

具有 T_d 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的杨-泰勒效应分析*

冯胜奇

(韩山师范学院 物理与电子工程系, 广东 潮州 521041)

摘要 C_4^{2+} 分子在具有 T_d 或者 D_{4h} 对称性构型时都会发生杨-泰勒畸变。文中依据杨-泰勒效应理论与量子理论,利用群论和对称性分析的方法探讨了具有 T_d 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的杨-泰勒畸变及其电子基态能级的分裂。借助么正平移变换将系统的哈密顿量分解为两部分,一部分是没有声子激发的哈密顿量,另一部分是有声子激发的哈密顿量,由此计算出了畸变后的系统电子基态与激发态及其能量,利用群论对系统的杨-泰勒畸变作了进一步的分析。结果表明:由于系统的电声耦合作用的缘故,在系统的势能面上形成了 6 个对称性为 C_{2v} 的势阱。无论系统处在哪一个势阱中,系统 3 重简并的电子基态能级都将分裂成 3 条能级,因此畸变导致系统电子基态的简并性被完全消除。随着系统电声耦合强度的增大,系统电子能级的分裂间距也会增大。伴随着畸变的发生,系统将从 T_d 对称性降低到 C_{2v} 对称性。在杨-泰勒畸变之后, C_4^{2+} 分子的电子基态将具有 C_{2v} 群下的 B_2 对称性。

关键词 C_4^{2+} 分子;电声耦合; T_d 对称性;哈密顿量;杨-泰勒畸变;能级分裂

中图分类号 O561.1;O413.1

文献标识码 A

文章编号 1672-6693(2011)01-0049-06

杨-泰勒(Jahn-Teller)效应是自然界中最常见的现象之一。近年来,人们在材料的研究中发现^[1-3]:杨-泰勒效应是一个必须要考虑的因素,它对材料的性能及其内部结构都有影响。比如铁电材料 $LiNbO_3$ 的结构相变^[4]就起因于杨-泰勒效应,钨钛矿和汞锰矿铁磁材料^[5-6]的物理与化学性质就与杨-泰勒效应有着密切的关系, C_4^{2+} 分子、 P_{u4}^{+} 分子的几何构型也是与杨-泰勒效应息息相关的^[7-8]。杨-泰勒效应通常发生在具有一定对称性的分子与晶体中,这一效应的发生将导致系统从一个对称性较高的状态畸变为一个对称性较低的状态,通常还伴随有系统基态能级分裂等现象发生。理论研究与实验都表明:杨-泰勒效应是由于系统的电子态与原子核的振动态之间的耦合作用引起的。要细致地了解杨-泰勒效应就必须要知道电子态与振动态之间的耦合作用形式及其强度,反过来通过对杨-泰勒效应的研究也能了解电子态与振动态之间耦合作用的具体细节。一些分子、离子、晶体或者杂质半导体,例如 C_4^{2+} 、 P_{u4}^{+} 、 C_{60} 、 $GaAsi:Cr^{3+}$ 、 $GaP:Ti^{3+}$ 、 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 等物质都具有较高的对称性,这些物质的原子分布具有正四面体、正八面体或者正二十面体的构型,其对称性由群 T_d 、 O_h 与 I_h 来描述。对于 C_{60} 、 $GaAsi:Cr^{3+}$ 、 $GaP:$

Ti^{3+} 、 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 等物质的杨-泰勒效应,有多篇文章进行过深入的探讨与研究^[9-12]。但是人们对 C_4^{2+} 、 P_{u4}^{+} 分子在具有 T_d 对称性构型时的杨-泰勒效应的研究还不够深入^[7-8],仅仅只是研究了这些分子的静态杨-泰勒效应,并没有探讨其动态过程。也就是说这些研究并没有从杨-泰勒效应理论出发,利用对称性破缺导致能级分裂的概念去解决这些分子的杨-泰勒畸变问题。本文利用杨-泰勒效应理论、量子理论、群论和对称性分析的方法研究具有 T_d 构型的 C_4^{2+} 分子杨-泰勒畸变中的相关问题,文中的结论对于具有同样对称性的 P_{u4}^{+} 分子同样适用。这类物质的基态电子态具有 T_d 群下的 T_1 或者 T_2 (统一记之为 T) 对称性,它们都是 3 重简并的能级。而系统原子核的振动则产生了对称性为 e 与 t_2 的声子,系统的电子态 T 既可以单独与 e 声子相耦合,也可以单独与 t_2 声子相耦合,甚至可以与两种声子同时相耦合。当 T 电子态与 e 声子耦合很强,而与 t_2 声子耦合很弱以至于可以忽略时,就形成了 $T \otimes e$ 杨-泰勒系统;反之,当 T 电子态与 t_2 声子耦合很强,而与 e 声子耦合很弱以至于可以忽略时,就形成了 $T \otimes t_2$ 系

