

原子轨道的晶体场劈裂

与物理和工程相关的晶体场研究目的是探究原子系统特有的尖锐离散的能级和固体中典型的大原子密度。

例如我们考虑基于透明基质晶体 (host crystal: 杂质所掺杂的晶体) 中稀土离子杂质能级的布居数反转的各种激光。电子在固体中离子场中的运动的能级几乎与自由离子场中运动的电子相同, 因此基质晶体与离子之间的相互作用可以处理为微扰论。

群论在求晶体场中电子能级的简并度和对称性类型时起到至关重要的作用。

本章主要讨论晶体中杂质离子的点群对称性。晶体势 V_{xtal} 决定点群对称性。进而给定完全转动群的一些性质时 (最重要的是转动 α 角的特征标 $\chi^{(l)}(\alpha)$ 和反演的特征标 $\chi^{(l)}(i)$) , **完全转动群的不可约表示一般总是作为更高对称性点群的子群的更低对称性的点群的可约表示**。如果表示是可约的, 则能级的晶体场劈裂存在。

An orbital is a state of the Schroedinger equation for only one particle.

我们聚焦于给出从更高对称性到更低对称性的例子。

考虑：

- (a) 能级的劈裂；
- (b) 劈裂能级的对称性类型；
- (c) 选择基函数使哈密顿量 \mathcal{H} 块对角化。

μ 标记杂质离子核自旋，
只有一个杂质，不求和。
单个离子实，多电子

在晶体场记中我们写下晶体中孤立杂质的哈密顿量为：

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_{i\mu}} + \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + \left\{ \sum_j \xi_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{S}_j + \gamma_{i\mu} \vec{J}_i \cdot \vec{I}_\mu \right\} \right\} + V_{xtal}$$

\mathcal{H}_0

微扰

本章我们讨论的情况是微扰晶体场 V_{xtal} 和自旋轨道耦合相比很强，将 V_{xtal} 看成是主要的微扰。强晶体场的例子有基质晶体中的过渡金属离子（Fe, Ni, Co, Cu等）。

基质离子的微扰的晶体势 V_{xtal} 作用在杂质离子上并降低其球对称性

点群对称性 完全转动群对称性

完全转动群

自由原子有完全的转动对称性，其与哈密顿量对易的对称性操作的数目有无穷多个，即关于任意轴的所有 C_ϕ 转动都是完全转动群的对称性操作。

球谐函数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ——完全转动群的基函数：

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

其中， $Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{l,m}(\theta, \phi)^*$ 。

连带勒让德多项式：

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \quad P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} [(x^2-1)^l]$$

其中 $x = \cos \theta$ 。

$$\text{同时, } P_l^{-m}(x) = \left[(-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right] P_l^m(x)。$$

勒让德多项式可以用生成函数产生：

$$\frac{1}{\sqrt{1-2sx+s^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) s^l$$

如图定义极角和方位角以及坐标系：

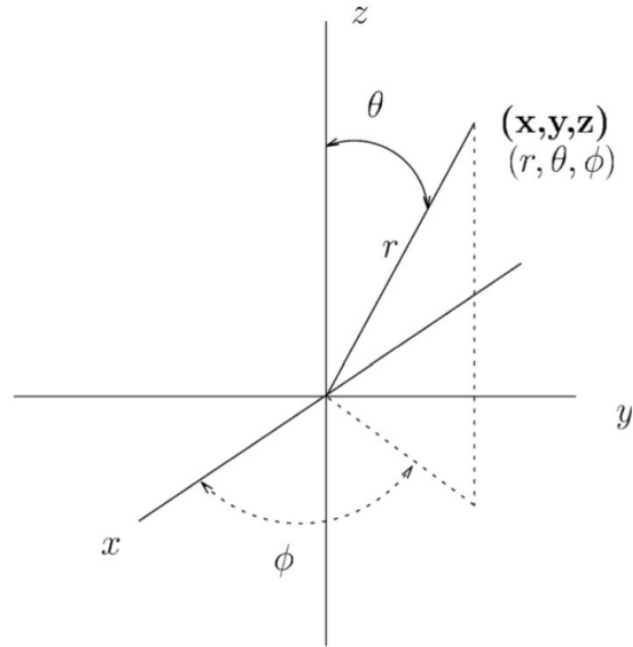


Fig. 5.1. Polar coordinate system defining the polar angle θ and the azimuthal angle ϕ

球谐函数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 生成转动群的奇数维表示，且这些表示是不可约表示。对于角动量的每个值，球谐函数都给我们提供了刚好 $2l + 1$ 维的表示。

