

# $T_{1u} \otimes h_g$ 杨-泰乐系统 : $D_{5d}$ 势阱中的各向异性现象

邱庆春

(汕头大学医学院物理与信息学系, 汕头 515031)  
(2002 年 4 月 11 日收到, 2002 年 9 月 18 日收到修改稿)

杨-泰乐(Jahn-Teller 缩写为 JT)系统在其最低的绝热势能面上常常典型地含有一系列相互等同的势阱. 在  $C_{60}$  分子中, 若一个电子占据该分子的三重简并的能量最低电子态, 这一具有  $T_{1u}$  对称性的电子态将会与具有  $h_g$  对称性的五重简并振动态发生相互作用, 形成所谓的  $T_{1u} \otimes h_g$  JT 系统. 当考虑电声的非线性相互作用时, 该系统的势能面上将出现  $D_{5d}$  对称性的势阱并伴随  $D_{3d}$  对称性的势垒, 反之亦然. 本文在么正平移变换的基础上, 引入了标度变换, 研究了该 JT 系统中  $D_{5d}$  势阱中的各向异性现象. 在电子空间中, 非线性项的引入使得阱中的能级分裂, 通过计算, 得到了阱中各能级的对称性及其相应的能量表达式. 在电声耦合强度有限的情况下, 利用么正平移和标度变换, 对阱中的能级分裂、声子的重叠积分以及能级的反演分裂都进行了计算. 其结果不仅展示了各向异性效应对系统中以上各物理量的影响, 且对  $C_{60}$  分子的阴离子态  $C_{60}^-$  及其相关物质的进一步研究都有着重要的意义.

关键词:  $C_{60}$ , 杨-泰乐效应, 各向异性, 电声耦合, 标度变换

PACC: 7120T, 7170E, 3130

## 1. 引 言

$C_{60}$  分子<sup>[1]</sup>及其固态<sup>[2]</sup>的发现以及  $C_{60}$  分子对超导的作用研究<sup>[3]</sup>开创了物理学和化学的理论和实验科学工作者在这一研究领域的新纪元. 其他  $C_{60}$  家族, 比如  $C_{120}$  和  $C_{240}$ <sup>[4,5]</sup>, 以及碳纳米管<sup>[6]</sup>的发现更增加了这一研究领域的色彩. 有关  $C_{60}$  分子的理论研究, 特别是电声相互作用, 即杨-泰乐(Jahn-Teller 缩写为 JT)效应的研究<sup>[7-14]</sup>更吸引了众多理论物理家和化学家的兴趣.  $C_{60}$  分子具有二十面体反演群  $I_h$  的对称性, 该群不仅是最高对称性的点群, 而且它的不可约表示有着多维特征, 从而使得该分子及其物质的电声耦合研究处于更复杂的数学运算之中. 有关这方面的探索是从 Ceulemans<sup>[15]</sup>开始的, 随后虽有多数学者作了进一步研究, 比如文献[16—20], 但都没有给出态及其能量的具体表达式. Dunn 和 Bates<sup>[21]</sup>用解析方法, 对  $T_{1u} \otimes h_g$  JT 系统进行了深入的研究. 他们在线性耦合研究的基础上加入了振动的二阶耦合非线性项, 在势能面上发现了  $D_{5d}$  或者  $D_{3d}$  对称性势阱的存在, 从而证实了文献[16]用 Epikemal 原理所预言的结果, 同时还得到了电声耦

合态及其能量的解析表达式, 计算了系统各向同性时能级的反演分裂.

本文在文献[21]的基础上, 计算了  $D_{5d}$  势阱中的激发态能量, 导出了各能级所应具有的对称性, 同时又把标度变换与平移变换相结合, 引入到  $T_{1u} \otimes h_g$  JT 系统之中, 研究了系统的各向异性效应. 研究结果表明, 除电子态的对称性表示  $T_{1u}$  在  $D_{5d}$  群下分裂为  $A_{2u}$  和  $E_{1u}$ 、造成势阱中的能级分裂外, 阱中的各向同性的、对称性为  $h_g$  的五重简并的圆频率  $\omega_H$  在有限耦合强度下也按对称性分解为  $\omega_{a1}$ ,  $\omega_{e1}$  和  $\omega_{e2}$ . 势阱中的能级分裂及频率的分解将导致势阱形状的变化, 从而对势阱中的能量、势阱间的重叠积分因子及能级反演分裂造成影响. 这一现象也同样会对这一系统的 Ham 约化因子<sup>[22]</sup>和激发态的能量<sup>[13]</sup>造成一定的影响. 本文还把所得的结果与用 Öpik-Pryce 方法得到的结果<sup>[9]</sup>进行了比较, 发现标度变换方法远优于 Öpik-Pryce 方法, 利用后者得到的结果仅适用于强耦合的极限情况, 且其能级的反演分裂在弱耦合区是发散的. 而本文引入标度变换后求得的结果, 不仅在强耦合情况下与文献[9]一致, 在弱耦合情况下与各向同性的结果<sup>[21]</sup>亦相同, 从而解决了 Öpik-Pryce 方法在处理能级反演分裂时所遇到的发散困难.

