

具有 T_d 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的 $T \otimes t_2$ 系统的杨-泰勒效应分析^①

冯胜奇

韩山师范学院 物理与电子工程系, 广东 潮州 521041

摘要: 依据杨-泰勒效应理论, 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 $T \otimes t_2$ 系统的杨-泰勒效应. 利用么正平移变换将这一系统变换到了无声子激发的空间中, 由此计算出了杨-泰勒畸变之后系统的基态与激发态及其能量. 利用群论进一步探讨了 C_4^{2+} 分子的杨-泰勒畸变方向与能级分裂. 结果表明, 由于电声耦合作用的缘故, 在系统的势能面上形成了 4 个对称性为 C_{3v} 的势阱. 无论系统处在哪一个势阱中, 系统的三重简并的能级都会分裂成两条能级, 其中一条非简并的能级是系统的基态, 另一条二重简并的能级是系统的激发态. C_4^{2+} 分子的杨-泰勒畸变方向是 $T_d \rightarrow C_{3v}$, 其能级 T_2 的分裂方式为 $T_2 \rightarrow A_1 + E$. 而且系统的能级分裂大小会随着其电声耦合强度的增大而增大.

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

文献标志码: A

杨-泰勒(Jahn-Teller)效应^[1]是自然界中最常见的物理现象之一, 近年来人们对这一现象进行了比较广泛和深入的研究. 在材料的研究中人们发现, 杨-泰勒效应对材料的性能及其内部结构都有较大的影响. 比如铁电材料 LiNbO_3 的结构相变就起因于杨-泰勒效应^[2], 钨钛矿和汞锰矿铁磁材料的物理与化学性质就与杨-泰勒效应有着密切的关系^[3-4], C_4^{2+} 分子^[5]、 Pu_4^{+} 分子^[6]的几何构型也是与杨-泰勒效应息息相关的. 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, 通常还伴随有系统的基态能级分裂等现象发生. 理论研究与实验都表明, 杨-泰勒效应是由系统的电子态与原子核的振动态之间的耦合作用而引起的. 一些分子、离子、晶体等物质常常具有一定的对称性, 物质的这种对称性往往会影响到物质的稳定性等特性^[7-9]. 例如 C_4^{2+} , Pu_4^{+} , C_{60} , GaAs : Cr^{3+} , $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 等物质的原子分布就具有正四面体、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} , GaAs : Cr^{3+} , $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 等物质的杨-泰勒效应, 有多篇文章进行过探讨与研究^[3,10-12]. 但是对于具有 T_d 构型的 C_4^{2+} 与 Pu_4^{+} 分子的杨-泰勒效应的研究还不够深入^[5-6]. 文献^[5-6]只是对 C_4^{2+} 与 Pu_4^{+} 分子的杨-泰勒效应进行了一些静态分析, 并没有探讨其动态过程. 本文依据杨-泰勒效应理论, 利用群论和对称性分析的方法研究 C_4^{2+} 分子的杨-泰勒效应的动态过程及其相关问题, 得到的结论对于具有同样对称性的 Pu_4^{+} 分子也是适用的. 这类物质的电子基态具有 T_d 群下的 T_1 或者 T_2 (统一记为 T) 对称性, 它们都是三重简并的能级. 而系统原子核的振动则产生了 t_2 与 e 声子. 系统的电子态 T 既可以单独与声子 t_2 相耦合, 也可以单独与声子 e 相耦合, 甚至可以与两种声子同时相耦合. 如果系统的电子态 T 只与声子 t_2 相耦合而与声子 e 不发生耦合, 就形成了 $T \otimes t_2$ 杨-泰勒系统(也称为电声

① 收稿日期: 2010-06-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50802118).

作者简介: 冯胜奇(1962-), 男, 湖北武穴人, 副教授, 主要从事分子与晶体的研究.

耦合系统); 反之当电子态 T 只与声子 e 相耦合而与声子 t_2 不发生耦合, 这就形成了 $T \otimes e$ 系统. 本文着重研究 C_4^{2+} 分子的 $T \otimes t_2$ 系统的杨-泰勒效应.