这些不可约表示可以从所谓的球谐函数的加法定理求得，如果改变极轴（即量子化轴），则当 $l = l'$ 时，“旧”的球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 和“新”的球谐函数 $Y_{l'm'}(\theta', \phi')$ 可由基函数的线性变换联系起来。

$$\hat{P}_R Y_{lm}(\theta', \phi') = \sum_{m'} D^{(l)}(R)_{m'm} Y_{lm'}(\theta, \phi)$$

其中， \hat{P}_R 为改变极轴的转动算符，矩阵 $D^{(l)}(R)$ 提供完全转动群的群元 R 的 $2l + 1$ 维表示。这个式子和上一章的

$$\hat{P}_R |\Gamma_n \alpha\rangle = \sum_j D^{(\Gamma_n)}(R)_{j\alpha} |\Gamma_n j\rangle$$

显然是相似的。

在具有旋转对称性的系统中， z 轴的选取是任意的。我们可以选择算符 \hat{P}_α 作 α 角转动的转轴方向为 z 轴。使 \hat{P}_α 作用在 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 上时只影响球谐函数的 ϕ 角依赖。

$$\hat{P}_\alpha Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi - \alpha)$$

$$= - \left[\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{im(\phi-\alpha)}$$

$$= e^{-im\alpha} Y_{lm}(\theta, \phi) \longrightarrow \hat{P}_\alpha \text{的本征函数}$$

显然矩阵 $D^{(l)}(\alpha)_{m'm}$ 对 m 是对角的。所以我们有，

$$D^{(l)}(\alpha)_{m'm} = e^{-im\alpha} \delta_{m'm}$$

其中 $-l \leq m \leq l$ ，导致

$$D^{(l)}(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{-il\alpha} & & & 0 \\ & e^{-i(l-1)\alpha} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e^{il\alpha} \end{pmatrix}$$

转动 C_α 的特征标为一个几何级数：

$$\chi^{(l)}(\alpha) = \text{Tr} D^{(l)}(\alpha)$$

$$\begin{aligned}
\chi^{(l)}(\alpha) &= \text{Tr}D^{(l)}(\alpha) \\
&= e^{-il\alpha} + \dots + e^{il\alpha} \\
&= e^{-il\alpha} (1 + e^{i\alpha} + \dots + e^{i2l\alpha}) \\
&= e^{-il\alpha} \sum_{k=0}^{2l} e^{ik\alpha} \\
&= e^{-il\alpha} \frac{1 - e^{i(2l+1)\alpha}}{1 - e^{i\alpha}} \\
&= \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}}
\end{aligned}$$

从而绕z轴转动 α 角的特征标为 $\chi^{(l)}(\alpha) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}}$

为了求反演算符*i*的特征标, 我们有

$$\begin{aligned}
 iY_{lm}(\theta, \phi) &= Y_{l,m}(\pi - \theta, \pi + \phi) \\
 &= - \left[\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos(\pi - \theta)) e^{im(\pi + \phi)} \\
 &= - \left[\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(-\cos \theta) (-1)^m e^{im\phi} \\
 &= - \left[\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} [(-1)^{l+m} P_l^m(\cos \theta)] (-1)^m e^{im\phi}
 \end{aligned}$$

此处利用关系:

$$P_l^m(-x) = \cos(l+m)\pi P_l^m(x) - \frac{2}{\pi} \sin(l+m)\pi Q_l^m(x)$$

因为 $(l+m)$ 为整数,
 $\sin(l+m)\pi = 0,$
 $\cos(l+m)\pi = (-1)^{(l+m)}$

$$iY_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi)$$

*i*的本征函数

或者这么看:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} [(x^2 - 1)^l]$$
$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m}$$

$(x^2 - 1)^l$ is an even function of x ,

$$P_l^m(-\cos \theta) = (-1)^{l+m} P_l^m(\cos \theta)$$

$$\exp(im(\pi + \phi)) = (-1)^m \exp(im\phi)$$

and we have

$$Y_{lm} \rightarrow (-1)^{l+m} (-1)^m Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}$$

于是

$$\begin{aligned}\chi^{(l)}(i) &= \sum_{m=-l}^l (-1)^l \\ &= (-1)^l (2l + 1)\end{aligned}$$

$$S_n = C_n \otimes \sigma_h = C_{n/2} \otimes i \quad (n = 2, 6)$$

其中 \otimes 表示直积。

$$S_n = C_n \otimes \sigma_h = C_{n/2} \otimes i : \chi^{(l)}(C_{n/2} \otimes i) = (-1)^l \frac{\sin(l + \frac{1}{2}) \frac{4\pi}{n}}{\sin \frac{2\pi}{n}}$$

对于镜面反射，如 σ_h ， σ_d ， σ_v 我们可以利用关系，

$$\sigma_h = C_2 \otimes i$$

$$\begin{aligned}\chi^{(l)}(\sigma_h) &= \chi^{(l)}(C_2 \otimes i) = (-1)^l \frac{\sin(l + \frac{1}{2})\pi}{\sin \frac{\pi}{2}} \\ &= (-1)^l (-1)^l = 1\end{aligned}$$

The actual calculation of the crystal field splitting depends on setting up a suitable Hamiltonian and solving it, usually in some approximation scheme.