## 2. 系统的哈密顿量

### 2.1. 电声耦合系统哈密顿量的一般表述

对电声耦合系统而言, 不论电子态是与分子中原子振动态的相互作用还是与晶格振动态的耦合, 其电子态和原子振动态都应是简并的. 对孤立的多原子系统而言, 在绝热近似下, 系统的空间应是均匀和各向同性的, 系统的平移坐标和转动坐标也是可以分离的<sup>[23]</sup>. 然而, 当系统处于较强电声相互作用状态时, 平移和转动对系统能级的影响往往可以忽略, 系统的能量将主要由电子的动能、原子的振动动能、电子与电子之间、原子与原子之间以及电子与原子之间的相互作用能构成. 但当系统的电子态是简并或准简并时, 绝热近似和 Born-Openheimer 近似都不再适用于描述系统势阱附近简并态的行为特征. 因此, 对解决复杂体系的问题, 应借助于系统的对称性和群论的方法来简化运算. 一般而言, 简并的电子态有一定的对称性, 原子的振动模式也有一定的对称性, 这些具有对称性的电子态与声子态并非都能发生相互作用. 发生相互作用的双方必须满足一定的对称性关系. 比如, 如果原子的振动态具有  $\Gamma$  对称性, 该系统中具有  $\Gamma'$  对称性的电子态能与该振动模式发生相互作用的必要条件为:

$$\Gamma' \otimes \Gamma' \supset \Gamma,$$

考虑到二阶振动耦合的贡献, 系统的总哈密顿量可写为<sup>[24]</sup>

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(r, Q) \cong & \mathcal{H}(r, Q_0) + \sum_{\Gamma_\gamma} V_{\Gamma_\gamma}(r) Q_{\Gamma_\gamma} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\Gamma_\gamma} \sum_{\Gamma_1 \Gamma_2} \{W(\Gamma_1 \times \Gamma_2)\}_{\Gamma_\gamma} \\ & \times \{Q_{\Gamma_1} \times Q_{\Gamma_2}\}_{\Gamma_\gamma} + \pi(Q), \quad (2) \end{aligned}$$

式中  $\mathcal{H}(r, Q_0) = \mathcal{H}(r) + \mathcal{K}(r, Q_0)$  为电子的哈密顿量,  $Q_0$  为原子振动的平衡位置,  $V_{\Gamma_\gamma}(r)$  和  $\{W(\Gamma_1 \times \Gamma_2)\}_{\Gamma_\gamma}$  为具有  $\Gamma_\gamma$  对称性的电子算符,  $Q_{\Gamma_\gamma}$  为具有  $\Gamma_\gamma$  对称性的原子或者晶格的振动模式,  $\{Q_{\Gamma_1} \times Q_{\Gamma_2}\}_{\Gamma_\gamma}$  为具有  $\Gamma_\gamma$  对称性的二阶耦合振动模式,  $\pi(Q)$  为原子的振动动能. 利用 Wigner-Eckart 定理、算符的等价与同构原理, 其所有电子算符均可用轨道算符  $\hat{L}_{\Gamma_\gamma}(r)$  等价, 系统的哈密顿量也可用有效的哈密顿量表示为

$$\mathcal{H}(r, Q) = \mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{\text{linear}} + \mathcal{H}_{\text{quad}}, \quad (3)$$

式中

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = \sum_{\Gamma_\gamma} \left[ \frac{P_{\Gamma_\gamma}^2}{2\mu_{\Gamma_\gamma}} + \frac{1}{2} \mu_{\Gamma_\gamma} \omega_{\Gamma_\gamma}^2 Q_{\Gamma_\gamma}^2 \right] \hat{L}_{A_1}, \quad (4)$$

$$\mathcal{H}_{\text{linear}} = \sum_{\Gamma_\gamma} V_{\Gamma_\gamma} Q_{\Gamma_\gamma} \hat{L}_{\Gamma_\gamma}, \quad (5)$$

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma_1 \Gamma_2} \sum_{\Gamma \neq A} \sum_{\gamma} W_{\Gamma}(\Gamma_1 \times \Gamma_2) \{Q_{\Gamma_1} \times Q_{\Gamma_2}\}_{\Gamma_\gamma} \hat{L}_{\Gamma_\gamma}, \quad (6)$$

$\mathcal{H}_{\text{vib}}$  为描述振动的哈密顿量;  $\mathcal{H}_{\text{linear}}$  为电声耦合的线性项, 表示电子与振动态的线性相互作用;  $\mathcal{H}_{\text{quad}}$  为二次作用项对哈密顿量的贡献;  $\mu_{\Gamma_\gamma}$  为  $Q_{\Gamma_\gamma}$  振动模式振子的有效质量;  $\omega_{\Gamma_\gamma}$  为振动的固有圆频率;  $P_{\Gamma_\gamma}$  为与  $Q_{\Gamma_\gamma}$  对应的共轭动量;  $V_{\Gamma_\gamma}$  为电声耦合的线性常量;  $W_{\Gamma}(\Gamma_1 \times \Gamma_2)$  为电声耦合的二次项常量;  $\hat{L}$  算符可根据 Wigner-Eckart 定理和与其对称性相应的 Clebsh-Gordan(缩写为 CG)系数求出<sup>[24]</sup>; 振动模式的耦合  $\{Q_{\Gamma_1} \times Q_{\Gamma_2}\}_{\Gamma_\gamma}$  可由下式展开:

$$\{Q_{\Gamma_1 \gamma_1} \times Q_{\Gamma_2 \gamma_2}\}_{\Gamma_\gamma} = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} Q_{\Gamma_1 \gamma_1} Q_{\Gamma_2 \gamma_2} \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma_\gamma \rangle. \quad (7)$$

由此, 对任何给定的 JT 系统, 如果已知各对称性间的耦合常量, 即 CG 系数, 系统的哈密顿量算符的具体表达式就不难写出.