1 电声耦合哈密顿量与等价算符的矩阵表示

对于一个任意的杨-泰勒系统, 要严格地求解这种复杂的量子体系往往是非常困难的. 为了进行研究, 人们通常采用一些近似方法. 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、群论与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]

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

式中: 第一项是系统的振动动能, 第二项表示系统的电子态与振动态的线性相互作用, 第三项反映系统的电子态与振动态的非线性相互作用. (1)式中的 $[Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}]_{\Gamma_Y}$ 是声子耦合项^[13]:

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

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[14]所得到的系统声子间耦合的 CG 系数, 可求得 $T \otimes t_2$ 杨-泰勒系统的电声耦合哈密顿量 H 为

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

式中各项分别为:

$$H_{\text{vib}} = \frac{1}{2\mu_T} (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{1}{2} \mu_T \omega_T^2 (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) \quad (4)$$

$$H_{\text{linear}} = V_T (Q_1 L_1 + Q_2 L_2 + Q_3 L_3) \quad (5)$$

$$H_{\text{quad}} = V_{TT} (Q_2 Q_3 L_1 + Q_3 Q_1 L_2 + Q_1 Q_2 L_3) + V_{TE} [(Q_1^2 + Q_2^2 - 2Q_3^2) L_4 + \sqrt{3}(Q_2^2 - Q_1^2) L_5] \quad (6)$$

式中: Q_1, Q_2, Q_3 是原子核振动模式 t_2 的 3 个简正坐标; P_1, P_2, P_3 是对应的正则动量; μ_T 与 ω_T 表示 t_2 振动模式的等效质量与等效角频率; V_T, V_{TT}, V_{TE} 是系统的电声耦合系数. (5)、(6)式中的 $L_k (k=1 \sim 5)$ 为轨道等价算符. 根据配位场理论、Wigner-Eckart 定理和等价算符理论, 轨道等价算符 L_k 可以表示为^[15]:

$$L_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} (l_y l_z + l_z l_y) \quad L_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} (l_z l_x + l_x l_z) \quad L_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} (l_x l_y + l_y l_x) \quad (7)$$

$$L_4 = \frac{1}{2} (3l_z^2 - l^2) \quad L_5 = \frac{\sqrt{3}}{2} (l_x^2 - l_y^2) \quad (8)$$

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^+, c_3^+ , 其定义为^[15]:

$$c_1^+ |0\rangle = |x\rangle \quad c_2^+ |0\rangle = |y\rangle \quad c_3^+ |0\rangle = |z\rangle \quad (9)$$

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

$$c_1 |x\rangle = |0\rangle \quad c_2 |y\rangle = |0\rangle \quad c_3 |z\rangle = |0\rangle \quad (10)$$

选用原子单位 $\hbar = 1$, 利用轨道产生算符与湮灭算符可以得到:

$$L_1 = -\frac{\sqrt{3}}{2} (c_2^+ c_3 + c_3^+ c_2) \quad L_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} (c_3^+ c_1 + c_1^+ c_3) \quad L_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2} (c_1^+ c_2 + c_2^+ c_1) \quad (11)$$

$$L_4 = \frac{1}{2} (c_1^+ c_1 + c_2^+ c_2 - 2c_3^+ c_3) \quad L_5 = -\frac{\sqrt{3}}{2} (c_1^+ c_1 - c_2^+ c_2) \quad (12)$$

对应的矩阵表示为:

$$\mathbf{L}_1 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{L}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{L}_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