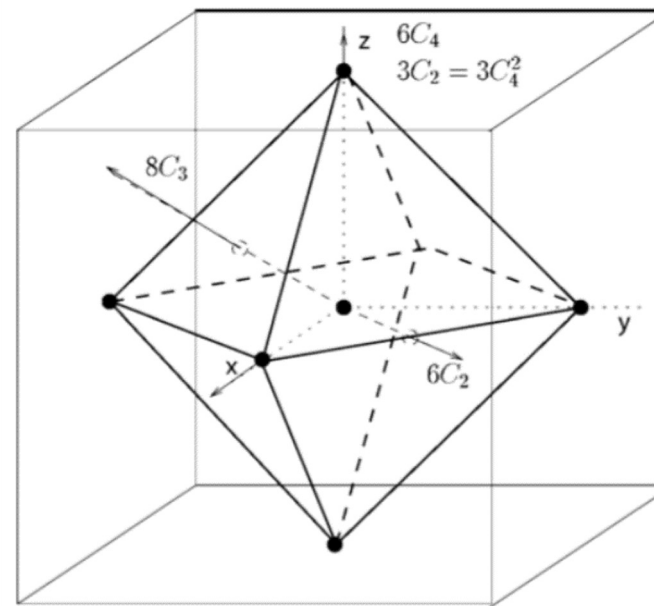
The energy level degeneracy does not depend on the detailed Hamiltonian, but only on its symmetry. Thus, the decomposition of the level degeneracies in a crystal field is a consequence of the symmetry of the crystal field.

顺磁过渡金属离子的立方晶体场劈裂

作为一个晶体场环境的例子，假设我们把一个顺磁离子（例如一个铁杂质）放到一个立方基质晶体中，再假设这个杂质处于替位格点位置，被周围正八面体的带负电的离子包围。正八面体具有 O_h 对称性，为了简化问题，只考虑 O 群对称性，特征标表如下：

Table 5.1. Character table for O and decomposition of the angular momenta representations into the irreducible representations of group O

| O | | E | $8C_3$ | $3C_2 = 3C_4^2$ | $6C_2'$ | $6C_4$ |
|-------------------|-----------------------|-----|--------|-----------------|---------|--------|
| Γ_1 | A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Γ_2 | A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| Γ_{12} | E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| $\Gamma_{15'}$ | T_1 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| $\Gamma_{25'}$ | T_2 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| <hr/> | | | | | | |
| $\Gamma_{\ell=0}$ | A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\Gamma_{\ell=1}$ | T_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| $\Gamma_{\ell=2}$ | $E + T_2$ | 5 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| $\Gamma_{\ell=3}$ | $A_2 + T_1 + T_2$ | 7 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| $\Gamma_{\ell=4}$ | $A_1 + E + T_1 + T_2$ | 9 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| $\Gamma_{\ell=5}$ | $E + 2T_1 + T_2$ | 11 | -1 | -1 | -1 | 1 |



表中不可的表示的记号有两种，其中 Γ 记号一般用于固体物理中，第二栏的记号一般用于分子物理和化学，晶格动力学也常用这种记号。表中的下标表示 O 群的表示的常规指标，相关的对称性操作如图所示。

注： A, E, T 被分别用来标记一维，二维，三维表示。

具体地，设我们有一个角动量为 $l = 2$ 的磁性杂质原子，我们先求 O 群中所有对称性操作在完全转动群的不可约表示的特征标。完全转动群的表示也是 O 群的表示，但一般而言是可约的。

单位元 ($\alpha = 0$) 的特征标为：

$$\chi^{(l)}(0) = \frac{l + \frac{1}{2}}{\frac{1}{2}} = 2l + 1$$

其他类的特征标：

Table 5.2. Classes and characters for the group O

| class | α | $\chi^{(2)}(\alpha)$ |
|-------------------|----------|---|
| $8C_3$ | $2\pi/3$ | $\frac{\sin(5/2) \cdot (2\pi/3)}{\sin((2\pi)/(2 \cdot 3))} = (-\sqrt{3}/2)/(\sqrt{3}/2) = -1$ |
| $6C_4$ | $2\pi/4$ | $\frac{\sin(5/2) \cdot (\pi/2)}{\sin(\pi/4)} = (-1/\sqrt{2})/(1/\sqrt{2}) = -1$ |
| $3C_2$ and $6C_2$ | $2\pi/2$ | $\frac{\sin(5/2)\pi}{\sin(\pi/2)} = 1$ |