* 收稿日期 2010-06-21 修回日期 2010-08-29

资助项目 广东省自然科学基金(No. 34613)

作者简介 冯胜奇,男,副教授,研究方向为分子与晶体。

统, 而当 T 电子态与两种声子态 e, t_2 同时相耦合时, 就形成了 $T \otimes (e + t_2)$ 系统。本文着重研究 C_4^{2+} 分子的 $T \otimes (e + t_2)$ 系统杨 - 泰勒效应中的相关问题。

1 C_4^{2+} 分子的 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的电声耦合哈密顿量

对于任意一个杨 - 泰勒系统而言, 不论这个系统是分子还是晶体, 要严格地求解这种复杂的量子体系通常是非常困难的。为了进行研究, 人们往往采用一些近似方法, 比较典型的近似方法有绝热近似和在绝热近似基础上的 Born-Oppenheimer 近似。在这些近似框架下, 借助量子理论与群论, 并利用张量概念、Wigner-Eckart 定理和等价算符理论可以构建出杨 - 泰勒系统的电声耦合哈密顿量, 结果为^[13]

$$H = \sum_{\Gamma_y} \frac{P_{\Gamma_y}^2}{2\mu_{\Gamma}} + \sum_{\Gamma_y} V_{\Gamma} Q_{\Gamma_y} L_{\Gamma_y}(r) + \frac{1}{2} \sum_{\Gamma_y} \sum_{\Gamma_1 \Gamma_2} V_{\Gamma_1 \Gamma_2} [Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}]_{\Gamma_y} L_{\Gamma_y}(r) \quad (1)$$

式中的第一项是系统的振动动能; 第二项是电声耦合一次效应项, 表示系统电子态与振动态的线性相互作用; 第三项为电声耦合二次效应项, 反映系统电子态与振动态的非线性相互作用。(1) 式中的振动态耦合项 $[Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}]_{\Gamma_y}$ 由 (2) 式确定^[14]

$$[Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}]_{\Gamma_y} = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} Q_{\Gamma_1 \gamma_1} Q_{\Gamma_2 \gamma_2} \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_y \rangle \quad (2)$$

其中 $\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_y \rangle$ 是系统声子间耦合的 CG 系数。利用文献 [15] [16] 所得到的系统声子间耦合的 CG 系数, 可以求得 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的电声耦合哈密顿量为

$$H = H_{\text{vib}} + H_{\text{linear}} + H_{\text{quad}} \quad (3)$$

式中各项分别为

$$H_{\text{vib}} = H_{\text{vib}}^E + H_{\text{vib}}^T$$

$$H_{\text{vib}}^E = \frac{1}{2\mu_E} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2} \mu_E \omega_E^2 (Q_1^2 + Q_2^2)$$

$$H_{\text{vib}}^T = \frac{1}{2\mu_T} (P_3^2 + P_4^2 + P_5^2) + \frac{1}{2} \mu_T \omega_T^2 (Q_3^2 + Q_4^2 + Q_5^2)$$

$$H_{\text{linear}} = V_E (Q_1 L_1 + Q_2 L_2) + V_T (Q_3 L_3 + Q_4 L_4 + Q_5 L_5) \quad (4)$$

$$H_{\text{quad}} = H_{\text{quad}}^{EE} + H_{\text{quad}}^{ET} + H_{\text{quad}}^{TT} + H_{\text{quad}}^{TE} \quad (5)$$

$$H_{\text{quad}}^{EE} = V_{EE} [(-Q_1^2 + Q_2^2) \mathcal{Y}_1 + 2Q_1 Q_2 L_2] \quad (6)$$

$$H_{\text{quad}}^{ET} = V_{ET} [(Q_1 - \sqrt{3}Q_2) Q_3 L_3 + (Q_1 + \sqrt{3}Q_2) Q_4 L_4 - 2Q_1 Q_5 L_5] \quad (7)$$

$$H_{\text{quad}}^{TT} = V_{TT} (Q_4 Q_5 L_3 + Q_5 Q_3 L_4 + Q_3 Q_4 L_5) \quad (8)$$

$$H_{\text{quad}}^{TE} = V_{TE} [(Q_3^2 + Q_4^2 - 2Q_5^2) \mathcal{Y}_1 + \sqrt{3}(-Q_3^2 + Q_4^2) \mathcal{Y}_2] \quad (9)$$