2 杨-泰勒效应分析

一个任意的杨-泰勒系统的波函数是其电子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 E 是其电子运动能量 E_e 与原子核振动能量 E_p 之和, 即 $E = E_e + E_p$. 在杨-泰勒效应的研究中, 人们关心的往往只是系统的基态, 而系统的基态对应着系统的电子运动能量与原子核振动能量均为最小值的状态. 由此可见, 系统的基态应该是没有声子激发的状态, 也就是说系统的基态可以表示为 $|X_{e_0}; 0\rangle$, 此处状态 $|X_{e_0}\rangle$ 对应着系统的电子运动能量 E_e 为最小值, 而 $X_p = 0$ 则意味着系统的声子数为 0 即系统没有声子激发. 系统的基态 $|X_{e_0}; 0\rangle$ 通常称为系统的“纯电子态”. 就具有 T_d 构型的 C_4^{2+} 分子而言, 其电子态 T 与声子 t_2 之间的耦合作用将导致系统发生杨-泰勒效应, 这就是 $T \otimes t_2$ 系统的杨-泰勒畸变. 在许多情况下, 系统的一些特性只需考虑电声耦合的线性作用项就能够得到合理的解释, 系统的能级分裂就是如此. 只考虑由电声耦合的线性作用项即只考虑由(3)式中的前两项所引起的杨-泰勒效应(通常称之为系统的一级杨-泰勒效应), 将一级杨-泰勒效应的系统的哈密顿量记为 H_{int} , 则有:

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2\mu_T} \sum_{k=1}^3 (P_k^2 + \mu_T^2 \omega_T^2 Q_k^2) + V_T (Q_1 L_1 + Q_2 L_2 + Q_3 L_3) \quad (14)$$

在杨-泰勒畸变之后, 系统的基态是没有声子激发的“纯电子态”. 而由(14)式所表示的系统哈密顿量通常是有声子激发的, 为了求得没有声子激发的系统基态, 需要将系统“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, 这一变换应当是么正变换.

2.1 基态与激发态及其能量

对 $T \otimes t_2$ 系统作一个如下的么正平移变换^[12,15]:

$$S = S(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \exp(i\alpha_1 P_1 + i\alpha_2 P_2 + i\alpha_3 P_3) \quad (15)$$

式中的 $\alpha_m (m = 1 \sim 3)$ 是待定的物理参量. 而 P_m 是与简正坐标 Q_m 相对应的正则动量, 满足对易关系式 $[Q_m, P_n] = i\delta_{mn} (m, n = 1 \sim 3)$, 这里选用的是原子单位 $\hbar = 1$; 由此可以证明, 经过么正平移变换之后, 系统的简正坐标 Q_m 变为

$$Q'_m = S^{-1} Q_m S = Q_m - \alpha_m \quad (16)$$

故么正平移变换相当于将简正坐标 Q_m 的原点沿其正方向平行移动一个 α_m 的距离. 这正是这一变换被称为么正“平移”变换的原因. 将么正平移变换(15)式应用到系统的哈密顿量 H_{int} 中, 可得

$$H'_{\text{int}} = S^{-1} H_{\text{int}} S = H'_1 + H'_2 \quad (17)$$

其中 H'_1 与 H'_2 分别为:

$$H'_1 = \frac{1}{2} \mu_T \omega_T^2 (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) - V_T (\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \alpha_3 L_3) \quad (18)$$

$$H'_2 = \frac{1}{2\mu_T} \sum_{m=1}^3 [P_m^2 + \mu_T^2 \omega_T^2 (Q_m^2 - 2\alpha_m Q_m)] + V_T (Q_1 L_1 + Q_2 L_2 + Q_3 L_3) \quad (19)$$

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 描述的则是有声子激发的系统哈密顿量. 如上所述, $T \otimes t_2$ 系统的基态完全由 H'_1 确定, 因为 H'_1 中含有 α_m 参量, 因此系统的基态对应着的 α_m 必定使得系统的能量 E 为最小值, 即满足条件:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_2} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_3} = 0 \quad (20)$$

由此求得的不同的 $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ 对应着系统的不同势阱. 利用(13)式可以得到 $T \otimes t_2$ 系统没有声子激发的哈密顿量 H'_1 的矩阵表示:

$$\mathbf{H}'_1 = \begin{pmatrix} E_k & V_T \alpha_3 & V_T \alpha_2 \\ V_T \alpha_3 & E_k & V_T \alpha_1 \\ V_T \alpha_2 & V_T \alpha_1 & E_k \end{pmatrix} \quad (21)$$

式中已将常数因子 $\sqrt{3}/2$ 并入到了电声耦合系数 V_T 中, 因此(21)式中的 V_T 应该称为等效电声耦合系数, 而 E_k 是(18)式中的第一项. 求解由(21)式所决定的久期方程就可以得到系统的能量 E , 再按照(20)式的要求, 经过稍微复杂的一些计算, 就可以求得系统的基态及其能量^[15](表 1). 利用(21)式还可以进一步求出系统的激发态及其能量. 表 1 中的 E_g 与 E_e 分别表示势阱中系统的基态与激发态能量.