特征标与转角相
关，与转轴无关。

$$\chi^{(l)}(\alpha) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}}$$

对于 $l = 2$ 的情形, $\chi^{(2)}(E) = 5$, 其他类为

| | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6C'_2$ | $6C_4$ |
|-----------------------------|-----|--------|--------|---------|--------|
| $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}$ | 5 | -1 | 1 | 1 | -1 |

我们注意到 $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}$ 是 O 群的可约表示, 这是因为 O 群没有维度 $l_n > 3$ 的不可约表示(参看 Table 5.1)。为了求 $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}$ 中包含的不可约表示, 我们利用可约表示的分解公式:

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_k N_k \chi^{(\Gamma_j)}(C_k) \chi^{\text{reducible}}(C_k)$$

$$\chi^{\text{reducible}}(C_k) = \sum_{\Gamma_j} a_j \chi^{(\Gamma_j)}(C_k)$$

其中 Γ_j 是点群的不可约表示。 h : 群阶, N_k : 类 k 中的群元数目。

可约表示 $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}$ 的特征标可以写为 $\chi^{\text{reducible}}(C_k) \equiv \chi^{\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}}(C_k)$ 。

我们现在来计算 $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}$ 中包含不可约表示 A_1 多少次:

$$a_{A_1} = \frac{1}{24} [1 \times 1 \times 5 + 8 \times 1 \times (-1) + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times (-1)] = 0$$

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_k N_k \chi^{(\Gamma_j)}(C_k)^* \chi^{\text{reducible}}(C_k)$$

即 $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}$ 中不包含 A_1 。

类似地可以计算出其他不可约表示出现的次数。

★课堂练习

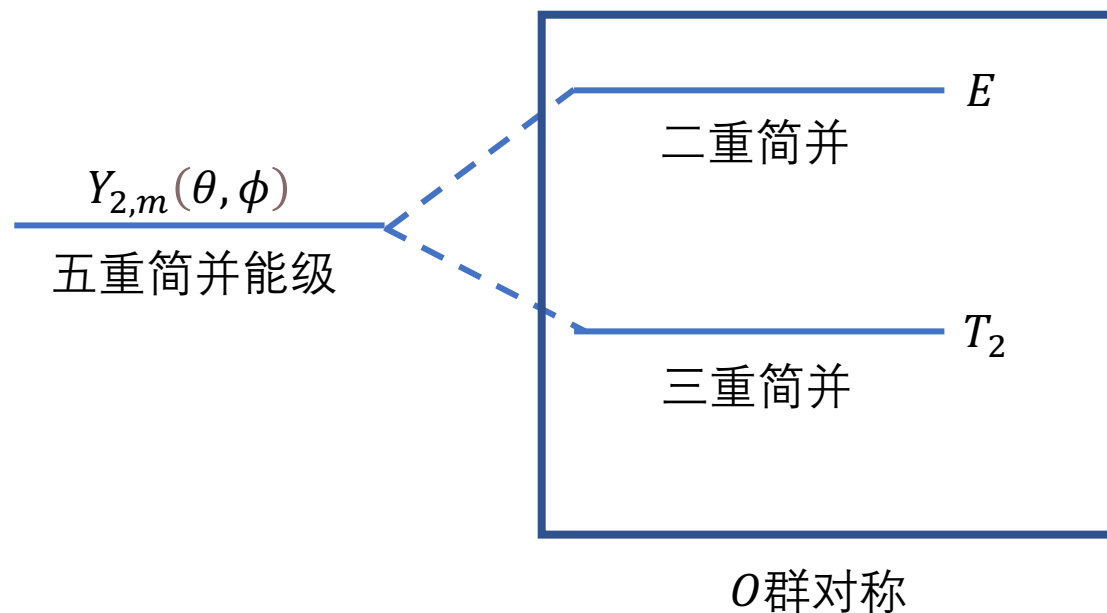
计算 O 群的不可约表示 A_2 , E , T_1 , T_2 在 $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}$ 中出现的次数。