其中 Q_1, Q_2 是原子核振动模式 e 的简正坐标, Q_3, Q_4, Q_5 是原子核振动模式 t_2 的简正坐标, P_k ($k = 1 \sim 5$) 是与 Q_k ($k = 1 \sim 5$) 对应的正则动量, μ_E, ω_E 表示 e 振动模式的等效质量与角频率, μ_T, ω_T 表示 t_2 振动模式的等效质量与角频率, V_E, V_T 是系统的一次电声耦合系数, 而 V_{EE}, V_{ET} 等是系统的二次电声耦合系数, 这些电声耦合系数的数值由实验决定, 而在进行理论分析与计算时, 常常把它们作为物理参量, 通过调节它们的大小使之与实验结果相符合。(4) ~ (9) 式中的 L_k ($k = 1 \sim 5$) 是轨道等价算符。根据配位场理论、Wigner-Eckart 定理和等价算符理论, 这些轨道等价算符 L_k 可以表示为^[17]

$$L_1 = \frac{1}{2} (3l_z^2 - l^2); L_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} (l_x^2 - l_y^2)$$

$$L_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} (l_y l_z + l_z l_y); L_4 = \frac{\sqrt{3}}{2} (l_z l_x + l_x l_z)$$

$$L_5 = \frac{\sqrt{3}}{2} (l_x l_y + l_y l_x)$$

式中 l_x, l_y, l_z 是轨道角动量算符的 x, y, z 分量。用 $|x\rangle, |y\rangle, |z\rangle$ 表示系统基态 T 的 3 个态矢量, 引入轨道产生算符 c_1^+, c_2^+ 与 c_3^+ , 其定义为^[17]

$$c_1^+ |0\rangle = |x\rangle, c_2^+ |0\rangle = |y\rangle, c_3^+ |0\rangle = |z\rangle$$

其中 $|0\rangle$ 是轨道真空态, 另外还可以定义轨道湮灭算符 c_1, c_2 与 c_3

$$c_1 |x\rangle = |0\rangle, c_2 |y\rangle = |0\rangle, c_3 |z\rangle = |0\rangle$$

选用原子单位 $\hbar = 1$, 利用轨道产生与湮灭算符可以得到

$$L_1 = (c_1^+ c_1 + c_2^+ c_2 - 2c_3^+ c_3) / 2;$$

$$L_2 = -\sqrt{3}(c_1^+ c_1 - c_2^+ c_2) / 2$$

$$L_3 = -\sqrt{3}(c_2^+ c_3 + c_3^+ c_2) / 2;$$

$$L_4 = -\sqrt{3}(c_1^+ c_3 + c_3^+ c_1) / 2$$

$$L_5 = -\sqrt{3}(c_1^+ c_2 + c_2^+ c_1) / 2$$

因此, 这些轨道等价算符的矩阵表示为

$$L_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}; L_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; L_4 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$L_5 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

2 C_4^{2+} 分子的 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的杨-泰勒效应

具有 T_d 对称性构型的 C_4^{2+} 分子电子态 T 与其声子态 e, t_2 之间的耦合作用一定会导致系统发生杨-泰勒效应, 这就是 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的杨-泰勒畸变。在许多情况下, 系统的一些特性仅仅只需考虑电声耦合的线性作用项就能够得到解释, 这就是所谓的“一级”杨-泰勒效应, 系统的基态能级分裂就是如此。以下只考虑由电声耦合的线性效应项, 即只需考虑(3)式中的前两项所决定的一级杨-泰勒效应。将一级杨-泰勒效应中的系统哈密顿量记作为 H_{int} , 则 H_{int} 可表示为

$$H_{int} = \sum_{k=1}^5 \left(\frac{P_k^2}{2\mu_k} + \frac{1}{2} \mu_k \omega_k^2 Q_k^2 \right) + V_E \sum_{k=1}^2 Q_k L_k + V_T \sum_{k=3}^5 Q_k L_k \quad (11)$$