表 1 各个势阱中系统的基态与激发态及其能量

| 势阱 | $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ | 基态 | 基态能量 | 激发态 | 激发态能量 |
|----|----------------------------------|--------------|--|------------------------------|---|
| 1 | $(\beta_T, \beta_T, -\beta_T)$ | $(1, 1, -1)$ | $E_g = -\frac{2V_T^2}{3\mu_T\omega_T^2}$ | $(1, 0, 1)$ $(0, 1, 1)$ | $E_e = \frac{4V_T^2}{3\mu_T\omega_T^2}$ |
| 2 | $(\beta_T, -\beta_T, \beta_T)$ | $(1, -1, 1)$ | | $(1, 0, -1)$ $(0, 1, 1)$ | |
| 3 | $(-\beta_T, \beta_T, \beta_T)$ | $(-1, 1, 1)$ | | $(1, 0, 1)$ $(0, 1, -1)$ | |
| 4 | $(-\beta_T, -\beta_T, -\beta_T)$ | $(1, 1, 1)$ | | $(1, 0, -1)$ $(0, 1, -1)$ | |

注:表中 $\beta_T = 2V_T/3\mu_T\omega_T^2$, (a, b, c) 是系统电子态 $a|x\rangle + b|y\rangle + c|z\rangle$ 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. 由表 1 可知, 系统的电声耦合作用使得系统的势能面上形成了 4 个具有一定对称性的势阱, 系统在这 4 个势阱中的基态与激发态的能量都是相同的, 这说明这 4 个势阱的对称性应该是相同的. 另一方面, 这 4 个势阱中的系统基态都是单重态, 而激发态都是二重简并态, 这表明无论系统处在哪一个势阱中, 系统初始的三重简并的能级 T 都会分裂为两条能级: 一条是单重的基态, 能量为 E_g ; 另一条是二重简并的激发态, 能量为 E_e . 因此能级的简并性被部分消除, 能级的分裂大小为 $\Delta E = E_e - E_g = 2V_T^2/\mu_T\omega_T^2$. 由此可见, 系统的电声耦合越强则系统的能级分裂就越大. 另外需要指出的是, 这里计算出来的能量是以系统畸变之前的能量作为参考点的, 因此它反映了畸变前后系统能量的变化. 表 1 中的系统基态能量 E_g 是负值, 这说明畸变后系统的基态能量比畸变前的基态能量降低了, 正是能量的这一降低使得系统通过杨-泰勒畸变达到了一个稳定的状态. 简而言之, 系统的电声耦合将导致在系统的势能面上形成 4 个对称性为 C_{3v} 的势阱, 同时系统的基态能量降低而且系统的能级发生分裂, 显然系统能级的分裂就意味着其对称性的降低. 这些现象都是杨-泰勒效应的典型表现.

2.2 杨-泰勒畸变方向及其基态能级分裂的群论分析

当系统的电子态与其声子发生耦合作用时, 系统就一定会发生杨-泰勒畸变. 系统能够发生杨-泰勒畸变的必要条件是^[16]