计算可得: $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)} = E + T_2$ 。

| | | O | E | $8C_3$ | $3C_2 = 3C_4^2$ | $6C_2'$ | $6C_4$ |
|-------------------|-----------------------|-----|-----|--------|-----------------|---------|--------|
| Γ_1 | A_1 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Γ_2 | A_2 | | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| Γ_{12} | E | | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| $\Gamma_{15'}$ | T_1 | | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| $\Gamma_{25'}$ | T_2 | | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| $\Gamma_{\ell=0}$ | A_1 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\Gamma_{\ell=1}$ | T_1 | | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| $\Gamma_{\ell=2}$ | $E + T_2$ | | 5 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| $\Gamma_{\ell=3}$ | $A_2 + T_1 + T_2$ | | 7 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| $\Gamma_{\ell=4}$ | $A_1 + E + T_1 + T_2$ | | 9 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| $\Gamma_{\ell=5}$ | $E + 2T_1 + T_2$ | | 11 | -1 | -1 | -1 | 1 |

意味着不可约表示 $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}$ 在立方对称性中劈裂为 E 和 T_2 。换句话说, 一个原子 d 轨道在立方 O 晶体中劈裂为 E 和 T_2 两个能级。类似地, 原子 d 轨道在立方 O_h 晶体中劈裂为 E_g 和 T_{2g} 能级, 下标 g 表示空间反演的偶宇称。

我们通过以上讨论只能知道杂质离子在真空中遵守完全转动对称性，它的能级有五重简并。在晶体场中，杂质离子对称性降低，能级相应劈裂成2个能级，一个能级遵守 E 不可约表示，一个能级遵守 T_2 不可约表示。 E 和 T_2 分别是二维和三维不可约表示，因此相应的能级也是二重和三重简并的。



假设杂质的存在给晶体施加了一个应力，假设杂质格点新的局域对称性为 D_4 。也是完全转动群的子群。我们运用相同的方法研究四方场劈裂。我们考虑 O 群的 E 和 T_2 不可约表示作为 D_4 群的可约表示并写下其特征标表：

Table 5.4. Character table for D_4 and the decomposition of the irreducible representations of group O into representations for group D_4

| character table for D_4 | | E | $C_2 = C_4^2$ | $2C_4$ | $2C_2'$ | $2C_2''$ | |
|--|-------|-----|---------------|--------|---------|----------|--------------------|
| Γ_1 | A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $\Gamma_{1'}$ | A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| Γ_2 | B_1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| $\Gamma_{2'}$ | B_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| Γ_3 | E | 2 | -2 | 0 | 0 | 0 | |
| reducible representations from O group | | | | | | | |
| | E | 2 | 2 | 0 | 2 | 0 | $\equiv A_1 + B_1$ |
| | T_2 | 3 | -1 | -1 | -1 | 1 | $\equiv E + B_2$ |

Table 5.5. Decomposition of the $\ell = 2$ angular momentum level into the irreducible representations of group D_4

| | E | C_2 | $2C_4$ | $2C_2'$ | $2C_2''$ | |
|-----------------------------|-----|-------|--------|---------|----------|-----------------------|
| $\Gamma_{\text{rot}}^{(2)}$ | 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | $A_1 + B_1 + B_2 + E$ |

根据分解定理有：

E ：

A_1 ：

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{8} [1 \times 1 \times 2 + 1 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times 0 + 2 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times 0] \\ &= 1 \end{aligned}$$

B_1 ：

$$\begin{aligned} a_{B_1} &= \frac{1}{8} [1 \times 1 \times 2 + 1 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 0 + 2 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 0] \\ &= 1 \end{aligned}$$

其余都为0。

O 群的 E 分解为 D_4 群的 A_1 和 B_1 。

根据分解定理有：

T_2 ：

B_2 ：

$$a_{B_2} = \frac{1}{8}[1 \times 1 \times 3 + 1 \times 1 \times (-1) + 2 \times (-1) \times (-1) + 2 \times (-1) \times (-1) + 2 \times 1 \times 1] \\ = 1$$

E ：

$$a_E = \frac{1}{8}[1 \times 2 \times 3 + 1 \times (-2) \times (-1) + 2 \times 0 \times (-1) + 2 \times 0 \times (-1) + 2 \times 0 \times 1] \\ = 1$$

其余都为0。

O 群的 T_2 分解为 D_4 群的 B_2 和 E 。

我们把 A_1, B_1, B_2 和 E 的特征标全部加起来刚好是 $l = 2$ 的球谐函数作为 D_4 群的可约表示的特征标。

尽管群论告诉我们杂质离子能级如何随晶体场劈裂，但它不能告诉我们这些能级的排序。通常一个简单的物理论证可以告诉我们哪个能级倾向于更低。

考虑立方场中 d 电子的情形，基质离子处于 $x = \pm a, y = \pm a, z = \pm a$ 处，假设杂质离子以替位方式进入格点，替换阳离子，从而最近邻的基质离子都是阴离子。 d 态的电荷分布如图所示：