对于任意一个杨-泰勒系统而言, 系统的波函数应该是其电子轨道运动波函数与其原子核振动波函数之乘积, 因此系统的状态可表示为 $|X_e, X_p\rangle$, 其中 $|X_e\rangle$ 表示系统的电子轨道运动波函数即电子态, 而 $|X_p\rangle$ 表示原子核振动波函数即声子态。显然, 系统的能量是其电子运动能量与原子核振动能量之和, 即 $E = E_e + E_p$ 。在杨-泰勒效应的研究中, 关心的往往只是系统的基态, 而基态对应着系统的电子运动能量 E_e 与原子核振动能量 E_p 均应为最小值。由此可见系统的基态就是没有声子激发的状态, 也就是说系统的基态可以表示为 $|X_{e0}, 0\rangle$, 此处 $X_p = 0$ 意味着系统的声子数是 0 即系统没有声子激发, 而 $|X_{e0}\rangle$ 就是系统的电子运动能量为最小值的基态电子态。系统的基态 $|X_{e0}, 0\rangle$ 通常称为系统的“纯电子态”。如前所述 C_4^{2+} 分子的电声耦合作用一定会导致 C_4^{2+} 分子发生杨-泰勒畸变, 畸变后的系统基态是没有声子激发的纯电子态 $|X_{e0}, 0\rangle$, 而由(11)式所表示的系统哈密顿量通常是具有声子激发的, 为了求得没有声子激发的系统基态, 需要对系统作一个“平移”, 将系统平移到无声子激发的空间中, 在量子理论中, 这就相当于对系统作一个平移变换, 依据量子理论这一变换应该是么正变换。下面来探讨如何通过一个么正平移变换来确定系统无声子激发的基态。

2.1 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的无声子激发的电子基态与激发态

对 $T \otimes (e + t_2)$ 杨-泰勒系统作一个如下的么正

平移变换^[11, 17]

$$S = \exp(i\alpha_1 P_1 + i\alpha_2 P_2 + i\alpha_3 P_3 + i\alpha_4 P_4 + i\alpha_5 P_5) \quad (12)$$

式中的 $\alpha_k (k = 1 \sim 5)$ 是待定的物理参量, i 为虚单位。而 $P_k (k = 1 \sim 5)$ 是与简正坐标 Q_k 相对应的正则动量。选用原子单位 $\hbar = 1$, 正则动量与简正坐标之间满足的对易关系式就为 $[Q_k, P_l] = i\delta_{kl} (k, l = 1 \sim 5)$, 由此可以证明 $[Q_k, S] = i \frac{\partial S}{\partial P_k}$ 。经过么正平移变换之后, 系统的简正坐标 Q_k 就变成

$$Q'_k = S^{-1} Q_k S = Q_k - \alpha_k$$

故么正平移变换相当于将简正坐标 Q_k 的原点沿其正方向平行移动一个 α_k 的距离。这正是把这一变换称之为么正“平移”变换的原因。将么正平移变换(12)应用到系统的电声耦合哈密顿量 H_{int} 中可得

$$H'_{int} = S^{-1} H_{int} S = H'_1 + H'_2$$

其中 H'_1 与 H'_2 分别为

$$H'_1 = \sum_{k=1}^5 \left[\frac{1}{2} \mu_k \omega_k^2 \alpha_k^2 - V_E (\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2) - V_T (\alpha_3 L_3 + \alpha_4 L_4 + \alpha_5 L_5) \right] \quad (13)$$

$$H'_2 = \sum_{k=1}^5 \left[\frac{P_k^2}{2\mu_k} + \frac{1}{2} \mu_k \omega_k^2 (Q_k^2 - 2\alpha_k Q_k) \right] + V_E \sum_{k=1}^2 Q_k L_k + V_T \sum_{k=3}^5 Q_k L_k$$

式中 H'_1 描述的就是没有声子激发的系统哈密顿量, 而 H'_2 描述的是有声子激发的系统哈密顿量。如上所述, $T \otimes (e + t_2)$ 系统的基态完全由 H'_1 来确定, 由于 H'_1 是计入了电声耦合作用之后系统没有声子激发的哈密顿量, 因此通过求解由 H'_1 所决定的 Schrödinger 方程就可以得知: 在杨-泰勒畸变之后, 系统没有声子激发的基态与激发态及其能级, 从而就能了解系统基态能级的分裂情况与系统的杨-泰勒效应强弱。系统的基态完全由哈密顿量 H'_1 来确定, 但在 H'_1 中存在引入的待定物理参量 $\alpha_k (k = 1 \sim 5)$, 因此系统的基态对应着的 α_k 必定使得系统的能量 E 取最小值, 即系统的基态必须满足下面的条件

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_k} = 0 \quad (k = 1 \sim 5) \quad (14)$$

由此求得的不同 $\alpha_k (k = 1 \sim 5)$ 对应着系统的不同势阱。利用(10)式可以求得 $T \otimes (e + t_2)$ 系统没有声子激发的哈密顿量 H'_1 的矩阵表示为

$$H'_1 = \begin{pmatrix} E_k - \alpha_1 V_E + \sqrt{3}\alpha_2 V_E & \alpha_5 V_T & \alpha_4 V_T \\ \alpha_5 V_T & E_k - \alpha_1 V_E - \sqrt{3}\alpha_2 V_E & \alpha_3 V_T \\ \alpha_4 V_T & \alpha_3 V_T & E_k + 2\alpha_1 V_E \end{pmatrix} \quad (15)$$