### 2.2. 哈密顿量的么正平移变换

研究发现, 对强电声耦合系统而言, 特别是当考虑到振动二次项的贡献后, 势能面将被弯曲成一些具有确切对称性的势阱, 且这些势阱随着电声耦合常量的增加而加深. 从原理上讲, 当温度很低时, 这些系统可看作被冻结在某一对称性的势阱之中<sup>[25]</sup>, 系统的运动应是在这些势阱的附近进行的. 而这一设想可通过一个么正平移变换来实现. 此变换不仅把原子的振动坐标平移, 而且可把复杂的电声相互作用哈密顿量分离成两个部分: 一部分, 记为  $\tilde{\mathcal{H}}_1$ , 它只含有电子算符, 电声耦合常量和平移参量, 不含振动坐标及其共轭动量, 从而也不含声子. 系统在此状态下, 无声子激发, 称之为系统的基态; 另一部分, 用  $\tilde{\mathcal{H}}_2$  表示, 其中各项或者含有振动坐标或者含有其共轭动量, 故可描述有声子激发时系统的状态. 由此可见, 如果我们只想研究系统无声子激发时的状态, 求解  $\tilde{\mathcal{H}}_1$  即可得到系统的所有信息, 这就给基态

问题的求解带来了极大的方便. 此么正平移变换算符的一般形式可表示为

$$U_d = \exp\left\{i \sum_j \alpha_j P_j\right\}, \quad (8)$$

式中  $\alpha_j$  为一待定参量, 它的适当选定能够使系统固定在势阱之中;  $P_j$  是与  $Q_j$  相对应的共轭动量, 它们之间满足坐标和动量的对易关系  $[Q_j, P_k] = i\hbar \delta_{jk}$ . 不难证明

$$[Q_j, U_d] = i\hbar \frac{\partial U_d}{\partial P_j}, \quad (9)$$

从而可得么正平移变换后的振动坐标为

$$\tilde{Q}_j = U_d^\dagger Q_j U_d = Q_j - \alpha_j \hbar, \quad (10)$$

此变换相当于把振动坐标  $Q_j$  的原点平移了  $\alpha_j \hbar$ . 将此变换应用于系统的总哈密顿量, 经过整理运算可得到

$$\tilde{\mathcal{H}} = U_d^\dagger \mathcal{H}(r, Q) U_d = \tilde{\mathcal{H}}_1 + \tilde{\mathcal{H}}_2, \quad (11)$$

式中

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_1 = & -\hbar \sum_{\Gamma_\gamma} V_{\Gamma} \alpha_{\Gamma_\gamma} \hat{L}_{\Gamma_\gamma} + \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\Gamma_\gamma} \mu_{\Gamma} \omega_{\Gamma}^2 \alpha_{\Gamma_\gamma}^2 \hat{L}_{A_1} \\ & + \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\Gamma_\gamma} \sum_{\Gamma_1 \Gamma_2} W_{\Gamma}(\Gamma_1 \times \Gamma_2) \\ & \times \{\alpha_{\Gamma_1} \otimes \alpha_{\Gamma_2}\}_{\Gamma_\gamma} \hat{L}_{\Gamma_\gamma}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_2 = & \mathcal{H}(r, Q) - \hbar \sum_{\Gamma_\gamma} \mu_{\Gamma} \omega_{\Gamma}^2 \alpha_{\Gamma_\gamma} Q_{\Gamma_\gamma} \hat{L}_{A_1} \\ & - \frac{1}{2} \hbar \sum_{\Gamma_\gamma} \sum_{\Gamma_1 \Gamma_2} W_{\Gamma}(\Gamma_1 \times \Gamma_2) \\ & \times [\{\alpha_{\Gamma_1} \otimes \alpha_{\Gamma_2}\}_{\Gamma_\gamma} \\ & + \{\alpha_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}\}_{\Gamma_\gamma} \hat{L}_{\Gamma_\gamma}. \end{aligned} \quad (13)$$

在强相互作用极限下, 系统的基态仅由  $\tilde{\mathcal{H}}_1$  确定, 基态能量的求解可利用纯电子态对  $\tilde{\mathcal{H}}_1$  对角化; 与势阱相对应的  $\alpha_j$  的值可通过对能量求极小值来确定. 一般而言, 不同的势阱对应不同的  $\alpha_j$ , 因此, 与第  $k$  个势阱相对应的  $\alpha_j$  记作  $\alpha_j^{(k)}$ , 与此势阱相应的么正平移变换算符写为  $U_d^{(k)}$ .

电声相互作用系统的第  $k$  个势阱中的波函数一般记为  $|X_0^{(k)}\rangle$ ;  $X_p$  其中  $|X_0^{(k)}\rangle$  表示电子的轨道算符的波函数,  $|X_p\rangle$  表示声子的激发. 当对系统的基态进行研究时, 无声子激发, 基态可写为  $|X_0^{(k)}\rangle$ . 值得注意的是,  $|X_0^{(k)}\rangle$  是与变换后的哈密顿量对应的波函数, 故应是变换后表象中的波函数. 没经过变换的表象空间中的波函数可通过同一么正算符的变换来完成, 即

$$|X_0^{(k)}\rangle = U_d^{(k)} |X_0^{(k)}\rangle. \quad (14)$$

不难看出, 未变换空间中的波函数含有声子的产生与湮没算符, 所以么正平移变换反映了变换前空间中电声相互作用的固有特性.

### 2.3. $T_{1u} \otimes h_g$ 杨-泰乐系统中的哈密顿量

在  $T_{1u} \otimes h_g$  电声耦合系统中, 电子态是三重简并的, 具有  $T_{1u}$  对称性, 而声子态是五重简并的, 具有  $h_g$  对称性. 当不考虑系统的反演操作时, 它们(此时分别表示为  $T_1$  和  $h$ ) 都是 20 面体群  $I$  的不可约表示, 反之, 它们( $T_{1u}$  和  $h_g$ ) 则是 20 面体反演群  $I_h$  的不可约表示. 下标  $u$  和  $g$  分别表示该不可约表示的奇偶性. 根据前面的讨论可知, 欲写出系统的哈密顿量, 则必须先求出系统的轨道算符(实际上是轨道算符的同构算符). 按对称性的要求, 这些待求的轨道算符必须与声子态具有相同的对称性, 否则, 它们将不能发生相互作用. 由于  $I_h$  的不可约表示  $T_{1u}$  与其自身的直积含有  $h_g$  不可约表示, 在  $T_{1u}$  电子态基矢  $(x, y, z)$  下, 具有  $h_g$  对称性的轨道算符亦不难求出<sup>[24]</sup>, 各分量的矩阵表达式求得如下:

$$\begin{aligned} \hat{L}_{H_\theta} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{5}} \begin{pmatrix} \phi^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & -\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \hat{L}_{H_\epsilon} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{5}} \begin{pmatrix} \phi^2 & 0 & 0 \\ 0 & -\phi^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{5} \end{pmatrix}, \\ \hat{L}_{H_4} &= \sqrt{\frac{3}{10}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{L}_{H_5} &= \sqrt{\frac{3}{10}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{L}_{H_6} &= \sqrt{\frac{3}{10}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (15)$$