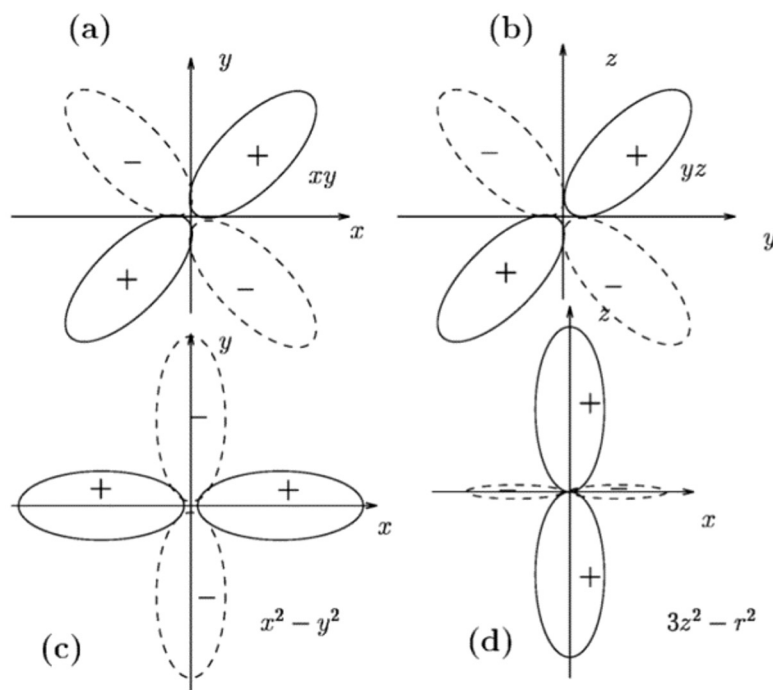


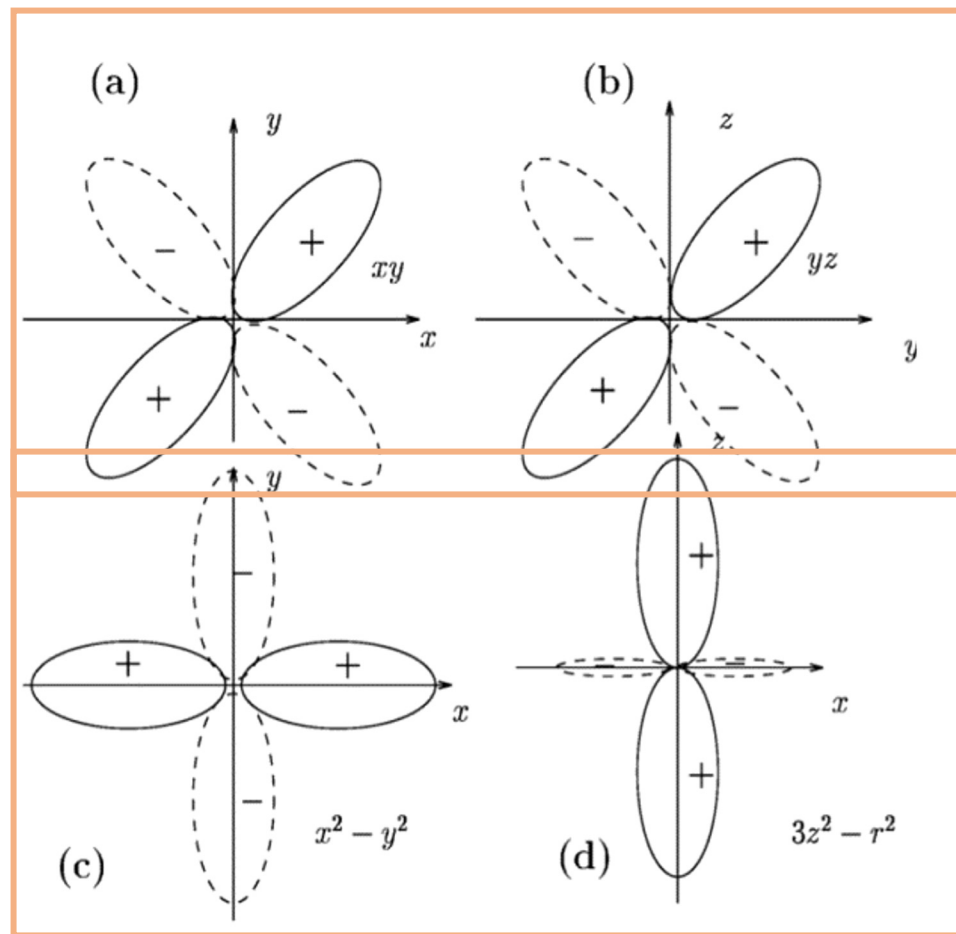
Table A.30. Character table for group O (cubic)