式中已将常数因子 $1/2$ 与 $\sqrt{3}/2$ 分别并入到了电声耦合系数 V_E 与 V_T 中, 因此 (15) 式中的 V_E 、 V_T 应该称为等效电声耦合系数, 而 E_k 即 (13) 式的第一项。求解 (15) 式所对应的久期方程就可以得到系统能量 E 的具体数值, 再按照 (14) 式即系统的基态能量是系统能量 E 的最小值的要求, 经过稍微复杂的一些计算, 就可以求得系统的基态及其能级^[17], 结果列于表 1 中。在此基础上, 还可以进一步求出系统的激发态及其能级, 结果也列于表 1 中。表中 E_g 表示势阱中系统的基态能量, 而 E_{e1} 与 E_{e2} 则表示势阱中系统的第一与第二激发态能量

$$E_g = -\frac{V_E^2}{2\mu_E\omega_E^2} - \frac{V_T^2}{2\mu_T\omega_T^2}$$

$$E_{e1} = -\frac{V_E^2}{2\mu_E\omega_E^2} + \frac{3V_T^2}{2\mu_T\omega_T^2}; E_{e2} = \frac{5V_E^2}{2\mu_E\omega_E^2} + \frac{V_T^2}{2\mu_T\omega_T^2}$$

表 1 各个势阱中系统的电子基态与电子激发态及其能量

势阱	$(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \alpha_5)$	基态	基态能	激发态	激发态能
				$(1, -1, 0)$	E_{e1}
1	$(\beta_E, 0, 0, 0, -\beta_T)$	$(1, 1, 0)$	E_g	$(0, 0, 1)$	E_{e2}
				$(1, 1, 0)$	E_{e1}
2	$(\beta_E, 0, 0, 0, \beta_T)$	$(1, -1, 0)$	E_g	$(0, 0, 1)$	E_{e2}
				$(0, 1, -1)$	E_{e1}
3	$(-\beta_E/2, \sqrt{3}\beta_E/2, -\beta_T, 0, 0)$	$(0, 1, 1)$	E_g	$(1, 0, 0)$	E_{e2}
				$(0, 1, 1)$	E_{e1}
4	$(-\beta_E/2, \sqrt{3}\beta_E/2, \beta_T, 0, 0)$	$(0, 1, -1)$	E_g	$(1, 0, 0)$	E_{e2}
				$(1, 0, -1)$	E_{e1}
5	$(-\beta_E/2, -\sqrt{3}\beta_E/2, -\beta_T, 0, 0)$	$(1, 0, 1)$	E_g	$(0, 1, 0)$	E_{e2}
				$(1, 0, 1)$	E_{e1}
6	$(-\beta_E/2, -\sqrt{3}\beta_E/2, \beta_T, 0, 0)$	$(1, 0, -1)$	E_g	$(0, 1, 0)$	E_{e2}

注 表中 $\beta_E = V_E/\mu_E\omega_E^2$ 、 $\beta_T = V_T/\mu_T\omega_T^2$ (a, b, c) 是系统未归一化的电子态 $a|x + b|y + c|z$ 的缩写形式。

表 1 中的结果是计入了系统的电声耦合作用之后计算出来的, 因此它反映了系统的杨 - 泰勒畸变情况。从表 1 不难知道, 由于系统的电声耦合作用使得系统的势能面上形成了 6 个具有一定对称性的势阱, 系统在这 6 个势阱中的基态与两个激发态的能量都是相同的, 这说明这 6 个势阱的对称性应该是相同的, 下文中将得知它们的对称性都是 C_{2v} 。另一方面, 系统在这 6 个势阱中的状态是各不相同的, 而且各个状态都是单重态, 因此无论系统处在哪一个势阱中, 系统初始 3 重简并的能级 T 都会分裂为 3 条, 这 3 条能级都是单重态, 因而系统能级的简并性因杨 - 泰勒畸变而完全被消除。简而言之, 系统的

电声耦合作用导致在系统的势能面上形成了多个对称性势阱, 同时系统的基态能级发生分裂。显然系统能级的分裂就意味着系统的对称性会降低, 这些现象都是杨 - 泰勒效应的典型表现。