式中  $\phi = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$  为黄金常数. 当考虑振动模式  $Q_H$  耦合的二次项贡献时, 出现了重复不可约表示, 即  $H \otimes H \ni 2H$ . 因此, 对二阶项而言, 将有两个相互作用常量,  $W_{1H}(H \times H)$  和  $W_{2H}(H \times H)$ , 简记为  $W_{1H}$  和  $W_{2H}$ . 这样, 如果仍以方程(3)的形式写出  $T_{1u} \otimes h_g$  电声耦合系统的哈密顿量, 记为

$$\mathcal{H}_{T_{1u} \times h} = \mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{\text{linear}} + \mathcal{H}_{\text{quad}}, \quad (16)$$

则方程中各项分别由下列方程给出:

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_j \left( \frac{P_{Hj}^2}{\mu_H} + \mu_H \omega_H^2 Q_{Hj}^2 \right) \hat{L}_{A_j}, \quad (17)$$

$$\mathcal{H}_{\text{linear}} = V_H \sum_j Q_{Hj} \hat{L}_{Hj}, \quad (18)$$

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = \sum_j (W_{1H} A_{Hj} + W_{2H} B_{Hj}) \hat{L}_{Hj}, \quad (19)$$

式中求和指标  $j$  应遍及  $h_g$  所有的振动模式 ( $\theta, \epsilon, A, 5, 6$ ),  $V_H$  为线性电声耦合常量, 轨道算符  $\hat{L}_{Hj}$  ( $j = \theta, \epsilon, A, 5, 6$ ) 由方程 (15) 给出,  $\hat{L}_{A_j}$  为  $3 \times 3$  单位矩阵, 与振动模式相关的  $A_{Hj}$  和  $B_{Hj}$  ( $j = \theta, \epsilon, A, 5, 6$ ) 可根据 Fowler 和 Ceulemans 给出的 CG 系数表<sup>[26]</sup> 求出如下:

$$\begin{aligned} A_{H\theta} &= \sqrt{\frac{1}{2}} Q_\theta Q_\epsilon + \sqrt{\frac{3}{8}} (Q_4^2 - Q_5^2), \\ A_{H4} &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\sqrt{3} Q_\theta + Q_\epsilon) Q_4, \\ A_{H\epsilon} &= \sqrt{\frac{1}{8}} (Q_\theta^2 - Q_\epsilon^2 + Q_4^2 + Q_5^2 - 2Q_6^2), \\ A_{H5} &= \sqrt{\frac{1}{2}} (-\sqrt{3} Q_\theta + Q_\epsilon) Q_5, \\ A_{H6} &= -\sqrt{2} Q_\epsilon Q_6; \\ A_{H\theta} &= \sqrt{\frac{3}{8}} (Q_\theta^2 - Q_\epsilon^2) - \sqrt{\frac{1}{24}} (Q_4^2 + Q_5^2 - 2Q_6^2), \\ B_{H\epsilon} &= -\sqrt{\frac{3}{2}} Q_\theta Q_\epsilon + \sqrt{\frac{1}{8}} (Q_4^2 - Q_5^2), \\ B_{H4} &= -\sqrt{\frac{1}{6}} [(Q_\theta - \sqrt{3} Q_\epsilon) Q_4 + 2\sqrt{2} Q_5 Q_6], \\ B_{H5} &= -\sqrt{\frac{1}{6}} [(Q_\theta + \sqrt{3} Q_\epsilon) Q_5 + 2\sqrt{2} Q_4 Q_6], \\ B_{H6} &= \sqrt{\frac{2}{3}} (Q_\theta Q_6 - \sqrt{2} Q_4 Q_5). \end{aligned} \quad (20)$$

为了方便起见, 上式中把  $Q_{Hj}$  写成了  $Q_j$ . 不难验证, 按此方式求得的哈密顿量与文献 [21] 使用的哈密顿量一致.

### 3. $D_{5d}$ 势阱中的能级分布

线性的  $T_{1u} \otimes h_g$  JT 系统的势能面上只有势槽的存在, 而在考虑二阶项的贡献后, 该势能面上将出现  $D_{5d}$  对称性的势阱,  $D_{3d}$  对称性的势垒; 反之亦然. 这一现象的出现, 是因为  $D_{3d}$  和  $D_{5d}$  都是 20 面体反演群  $I_h$  的子群. 为了求出在无声子激发时系统的能

量, 可以利用 2.2 节中介绍的么正平移变换方法, 对系统进行求解. 为方便起见, 系统的参量应作如下代换:

$$a_{Hj} = \frac{\mu_H \hbar \omega_H^2}{V_H} \alpha_j,$$

$$E' = \frac{\mu_H \omega_H^2}{V_H^2} E_i,$$

$$W'_{iH} = \frac{W_{iH}}{\mu_H \omega_H^2},$$

$$K_H = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_H \omega_H}} V_H,$$

$$K_{iH} = \frac{W_{iH} \hbar}{2\mu_H \omega_H} = \frac{1}{2} \hbar \omega_H W'_{iH}. \quad (21)$$