$$[\Gamma_e \otimes \Gamma_p] \supset \Gamma_p \quad (22)$$

式中: 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, $[\Gamma_e \otimes \Gamma_p]$ 表示电子态 Γ_e 的对称性直积. 但是, 由(22)式是无法确定系统的杨-泰勒畸变方向的. Jotham 与 Kettle^[17] 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定则: ①系统畸变之后的子群 G' 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不存在满足定则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. 利用上述两条定则和群论可以得知, $T \otimes t_2$ 系统的杨-泰勒畸变有 3 种可能的方向, 分别是 $T_d \rightarrow (C_{3v}, C_3)$, $T_d \rightarrow (C_2, C_s)$ 与 $T_d \rightarrow C_{2v}$. 后两种畸变方向意味着系统要经历两次畸变才能达到终态, 这不符合畸变定则②. 因此系统的畸变方向一定是 $T_d \rightarrow (C_{3v}, C_3)$. 由于畸变方向 $T_d \rightarrow (C_{3v}, C_3)$ 中的 C_{3v} 群是 T_d 群的正规子群, 因此 $T \otimes t_2$ 系统的畸变方向一定是 $T_d \rightarrow C_{3v}$. 也就是说 C_4^{2+} 分子在具有 T_d 对称性构型时, 其杨-泰勒畸变将导致 C_4^{2+} 分子从 T_d 对称性降低到 C_{3v} 对称性. 至于对称性破缺之后, C_4^{2+} 分子的电子态的对称性到底如何则需要作进一步的分析与探讨. 依据物理学原理和已有的研究^[12-13] 得知, C_4^{2+} 分子在畸变后的电子态是 T_d 群下的 T_1 态(或 T_2 态)到畸变后系统的终态群 C_{3v} 的对称性分解态:

$$T_1 \rightarrow A_2 + E \quad (23)$$

$$T_2 \rightarrow A_1 + E \quad (24)$$

(23) 式表明: 假如 C_4^{2+} 分子的初始基态是三重简并的 T_1 , 对称性破缺之后, 系统的能级 T_1 将分裂成两条, 其中一条非简并的能级 A_2 是系统畸变后的基态, 另一条二重简并的能级 E 是畸变后系统的激发态.

(24) 式则表明: 假如 C_4^{2+} 分子的初始基态是三重简并的 T_2 , 对称性破缺之后, 能级 T_2 也分裂成两条, 其中

非简并的能级 A_1 是畸变后系统的基态, 而二重简并的能级 E 是畸变后系统的激发态. 那么 C_4^{2+} 分子的初始基态究竟是 T_d 群下的 T_1 还是 T_2 ? 研究表明, 畸变后的 C_4^{2+} 分子的基态是 C_{3v} 群下的 A_1 态^[5]. 因此, 依据上述分析得知 C_4^{2+} 分子的初始基态应该是 T_d 群下的 T_2 态. 对照 2.1 中的结论可以得知, 利用群论所得到的结论与 2.1 中的结论完全一致, 只是 2.1 中的计算不仅给出了畸变后系统的基态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系统的畸变方向. 群论分析不仅方法简明而且物理图像清晰, 尽管它不能给出畸变后系统能级的大小, 但是它却能够给出系统能级分裂的具体结果以及系统的畸变方向. 这样, 杨-泰勒效应的理论计算(即杨-泰勒效应的动态分析)与群论分析(即杨-泰勒效应的静态分析)二者之间相互补充, 能够更加详细地描绘 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, 利用群论与对称性分析的方法探讨了 C_4^{2+} 分子的 $T \otimes t_2$ 系统的杨-泰勒效应. 不仅对这一系统的杨-泰勒效应进行了静态分析, 而且还对其动态过程进行了理论计算. 从这些分析与计算中可以得到如下的结论:

1) C_4^{2+} 分子的电子态 T 与其声子态 t_2 之间的耦合作用一定会导致 C_4^{2+} 分子发生杨-泰勒畸变, 畸变使得 C_4^{2+} 分子在其势能面上形成了 4 个对称性为 C_{3v} 的势阱.

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+} 分子的重简并的电子能级 T_2 都会发生分裂, 分裂后的能级为两条, 其中一条能级是系统的单重基态, 能量为 E_g , 另一条能级是二重简并的激发态, 能量为 E_e . 因此杨-泰勒畸变导致 C_4^{2+} 分子的能级发生分裂以及能级的简并性被部分消除, 同时系统的对称性会降低.

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_{3v} 对称性, 或者说 C_4^{2+} 分子的杨-泰勒畸变方向是 $T_d \rightarrow C_{3v}$. 此时系统从原来的立方晶系破缺到三角晶系.

4) 杨-泰勒畸变导致 C_4^{2+} 分子的基态能级比畸变前降低了 $|E_g| = 2V_T^2/3\mu_T\omega_T^2$. 正是能量的这一降低使得 C_4^{2+} 分子在畸变后形成了稳定的 C_{3v} 构型.