2.2 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的杨 - 泰勒畸变的群论分析

上述理论计算结果表明: 当 C_4^{2+} 分子的电子态与其声子态发生耦合作用时, 系统就一定会发生杨 - 泰勒畸变。系统的杨 - 泰勒畸变应该满足如下的条件^[18]

$$[\Gamma_e \otimes \Gamma_e] \subset \Gamma_p \quad (16)$$

其中 Γ_e 与 Γ_p 分别表示畸变之前系统电子态与声子态的对称性, 而 $[\Gamma_e \otimes \Gamma_e]$ 则表示系统电子态 Γ_e 的对称性直积。由 (16) 式并不能确定系统的杨 - 泰勒畸变方向, Jotham 与 Kettle^[18] 经过仔细的分析与研究, 认为系统的杨 - 泰勒畸变方向应该满足如下的两条规则: ① 系统畸变之后的子群必定是系统的活跃声子态成为该子群中的全对称性表示的那种子群。② 不存在满足规则 ① 的所谓中间子群。也就是说系统的杨 - 泰勒畸变只能是一次畸变, 不可能是两次或者多次畸变。根据群论并利用上述两条规则可以得知 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的杨 - 泰勒畸变有两种可能的方向, 分别是 $T_d \rightarrow C_{2v}$ 与 $T_d \rightarrow (C_2, C_s)$, 其中第二种畸变方向意味着系统要经历两次畸变才能达到终态, 这不符合畸变规则 ②。因此系统的畸变方向一定是 $T_d \rightarrow C_{2v}$ 。也就是说 C_4^{2+} 分子在具有 T_d 构型时, 其杨 - 泰勒畸变将导致系统从 T_d 对称性降低到 C_{2v} 对称性, 上述结论同样适合于具有 T_d 构型的 P_{u4}^+ 分子。因为群 T_d 属立方晶系, 而群 C_{2v} 属正交晶系, 也可以说, 经过杨 - 泰勒畸变, 系统的对称性从立方晶系降低到正交晶系。

利用势能面的概念, 也能够探讨 C_4^{2+} 分子的杨 - 泰勒畸变方向。对于具有 T_d 对称性的 C_4^{2+} 分子而言, 由于系统的电声耦合作用缘故, 系统的势能面上将会形成多个势阱与势垒, 因此系统的势能面上就会出现“鞍状”结构, 这样将会导致系统的不稳定而发生变化, 这就是杨 - 泰勒畸变。当然系统势能面上的这些势阱并不是毫无规则的, 而是具有一定的对称性, 分析表明, 这些势阱的对称性分别为 D_{2d} 、 S_4 、 D_2 、 C_{3v} 、 C_3 、 C_{2v} 、 C_2 、 C_s 。其中 C_{2v} 势阱是一个深势阱, C_2 、 C_s 势阱是次深势阱, 其余势阱都是浅势阱。就数量级上来讲, C_{2v} 深势阱的深度要比 C_2 、 C_s 次深势阱低了大约 $V_E^2/\mu_E\omega_E^2$ (或者 $V_T^2/\mu_T\omega_T^2$) 的数量级, 而相对于其余浅势阱而言, C_{2v} 势阱的深度要深得多。

因此杨-泰勒畸变将导致 $T \otimes (e + t_2)$ 系统进入 C_{2v} 势阱中运动。也就是说系统的电声耦合作用将使得系统由原来的 T_d 对称性降低到最终的 C_{2v} 对称性, 于是 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的杨-泰勒畸变方向就是 $T_d \rightarrow C_{2v}$ 。

至于对称性破缺之后系统基态电子态的对称性到底如何则需要作进一步的分析与讨论。研究表明, 系统畸变后的基态电子态是 T_d 群下系统原初电子态 T_1 (或者 T_2) 到系统终态群 C_{2v} 的对称性分解态^[7, 13]。根据群论可求得 T_1 、 T_2 的对称性分解为