式中  $i = 1, 2, j = \theta, \epsilon, 4, 5, 6$ ,  $E'$  为下面薛定谔方程的本正值,

$$\tilde{\mathcal{H}}_1 | \psi \rangle = E' | \psi \rangle. \quad (22)$$

由于表达式的冗长, 这里不便给出  $\tilde{\mathcal{H}}_1$  的矩阵表示. 实际上, 能量  $E'$  是一个以电声相互作用常量为变量的势能面, 此面上拥有多个对称性的势阱、势垒和鞍点. 从原理上分析, 这些势阱可通过求解能量极小值的步骤而得到, 但在技术上却遇到了求解非线性方程组的困难. 考虑到系统的对称性, 势阱中与基态能量相关的量  $E'$  可由下式给出<sup>[21]</sup>:

$$E' = -\frac{1}{5 - 4\sqrt{2} W'_{1H}} = -\frac{1}{\sqrt{6}} \beta, \quad (23)$$

式中  $\beta = \frac{\sqrt{6}}{5 - 4\sqrt{2} W'_{1H}}$ . 系统中具有  $D_{5d}$  对称性的六个势阱中的电子态表达式及其对应的五维声子空间的位置都可在文献 [21] 中查到. 但当系统受到微扰后, 系统的各向同性将被破坏, 而计算系统的各向异性效应仅有系统的电子基态是不够的. 所以, 必须求出与此基态能量相应的势阱中的激发态及其能量.

在计算  $D_{5d}$  势阱中的激发态及其能量之前, 我们应当先从对称性上判断可能得出的结果. 由于此系统的电子态具有  $T_{1u}$  对称性, 在考虑各向异性时, 其不可约表示的分解应为  $T_{1u} = A_{2u} + E_{1u}$ , 因此对  $\tilde{\mathcal{H}}_1$  进行适当的变换应可得到分块对角的矩阵, 由此也可推断出必有一个能量是二重简并的, 与  $E_{1u}$  相对应, 而且其中的非简并者必须与文献 [21] 的基态能量是一致的. 这样, 本文的结果不仅可以展示激发态的能量及波函数, 而且也可以给文献 [21] 的基态能量赋予对称性的含义. 经过复杂的运算, 其结果由表 1 给出.

表 1 势阱中的能量及电子态

阱标号	能量	对称性	电子态	简并度
A	$E_{A_{2u}}$	$A_{2u}$	$(0, \phi N, N)$	1
	$E_{E_{1u}}$	$E_{1u}$	$(1, 0, 0), (0, N, -\phi N)$	2
B	$E_{A_{2u}}$	$A_{2u}$	$(0, -\phi N, N)$	1
	$E_{E_{1u}}$	$E_{1u}$	$(1, 0, 0), (0, N, \phi N)$	2
C	$E_{A_{2u}}$	$A_{2u}$	$(N, 0, \phi N)$	1
	$E_{E_{1u}}$	$E_{1u}$	$(0, 1, 0), (-\phi N, 0, N)$	2
D	$E_{A_{2u}}$	$A_{2u}$	$(N, 0, -\phi N)$	1
	$E_{E_{1u}}$	$E_{1u}$	$(0, 1, 0), (\phi N, 0, N)$	2
E	$E_{A_{2u}}$	$A_{2u}$	$(\phi N, N, 0)$	1
	$E_{E_{1u}}$	$E_{1u}$	$(0, 0, 1), (N, -\phi N, 0)$	2
F	$E_{A_{2u}}$	$A_{2u}$	$(-\phi N, N, 0)$	1
	$E_{E_{1u}}$	$E_{1u}$	$(0, 0, 1), (N, \phi N, 0)$	2

表 1 中的电子态表示用到了黄金常数  $\phi$  和归一化因子  $N = 1/\sqrt{2 + \phi}$ , 表 1 中的能量表达式  $E_{A_{2u}}$  和  $E_{E_{1u}}$  由下式给出:

$$E_{A_{2u}} = -\sqrt{\frac{2}{3}}\beta \frac{K_H^2}{\hbar\omega_H} + \frac{5}{2}\hbar\omega_H, \quad (24)$$

$$E_{E_{1u}} = \frac{1}{2}\left(5\beta + \sqrt{\frac{2}{3}}\right)\beta \frac{K_H^2}{\hbar\omega_H} + \frac{5}{2}\hbar\omega_H. \quad (25)$$

显然, 上式中都含有振动能的贡献, 其大小为

$$E_{\text{vib}} = \frac{5}{3}\beta^2 \frac{K_H^2}{\hbar\omega} + \frac{5}{2}\hbar\omega_H. \quad (26)$$

此项的贡献对势阱的两个能级之差并无影响. 激发态和基态的能级间隔与相互作用常量的关系为

$$\Delta E = E_{E_{1u}} - E_{A_{2u}} = \left(\frac{5}{2}\beta + \sqrt{\frac{3}{2}}\right)\beta \frac{K_H^2}{\hbar\omega_H}. \quad (27)$$

不难看出, 当  $W'_{1H} \approx 10^{-2} K_H$  时, 该能级间隔约随线性耦合常量  $K_H$  平方的增加而增大. 当电声相互作用极其微弱, 阱中的能级应处于简并状态. 一般而言, 当  $K_H$  趋于零时, 系统的二阶耦合常量也应为零, 因此也无势阱存在. 整个系统只有一个与  $T_{1u}$  相对应的简并能级, 处于各向同性状态.