| O (432) | | E | $8C_3$ | $3C_2 = 3C_4^2$ | $6C_2'$ | $6C_4$ |
|---------------------------|-------|-----|--------|-----------------|---------|--------|
| $(x^2 + y^2 + z^2)$ | A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| $(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$ | E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| (R_x, R_y, R_z) | T_1 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| (x, y, z) | | | | | | |
| (xy, yz, zx) | T_2 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |

$O_h = O \otimes i, (m3m)$ (cubic)

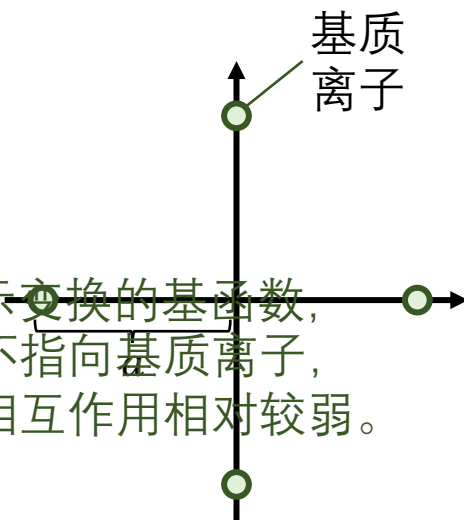
参考 O 群的基函数可见，不可约表示 E 的基函数为 $(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$ ， T_2 的基函数为 (xy, yz, zx) 。

Fig. 5.6. The angular parts of d -wave functions in cubic crystals are shown as labeled by the basis functions for the partners of their irreducible representations. (a) $xy/r^2 \Rightarrow (T_2)$, (b) $yz/r^2 \Rightarrow (T_2)$, (c) $(x^2 - y^2)/r^2 \Rightarrow (E)$, (d) $(3z^2 - r^2)/r^2 \Rightarrow (E)$



T_2 的基函数

对于随 T_2 表示变换的基函数，电荷分布并不指向基质离子，从而晶体场相互作用相对较弱。



E 的基函数

对于随 E 表示变换的基函数，由于电荷分布正好指向基质离子的格点位置，从而晶体场相互作用相对较强。

因而，视相互作用是吸引还是排斥，我们可以确定能级顺序。如果相互作用是排斥性的，则 E 能级会高于 T_2 能级；如果是吸引的，则 E 能级会低于 T_2 能级。当然决定能级排序更定量的方式是显式求解本征值问题。在求解过程中使用随晶体场群的不可约表示变换的基函数是方便的。

关于晶体场形式的评论

任何函数都可以用基函数完全集（例如球谐函数）展开。在晶体场问题中，群论可以极大地简化与 V_{xtal} 相关的球谐函数的搜寻。

作为一个例子,我们考虑 V_{cubic} 和下表

(g: gerade 偶; u: ungerade 奇 (德语))

Table 5.6. Splitting of angular momentum in cubic symmetry O_h

| ℓ | A_{1g} | A_{2g} | E_g | T_{1g} | T_{2g} | A_{1u} | A_{2u} | E_u | T_{1u} | T_{2u} |
|--------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|
| 0 | 1 | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | 1 | |
| 2 | | | 1 | | 1 | | | | | |
| 3 | | | | | | | 1 | | 1 | 1 |
| 4 | 1 | | 1 | 1 | 1 | | | | | |
| 5 | | | | | | | | 1 | 2 | 1 |
| 6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | | | | | |
| 7 | | | | | | | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 8 | 1 | | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 9 | | | | | | 1 | 1 | 1 | 3 | 2 |
| 10 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | | | | | |
| 11 | | | | | | | 1 | 2 | 3 | 3 |
| 12 | 2 | 1 | 2 | 3 | 3 | | | | | |
| 13 | | | | | | 1 | 1 | 2 | 4 | 3 |
| 14 | 1 | 1 | 3 | 3 | 4 | | | | | |
| 15 | | | | | | 1 | 2 | 2 | 4 | 4 |

V_{xtal} 中的球谐函数必须拥有物理系统中所有的对称操作, 我们注意到包含 O_h 群的完全对称的 A_{1g} 不可约表示的最低角动量态是 $l = 4$, 因而也必定是立方晶体 V_{cubic} 的晶体场用球谐函数表达的最低角动量态。