$$T_1 \rightarrow A_2 + B_1 + B_2 \quad (17)$$

$$T_2 \rightarrow A_1 + B_1 + B_2 \quad (18)$$

(17) 式表明: 如果系统原初基态是 3 重简并的 T_1 , 经过 $T_d \rightarrow C_{2v}$ 对称性破缺后, 能级 T_1 将分裂成 3 条, 这 3 条能级的对称性分别为 A_2 、 B_1 与 B_2 。(18) 式所表明的情況是相似的。因此, 无论系统的初态是 T_1 还是 T_2 , 经过 $T_d \rightarrow C_{2v}$ 对称性破缺后, 系统的能级都将分裂成 3 条, 每一条能级都是非简并的, 因此杨-泰勒畸变导致系统能级的简并性被完全消除。需要指出的是, 杨-泰勒畸变之后, 系统基态电子态的对称性到底是 A_1 还是 A_2 (或者 B_1 、 B_2) 是群论无法回答的, 只有通过求解系统的 Schrödinger 方程才能得到具体的结果。这一计算是异常复杂的, 在此作者并不打算作这一工作, 重要的是, 通过上述分析就能够得知系统的基态能级一定会发生分裂, 因而系统的对称性自然就会降低, 这就意味着系统发生了杨-泰勒畸变。对照 2.1 中的结论可知, 利用群论所得到的结论与 2.1 中的结论完全一致。2.1 中的计算不仅给出了畸变后系统能级的分裂情况而且还给出了能级分裂的大小, 但它不能给出分裂后系统能态的对称性与畸变方向。群论尽管不能给出畸变后系统能级的大小, 但是它却能够给出分裂后系统能态的对称性以及系统的畸变方向, 群论分析方法简明且物理图像清晰。这样, 杨-泰勒效应的理论计算(即杨-泰勒效应的动态分析^[19])与群论分析(即杨-泰勒效应的静态分析^[7, 13])二者之间相互补充, 让大家能够更加详细地了解 C_4^{2+} 分子的杨-泰勒畸变过程与结果。

3 结论

本文依据杨-泰勒效应理论和量子理论, 利用群论与对称性分析的方法探讨了 C_4^{2+} 分子 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的杨-泰勒效应。构建了 $T \otimes (e + t_2)$ 系统的

电声耦合哈密顿量, 利用轨道产生与湮灭算符将系统的电声耦合哈密顿量表示为矩阵显式, 使得计算由杨-泰勒畸变所导致的系统能级分裂成为可能。借助么正平移变换将系统变换到了无声子激发的空间中, 由此计算出了杨-泰勒畸变后的系统基态与激发态及其能级, 文中利用群论和势能面的概念, 进一步探讨了系统的杨-泰勒畸变方向以及系统的基态能级分裂与分裂后的能态对称性。从这些分析与计算结果中, 可以得到如下的结论:

1) 由于 C_4^{2+} 分子的电子态 T 与其声子态 e 、 t_2 之间的耦合作用缘故导致 C_4^{2+} 分子发生了杨-泰勒畸变, 畸变使得 C_4^{2+} 分子在其势能面上形成了 6 个对称性为 C_{2v} 的深势阱。

2) 无论 C_4^{2+} 分子处在哪一个势阱中, 杨-泰勒畸变之后, C_4^{2+} 分子 3 重简并的电子能级 T 都会发生分裂, 分裂后的能级为 3 条单重能级, 这 3 个能级所对应的状态分别为基态 E_g 与两个激发态 E_{e_1} 、 E_{e_2} 。因此杨-泰勒畸变导致 C_4^{2+} 分子能级发生分裂以及能级的简并性完全被消除, 而系统的能级分裂与简并性的消除就意味着系统的对称性一定会降低。

3) 杨-泰勒畸变致使 C_4^{2+} 分子从原来的 T_d 对称性降低到 C_{2v} 对称性, 或者说 C_4^{2+} 分子的杨-泰勒畸变方向是 $T_d \rightarrow C_{2v}$ 。

4) C_4^{2+} 分子的能级分裂大小为 $\Delta E = E_{e_1} - E_g = 2V_T^2 / \mu_T \omega_T^2$ 。由此可见, 杨-泰勒畸变所导致的系统能级的分裂大小与系统电声耦合系数 V_T 的平方成正比, 因此系统的电声耦合越强则系统的能级分裂就越大。

5) 杨-泰勒畸变之后, C_4^{2+} 分子的基态电子态是 C_{2v} 群下的 B_2 态。

参考文献:

- [1] Bates C A. Jahn-Teller effects in paramagnetic crystals [J]. Phys Rep, 1978, 35(3): 187-196.
- [2] 邱庆春. $T_{1u} \otimes h_g$ Jahn-Teller 系统: D_{3d} 势阱中的频率分解与能级分裂 [J]. 物理学报, 2004, 53(7): 2292-2298.
- [3] 陈鲁倬, 王晓春, 文玉华, 等. Nb 二维原子薄片中的 Jahn-Teller 效应 [J]. 物理学报, 2007, 56(5): 2920-2925.
- [4] 吴建斌, 王志成. Jahn-Teller 效应和 LiNbO_3 的结构相变 [J]. 物理学报, 1991, 40(8): 1320-1328.
- [5] Rout G C, Nilima P, Behera S N. Model study of physical properties of manganite system [J]. Physica B, 2007, 387: 259-270.
- [6] Zheng G H, Ma Y Q, Zhu X B, et al. Effects of Cr doping in