上面结果的正确性还可从别的方面证实, 因为系统的基态能量可用其他的方法直接求得. 在未变

换的表象中, 系统的基态能量应为  $E_0 = X_0^{(k)}$ ;  $0 | \mathcal{H}_{T_1 \times h} | X_0^{(k)} \rangle$ . 代入相应的表达式, 经过冗长的计算, 可得到

$$E_0 = \frac{5}{2}\hbar\omega_H + E_t, \quad (28)$$

式中  $E_t$  由方程 (21) 给出, 而表 1 中的基态能量为

$$E_{A_{2u}} = -\sqrt{\frac{2}{3}}\beta \frac{K_H^2}{\hbar\omega_H} + \frac{5}{2}\hbar\omega_H = \frac{5}{2}\hbar\omega_H + E_t = E_0. \quad (29)$$

其结果完全一致, 经过化简运算, 发现文献 [21] 得出的基态能量<sup>1)</sup>与方程 (29) 完全相同, 从而说明文献 [21] 求得的基态的对称性必定为  $A_{2u}$ .

## 4. 哈密顿量的二次量子化及其么正变换

### 4.1. 系统哈密顿量的二次量子化

在前面的讨论中, 哈密顿量是以电子算符  $\hat{L}_{Hj}$ 、原子核的位移坐标  $Q_{Hj}$  及其共轭动量  $P_{Hj}$  来表示的, 而  $Q_{Hj}$  和  $P_{Hj}$  的二次量子化形式包含了声子的产生和湮没算符. 利用这些算符处理有声子激发的多原子体系, 可带来很大方便. 另一方面, 系统的电子轨道算符亦可写成二次量子化的形式, 这里不打算给出, 仍保留其矩阵形式.  $Q_{Hj}$  和  $P_{Hj}$  的二次量子化的一般形式为

$$Q_j = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_H\omega_H}}(b_j + b_j^+),$$

$$P_j = i\sqrt{\frac{\hbar\mu_H\omega_H}{2}}(b_j - b_j^+), \quad (30)$$

式中  $b_j$  和  $b_j^+$  分别为声子的湮没和产生算符,  $\mu_H$  和  $\omega_H$  分别为  $h_g$  振动模式的有效质量和角频率. 将上面的表达式以及它们的对易关系代入方程 (16), 经过化简整理可得到

$$\mathcal{H} = \hbar\omega_H \sum_j \left( b_j^+ b_j + \frac{1}{2} \right) \hat{L}_{A_1} + K_H \sum_j (b_j^+ + b_j) \hat{L}_{Hj}$$

$$+ \sum_j \sum_{mp} (K_{1H} a_{mp}^j + K_{2H} b_{mp}^j)$$

$$\times (b_m^+ + b_m) \chi (b_p^+ + b_p) \hat{L}_{Hj}, \quad (31)$$

<sup>1)</sup> 文献 [21] 中的基态能量表达式应为

$$E_0 = \frac{5}{2}\hbar\omega_H + \frac{K_H^2}{\hbar\omega_H}\beta \left( -2\sqrt{\frac{2}{3}} + \frac{5}{3}\beta \right) - \frac{8\sqrt{2}}{3}K_{1H}\beta^2 \left( \frac{K_H}{\hbar\omega} \right)^2.$$

原文中有一打印错误, 上式等号右端最后一项最后一个平方因子漏打了. 此外, 文献 [21] 中的  $\omega$  与本文的  $\omega_H$  对应,  $K_1$  与  $K_H$  对应,  $K_2$  与  $K_{1H}$  对应.

式中  $j, m, p$  为求和指标, 取  $h_g$  振动模式的 5 个分量  $a_{mp}^j$  和  $b_{mp}^j$  都是常量, 可由方程 (19) 及上式等号右端第三项比较求得. 为了方便起见, 等式左边总哈密顿量的下标  $T_{1u} \otimes h$  已被略去. 方程 (31) 即为二次量子化的哈密顿量, 它在求解系统有声子激发的能量时非常有用.

#### 4.2. 系统哈密顿量的么正变换

利用声子的产生和湮没算符, 与第  $k$  个势阱相应的么正平移变换算符可写为

$$U_d^{(k)} = \exp\left(\sum_j C_{Hj}^{(k)} (b_j - b_j^+)\right), \quad (32)$$

式中  $C_{Hj}^{(k)} = \frac{K_H a_{Hj}^{(k)}}{\hbar \omega}$ . 由于平移变换的引入, 使得系统的基态, 比如  $|A' \rangle$ , 已包含有电声耦合的信息, 这是因为基态中含有声子的产生和湮没算符. 但此变换仅限于各向同性的系统. 在研究系统的各向异性效应时, 我们也希望能通过某一么正变换把这一效应体现出来. 研究发现, 对体系引入一么正标度变换, 可使系统表现出其各向异性的特征. 这一标度变换的一般形式可写为<sup>[27]</sup>

$$\begin{aligned} U_s^{(k)} &= \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \sum_{ij} A_{ij}^{(k)} (Q_{Hj} P_{Hj} + P_{Hj} Q_{Hj})\right\} \\ &= \exp\left(\sum_{ij} \Lambda_{ij}^{(k)} (b_i b_j - b_i^+ b_j^+)\right). \end{aligned} \quad (33)$$

当  $Q_{Hj}$  和  $P_{Hj}$  取方程 (30) 的表达式时, 上式中的待定参数  $\Lambda_{ij} = A_{ij}$ , 如果将 (30) 中的  $\omega_H$  写成  $\omega_{Hj}$ , 即不同

的振动分量有不同的角频率, 则  $\Lambda_{ij} = A_{ij} \sqrt{\omega_{Hj} / \omega_H}$ . 可以证明,  $\Lambda$  和  $A$  具有相同的本征值, 因此,  $\Lambda_{ij}$  和  $A_{ij}$  应具有相同的物理意义. 与  $U_d$  和  $C_{Hj}$  一样,  $U_s$  与参数  $\Lambda_{ij}$  在不同的势阱中有着不同的值. 对第  $k$  个势阱而言, 分别记为  $U_s^{(k)}$  和  $A_{ij}^{(k)}$ . 为简单起见, 暂略去势阱的标号 ( $k$ ). 应用公式

$$e^{-B} A e^B = A + \frac{1}{1!} [A, B] + \frac{1}{2!} [[A, B], B] + \dots, \quad (34)$$