Table 5.6 gives the decomposition of the various spherical harmonics for angular momentum $l \leq 15$ into irreducible representations of the full cubic group O_h

我们考虑在立方环境中的杂质离子的高对称情形。离子处于 $x = \pm a, y = \pm a, z = \pm a$ 处。 $x = -a$ 处的离子对 (x, y, z) 标记的场点 \vec{r} 的贡献为

$$V_{x=-a} = \frac{e}{|\vec{r}|} = \frac{e}{a \sqrt{(1 + \frac{x}{a})^2 + (\frac{y}{a})^2 + (\frac{z}{a})^2}} = \frac{e}{a \sqrt{1 + \varepsilon}}$$

其中 e 是电子电荷， ε 是一个无量纲的小量（ (x, y, z) 处于原点 O 附近） $\varepsilon = \frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2}$ 。
做泰勒展开

$$(1 + \varepsilon)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2}\varepsilon + \frac{3}{8}\varepsilon^2 - \frac{5}{16}\varepsilon^3 + \frac{35}{128}\varepsilon^4 + \dots$$

我们得电荷 e 处于 $x = a$ 和 $x = -a$ 的势

$$\begin{aligned} V_{x=-a} + V_{x=a} &= \frac{e}{a} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{2x}{a} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{8} \left(\frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2} \right)^2 - \frac{5}{16} \left(\frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2} \right)^3 + \frac{35}{128} \left(\frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2} \right)^4 \right] \\ &+ \frac{e}{a} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{2x}{a} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{8} \left(-\frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2} \right)^2 - \frac{5}{16} \left(-\frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2} \right)^3 + \frac{35}{128} \left(-\frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2} \right)^4 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e}{a} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{2x}{a} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{8} \frac{4x^2}{a^2} + \frac{3}{8} \frac{r^4}{a^4} + \frac{3}{8} \times 2 \frac{2x}{a} \frac{r^2}{a^2} - \frac{5}{16} \frac{8x^3}{a^3} - \frac{5}{16} \times 3 \left(\frac{2x}{a} \right)^2 \frac{r^2}{a^2} + \frac{35}{128} \frac{16x^4}{a^4} + \dots \right] \\
&+ \frac{e}{a} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{2x}{a} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{8} \frac{4x^2}{a^2} + \frac{3}{8} \frac{r^4}{a^4} + \frac{3}{8} \times 2 \times \left(-\frac{2x}{a} \right) \frac{r^2}{a^2} - \frac{5}{16} \left(-\frac{2x}{a} \right)^3 \right. \\
&\quad \left. - \frac{5}{16} \cdot 3 \left(-\frac{2x}{a} \right)^2 \frac{r^2}{a^2} + \frac{35}{128} \left(-\frac{2x}{a} \right)^4 + \dots \right] \\
&= \frac{2e}{a} \left[1 - \frac{r^2}{2a^2} + \frac{3x^2}{2a^2} + \frac{3r^4}{8a^4} - \frac{15x^2 r^2}{4a^2 a^2} + \frac{35x^4}{8a^4} + \dots \right]
\end{aligned}$$

对于电荷 e 处于 $x = \pm a, y = \pm a, z = \pm a$ 的立方场, 我们有

$V_{total} = V_{xtal}$:

$$\begin{aligned}
V_{total} &= \frac{2e}{a} \left[3 - \frac{3r^2}{2a^2} + \frac{3}{2} \frac{r^2}{a^2} + \frac{9}{8} \frac{r^4}{a^4} - \frac{15}{4} \frac{r^2}{a^2} \frac{r^2}{a^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{35}{8} \frac{1}{a^4} (x^4 + y^4 + z^4) + \dots \right] \\
&= \frac{2e}{a} \left[3 + \frac{35}{8a^4} (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{21}{8} \frac{r^4}{a^4} + \dots \right]
\end{aligned}$$

所以解除自由原子简并的微扰形式为：

$$V_{\text{cubic}} = \frac{35e}{4a^5} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right]$$

Here we make use of the fact that the crystal field potential is generated by a collection of point sources and in the intervening space we are "outside" the field sources so that the potential must satisfy the Laplace equation $\nabla^2 V = 0$. Solutions to Laplace's equation are of the form $r^l Y_{l,m}(\theta, \phi)$. From the definitions for the spherical harmonics it is clear that for a cubic field V_{cubic} , the only spherical harmonics that will enter V_{cubic} are $Y_{4,0}$, $Y_{4,4}$ and $Y_{4,-4}$ since $(z/4)^4$ involves only $Y_{4,0}$ while $[(x/4)^4 + (y/4)^4]$ involves only $Y_{4,4}$ and $Y_{4,-4}$.