}\right) \in E''$, $E\left(\pm \frac{1}{2}\right)$, $E\left(\pm \frac{5}{2}\right)$ 中有一个属 E' , 另一个属 E'' 。通过 V, V' 为 0 时求得的八面体最低能级差 $\Delta E = 3a$, 再结合上述方程和三角畸变下计算出的结果, 可确定 D, F 参数。

至于 g 因子, 对于 $d^3(d^7)$ 体系, 通过和自旋 Hamilton 对此可知, 当微波频率比最低能级差大时, 它可通过最低能级中 E' 的本征矢来计算。设其本征矢为

$$|E' \alpha'\rangle = \sum_i^{39} C_i \Phi_i \quad |E' \beta'\rangle = \sum_i^{39} C'_i \Phi'_i$$

$$g_z = 2 \sum_{i,j} C_i C_j \langle \Phi_i | k l_z + 2 S_z | \Phi_j \rangle$$

$$g_x = g_y = \sum_{i,j} \langle \Phi_i | k l_x + 2 S_x | \Phi_j \rangle$$

$l_a, s_a (a=x, y, z)$ 在 Slater 函数间的值, 最终可通过 10 个单电子基矢间的值来表示。其矩阵元不难计算。

前文^[2]说过, 对于高对称场(如八面体场 O) 的体系, 不易选出合适的单电子基矢, 使其单个 Slater 函数构成 O 群不可约表示的基矢。因此不能应用此法来简化其计算。但若采用上述求得的基矢, 并令三角畸变参数 V, V' 等于 0, 它就还原为八面体场的体系, 得到 O 群下所有 d^N 体系的结果。说明它仍然可用来处理高对称场的体系。不过要注意, 此时 z 轴选在 3 次轴上与一般选在 4 次轴上的不同。因此本征矢将与一般表示不同。

以上主要是将体系对称性看作 D_3 进行讨论的。若对称性降为 C_3 , 上述按 D_3 对称分类的基矢, 将通过分支规则转变为与 C_3 相对应的对称性。这样, E 轨道将分解为 C_3 的两个一维表示, d 轨道在 C_3 配位场作用下的能级进一步分裂:

$$\langle e_+ | V_{LF} | e_+ \rangle = 6D_q + \frac{1}{2}R$$

$$\langle e_- | V_{LF} | e_- \rangle = 6D_q - \frac{1}{2}R$$

$$\langle t_+ | V_{LF} | t_+ \rangle = -4D_q + \frac{1}{3}V + \frac{1}{2}T$$

$$\langle t_- | V_{LF} | t_- \rangle = -4D_q - \frac{2}{3}V - \frac{1}{2}T$$

其它作用项的矩阵元与 D_3 时完全一样。因此上述基矢还可用来讨论 C_3 对称的体系。

根据以上原理编写的程序，经过验算，与文献[1,4]完全一致，说明以上推导是正确的。

参 考 文 献

- [1] Lin, W.C., *J. of Mag. Reson.*, 1986, 88, 146
- [2] 沙昆源, 〈庆祝唐敖庆教授执教50年学术论文集〉, p.172, 1990
- [3] 沙昆源, 高等学校化学学报, 1992, 1
- [4] Macfarlane, R.M., *J Chem. Phys.*, 1963, 39, 3118

THE BASIS VECTORS OF d^N IONS IN TRIGONAL FIELD AND MATRIX ELEMENTS RELATED

Lin W.C.

(Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver,
British Columbia, Canada)

Sha Kunyuan*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

ABSTRACT

By means of the basic vectors matched for group chain $((O \supset D_3 \supset C_3) \times SU(2))^N$, the Slater functions of the direct product for single electron can be used as the basis vectors of the irreducible representations of d^N ions or the direct summation representations of two one-dimensional representation. The matrix element expressions related and the calculation of EPR parameters are systematically derived and the corresponding computer programs for all d^N ion in trigonal field have been compiled.

Keywords: d^N configurations, Trigonal ligand field, Basic vectors of spinor