- electron-doped manganites $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$ [J]. Solid State Communications 2007 ,142 :217-222.
- [7] 汪蓉,朱正和 杨传路. C_4^{2+} 的几何构型和 Jahn-Teller 效应 [J]. 物理学报 2001 50(9) :1675-1680.
- [8] 黄辉,李权. Pu_4^{+} 的几何构型和 Jahn-Teller 效应 [J]. 原子与分子物理学报 2003 20(3) :409-412.
- [9] Qiu Q C ,Dunn J L ,Bates C A ,et al. Reduction factors for the icosahedral $T_{1u} \otimes h_g$ Jahn-Teller system[J]. Phys Rev B 2000 62(23) :16155-16166.
- [10] Bates C A ,Dunn J L. Reduction factors for strongly coupled orbital triplet Jahn-Teller Systems : $T \otimes e$ and $T \otimes t_2$ Jahn-Teller Systems [J]. J Phys Condense Matter ,1989 , 1 :2605-2616.
- [11] 邱庆春. $T_{1u} \otimes h_g$ 杨-泰勒系统 D_{5d} 势阱中的各向异性现象 [J]. 物理学报 2003 52(4) :958-969.
- [12] Wu W B ,Huang D J ,Huang C M ,et al. Orbital polarization and Jahn-Teller distortion of Strained $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films [J]. J Magnetism and Magnetic Materials , 2007 310 :813-815
- [13] 冯胜奇,方海,邱庆春. 在群论框架下,电子三重态与声子耦合的理论研究 [J]. 物理学报 2011 60(1) :0544-0551.
- [14] Bersuker I B ,Polinger V Z. Vibronic interactions in molecules and crystals[M]. Berlin Springer ,1989 20-23.
- [15] 冯胜奇. $T \otimes e$ 系统声子间耦合的 CG 系数的计算及其能级分裂 [J]. 江西师范大学学报 :自然科学版 2010 , 34(3) :312-315.
- [16] Griffith J S. The theory of transition-metal ions[M]. London :Cambridge University Press ,1961 396-398 .
- [17] Bates C A ,Dunn J L ,Sigmund E. An analysis of the $T \otimes (e + t_2)$ Jahn-Teller system with strong coupling[J]. J Phys C Solid State Phys ,1987 20 :1965-1983.
- [18] Pearson R G. Symmetry rules for chemical reactions :orbital topology and elementary process [M]. New York :Wiley ,1976 78-85.
- [19] Zhou Y Y. Optical absorption spectra and dynamic Jahn-Teller effect of V^{2+} Ions in ZnSe [J]. Z Naturforsch 2008 , 63(A) :830-838.

An Analysis of the Jahn-Teller Effect for C_4^{2+} Molecules with T_d Symmetry Configuration

FENG Sheng-qi

(Dept. of Physics and Electronic Engineering , Hanshan Normal University , Chaozhou Guangdong 521041 , China)

Abstract : The C_4^{2+} molecules with T_d or D_{4h} symmetry should take place Jahn-Teller distortion. Based on Jahn-Teller effect theory and quantum theory , the Jahn-Teller distortion and the energy level splitting of the $T \otimes (e + t_2)$ system for C_4^{2+} molecules with T_d symmetry are studied in this paper by using the methods of group theory and symmetry analysis. The Hamiltonian of the system is separated into two parts by using unitary shift transformation , one part is the Hamiltonian of not having phonons excited , and the other part is the Hamiltonian of having phonons excited. From this , the ground states and their energies of the system in each minimum are obtained , and the corresponding excited states and their energies are also calculated , the Jahn-Teller distortion of the system is analyzed further by using group theory afterwards. It is found that there are six potential energy minima with C_{2v} symmetry on the potential energy surface of the system because of the vibronic coupling. No matter which minimum the system is in , the original ground energy level of the system is split into three energy levels and the electronic degeneracy of the system is completely lifted , and the energy level interval aroused due to the distortion is enlarged with strengthening of the vibronic coupling strength. The symmetry of C_4^{2+} molecules should be lowered to C_{2v} from T_d with the Jahn-Teller distortion occurring , the symmetry of the ground electronic state of C_4^{2+} molecules is B_2 under the group C_{2v} after the Jahn-Teller distortion.

Key words : C_4^{2+} molecules ; vibronic coupling ; T_d symmetry ; Hamiltonian ; Jahn-Teller distortion ; energy level splitting

(责任编辑 欧红叶)