可以证明

$$U_d^+ b_j U_d = b_j - C_{Hj},$$

$$U_s^+ b_j U_s = \sum_i [b_i (\cosh 2\Lambda)_{ij} - b_i^+ (\sinh 2\Lambda)_{ij}],$$

$$U_s b_j U_s^+ = \sum_i [b_i^+ (\cosh 2\Lambda)_{ij} + b_i (\sinh 2\Lambda)_{ij}] \quad (35)$$

相应的  $b_j^+$  的变换可取上式的厄米共轭来获得. 应用这些结果还可导出另一有用的公式

$$U_s^+ (b_j^+ + b_j) U_s = \sum_i (b_i^+ + b_i) \chi e^{-2\Lambda}{}_{ij}. \quad (36)$$

总哈密顿量的么正变换可写为

$$\tilde{\mathcal{H}} = U_s^+ U_d^+ \mathcal{H} U_d U_s. \quad (37)$$

将方程 (31) (32) 和 (33) 代入上式, 并利用方程 (35) 和 (36), 可得二次量子化的、经过么正平移和标度变换的哈密顿量为

$$\tilde{\mathcal{H}} = \tilde{\mathcal{H}}_{\text{trans.}} + \tilde{\mathcal{H}}_{\text{scal.}} + \tilde{\mathcal{H}}_{\text{exc.}}, \quad (38)$$

式中

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{trans.}} = \sum_j \left\{ \hbar \omega_H \left( C_{Hj} C_{Hj} + \frac{1}{2} \right) \hat{L}_{A_1} - 2 K_H C_{Hj} \hat{L}_{Hj} + \sum_{mp} \mathcal{A} (K_{1H} a_{mp}^j + K_{2H} b_{mp}^j) C_{Hm} C_{Hp} \hat{L}_{Hj} \right\}, \quad (38a)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{scal.}} = \sum_j \left[ \hbar \omega_H (\sinh 2\Lambda)_{jj} \hat{L}_{A_1} + \sum_{mp} (K_{1H} a_{mp}^j + K_{2H} b_{mp}^j) \chi e^{-4\Lambda}{}_{mp} \hat{L}_{Hj} \right], \quad (38b)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_{\text{exc.}} &= \sum_{ij} (b_j^+ + b_j) \chi \left[ -\hbar \omega_H C_{Hj} \hat{L}_{A_1} + K_H \hat{L}_{Hj} \chi e^{-2\Lambda}{}_{ij} \right] - 2 \sum_{mp} (K_{1H} a_{mp}^j + K_{2H} b_{mp}^j) \\ &\quad \times [C_{Hp} (e^{-2\Lambda})_{im} + C_{Hm} (e^{-2\Lambda})_{ip}] \hat{L}_{Hj} \} \\ &+ \sum_{ij} \left[ b_i^+ b_j (\cosh 4\Lambda)_{ij} - \frac{1}{2} (b_i^+ b_j^+ + b_i b_j) \chi \sinh 4\Lambda{}_{ij} \right] \hat{L}_{A_1} \\ &+ \sum_j \sum_{mp} (K_{1H} a_{mp}^j + K_{2H} b_{mp}^j) \sum_{ks} (b_k^+ b_s^+ + b_k b_s + b_k^+ b_s + b_s^+ b_k) \chi e^{-2\Lambda}{}_{km} (e^{-2\Lambda})_{sp} \hat{L}_{Hj}. \end{aligned} \quad (38c)$$

很明显,  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{trans.}}$  与标度变换无关, 它不仅不含标度变换参量, 而且也不含声子的产生和湮没算符, 因此, 它仍然描述系统的基态, 原来求解得出的势阱的参量和位置仍然有效;  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{scal.}}$  为由于标度变换引发的能级移动, 由于它不含与势阱位置相关的参量  $C_{Hj}$ , 所

以它不会对势阱的位置造成影响, 又因它亦不含声子的产生和湮没算符, 因此它也只能描述系统基态能级的变化;  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{exc.}}$  含有一个或者多个声子的产生和湮没算符, 它描述在有声子激发和湮没时的能级变化情况.

## 5. $D_{5d}$ 势阱中的频率分解

### 5.1. 标度变换的意义及群论分析

由上节的讨论可知, 么正标度变换对哈密顿量产生的效果主要体现在标度变换参数  $\Lambda_{ij}$  上.  $\Lambda$  可看作  $5 \times 5$  的矩阵, 作为物理量而言, 它的产生来源于  $\hbar(Q_{H_j}) \times \hbar(P_{H_j})$ , 即声子态与声子态的耦合, 是原子核的振动与振动之间的相互作用的体现, 同时也反映了声子的特征. 因此进一步分析参数  $\Lambda$  所具有的物理内涵非常必要.