5) 由杨-泰勒畸变所导致的 C_4^{2+} 分子的能级分裂大小为 $\Delta E = E_e - E_g = 2V_T^2/\mu_T\omega_T^2$. 即系统能级的分裂大小正比于系统电声耦合系数 V_T 的平方. 因此系统的电声耦合越强则系统的能级分裂就越大.

6) 杨-泰勒畸变后的 C_4^{2+} 分子的电子基态是 C_{3v} 群下的 A_1 态. 这同时也表明了 C_4^{2+} 分子在畸变前的基态应该是 T_d 群下的 T_2 态.

参考文献:

- [1] JAHN H A, TELLER E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States(I-orbital degeneracy) [J]. Proc Roy Soc A, 1937, 161: 220-235.
- [2] 吴建斌, 王志成. Jahn-Teller 效应和 $LiNbO_3$ 的结构相变(III) [J]. 物理学报, 1991, 40(8): 1320-1328.
- [3] WU W B, HUANG D J, HUANG C M, et al. Orbital polarization and Jahn-Teller distortion of strained $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ thin films [J]. J Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 310: 813-815.
- [4] ZHENG G H, MA Y Q, ZHU X B, et al. Effects of Cr doping in electron-doped manganites $La_{0.9}Te_{0.1}MnO_3$ [J]. Solid State Communications, 2007, 142: 217-222.
- [5] 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.
- [6] 黄 辉, 李 权. Pu_4^{3+} 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.
- [7] 徐建华, 胡武洪. CH_3I 与 $O(^3P)$ 反应的理论研究 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2006, 31(2): 83-87.
- [8] 刘保峰, 王 强, 孟 威, 等. 酸度对胡敏酸与镉和锌离子络合反应的影响 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(4): 451-455.
- [9] 徐友辉. CH_3N 和 CH_2NH 分子结构与分子光谱 [J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2008, 31(4): 460-463.
- [10] QIU Qing-chun, 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.
- [11] 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: Condens Matter*, 1989, 1: 2605–2616.

[12] 邱庆春. $T_{1u} \otimes h_g$ 杨-泰勒系统: D_{3d} 势阱中的各向异性现象 [J]. *物理学报*, 2003, 52(04): 958–969.

[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(01): 0544–0551.

[14] 冯胜奇. T_d 群的 T_2 矩阵表示及 T_d 对称性系统 t_2-t_2 声子间耦合的 CG 系数计算 [J]. *西南大学学报: 自然科学版*, 2010, 35(06): 37–42.

[15] 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.

[16] 朗道 L D, 栗弗席茨 E M. 量子力学(下册) [M]. 严肃, 译. 北京: 高等教育出版社, 1981: 128–134.

[17] PEARSON R G. *Symmetry Rules for Chemical Reactions; Orbital Topology and Elementary Process* [M]. New York: Wiley, 1976: 78–85.

An Analysis of the Jahn-Teller Effect of the $T \otimes t_2$ System for C_4^{2+} Molecules with T_d Symmetry Configuration

FENG Sheng-qi

Department of Physics and Electronic Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou Guangdong 521041, China

Abstract: According to the theory of the Jahn-Teller effect, the Jahn-Teller effect of the $T \otimes t_2$ system for C_4^{2+} molecules with T_d symmetry configuration is studied in this paper using the methods of group theory and symmetry analyses. The ground states and the excited states and their energy of the system in all minima are obtained using unitary shift transformation, it is found that there are four minima on the potential energy surface of the system because of the vibronic coupling. No matter which minimum the system is in, the ground energy level of the system is split into two energy levels after the Jahn-Teller distortion and the electronic degeneracy of the system is partly lifted. The distortion direction and the energy level splitting of the system are further studied using group theory, it is found that the distortion direction for C_4^{2+} molecules should be $T_d \rightarrow C_{3v}$, and the fission pattern of the electronic state T_2 is $T_2 \rightarrow A_1 + E$. The greater the vibronic coupling of the system is, the greater the energy level fission after the distortion is.

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

责任编辑 潘春燕