由于原子核的振动可看作一个简谐振子的振动, 所以研究么正变换算符作用到谐振子的零级波函数上应具有建设性的意义. 原子核振动的第  $i$  个零级波函数在坐标表象中可写成

$$\psi(Q_i) = N_0 \exp\left\{-\frac{\mu\omega}{\hbar} Q_i^2\right\}, \quad (39)$$

式中  $N_0$  为归一化因子,  $\omega$  为振动的圆频率,  $Q_i$  为振动模式的坐标. 对标度变换算符进一步分析, 可以发现

$$\begin{aligned} U_s &\equiv \prod_{ij} U_s^{(i,j)} = \prod_{ij} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} A_{ij} (Q_i P_j + P_j Q_i)\right\} \\ &= \prod_{ij} \exp\left\{A_{ij} \left(\delta_{ij} + \frac{2i}{\hbar} Q_i P_j\right)\right\}. \end{aligned} \quad (40)$$

为了弄清楚  $A_{ij}$  的物理意义, 可假定  $A$  为对角化的或者取其本征值元素, 这样  $A = \Lambda$ , 且  $U_s$  可只取  $U_s^{(i,i)}$ , 即  $i = j$  的情形. 不难证明

$$\begin{aligned} U_s^{(i,i)} Q_i &= \exp\{3\Lambda_{ii}\} Q_i = \exp\{\Lambda_{ii}\} \mathcal{H} \exp\{2\Lambda_{ii}\} Q_i, \\ U_s^{(i,i)} Q_i^n &= \exp\{(2n+1)\Lambda_{ii}\} Q_i^n \\ &= \exp\{\Lambda_{ii}\} \mathcal{H} \exp\{2\Lambda_{ii}\} Q_i^n. \end{aligned} \quad (41)$$

由于  $\psi(Q_i)$  为  $Q_i$  的可微函数, 将  $U_s^{(i,i)}$  作用到该函数上可得到

$$U_s^{(i,i)} \psi(Q_i) = N'_0 \exp\left\{-\frac{\mu\omega_i}{\hbar} Q_i^2\right\}, \quad (42)$$

式中  $N'_0 = N_0 \exp\{\Lambda_{ii}\}$ ,  $\omega_i = \omega \exp\{4\Lambda_{ii}\}$ . 如果再假设  $4\Lambda_{ii} = \ln \lambda_i$ , 则可得到  $\lambda_i = \omega_i / \omega$ . 所以, 矩阵  $\Lambda$  的本征值与变换后的角频率  $\omega_i$  和各向同性的角频率  $\omega$  的比值的对数密切相关.  $\Lambda$  的本征值有 5 个, 如果这 5 个本征值有所不同, 则系统的频率简并被消除或者部分消除, 系统的各向异性特征被表现出来.

从群论的观点分析,  $C_{60}$  分子具有 20 面体反演群  $I_h$  的对称性, 当系统引入微扰后, 其对称性已降

到  $D_{5d}$  群. 与此同时,  $I_h$  群的不可约表示  $h$  亦应在  $D_{5d}$  群下分解为  $a_1$ ,  $e_1$  和  $e_2$  三个不可约表示. 这就意味着当系统的对称性从  $I_h$  降为  $D_{5d}$  时,  $h$  振动模式的频率  $\omega_H$  应分解为  $\omega_{a_1}$ ,  $\omega_{e_1}$  和  $\omega_{e_2}$  三种不同的频率. 此分解必须用到频率约化矩阵<sup>[28]</sup>. 完整的频率约化矩阵应能使  $\Lambda$  对角化. 对第  $k$  个  $D_{5d}$  势阱而言, 应有

$$\Lambda^{(k)} = \frac{1}{4} S_k^+ \begin{pmatrix} \ln \lambda_{a_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \ln \lambda_{e_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ln \lambda_{e_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ln \lambda_{e_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ln \lambda_{e_2} \end{pmatrix} S_k. \quad (43)$$

上式中的  $\lambda_i$  应为  $\omega_i / \omega_H$ . 关于频率约化矩阵  $S_k$  的其他性质, 请见文献 [28].

借助群论的知识, 问题虽变得清晰而简单, 但仍没有真正解决. 因为它并没有给出  $\lambda_i$  ( $i = a_1, e_1, e_2$ ) 的具体表达式. 如果所有的  $\lambda_i$  都等于 1, 则说明  $D_{5d}$  势阱中频率没有分解, 从而也没有各向异性的特征. 但事实上是否如此, 需借助微扰论来解决这一问题.

### 5.2. 用微扰论求解声子频率

利用微扰理论, 可以求得  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{scal}}$  和  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{exc}}$  作用到系统的基态上所造成的影响. 但如果只想求得对基态能量的二级修正, 在  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{exc}}$  中可略去高阶声子项, 而只保留含有单声子的产生和湮没算符项. 修正后的基态能量(取阱  $A$  为例)可表示为

$$\begin{aligned} E &= E_0 + A_0 \mathcal{D} | \mathcal{H}_p | A_0 \mathcal{D} \\ &+ \sum_{i\alpha} \frac{| A_i | \alpha | \mathcal{H}_p | A_0 \mathcal{D} |^2}{E_0 - E_{i\alpha}}, \end{aligned} \quad (44)$$

式中  $E_0$  为势阱中的基态能量, 由(24)式给出;  $A_0$  为阱  $A$  中的电子基态,  $A_i$  ( $i = 1, 2$ ) 为阱中的两个电子激发态, 但  $i$  可取 0;  $\alpha$  ( $\alpha = 0, \theta, \epsilon, A, 5, 6$ ) 表示无声子或者单声子激发态, 这样  $| A_i | \alpha$  就表示 17 个不同的激发态. 值得注意的是, 这里  $i$  和  $\alpha$  不能同时取 0; 式中的  $E_{i\alpha}$  为与 17 个激发态相应的能量, 当  $\alpha = 0$  时,  $E_{i0}$  由方程(25)给出; 当  $\alpha \neq 0$  时, 由  $E_{i0} + \hbar\omega_H$  给出;  $\mathcal{H}_p$  为包含  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{scal}}$  和  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{exc}}$  中单声子算符项的微扰哈密顿量. 通过计算发现,  $| A_0 | \alpha$  ( $\alpha = \theta, \epsilon, \dots$ ) 和  $| A_i | \mathcal{D}$  对微扰能量的贡献之和为零. 此外, 根据方程(43), 还可证明下式成立:

$$\sinh^2 2\Lambda = \frac{1}{4} (e^{2\Lambda} - e^{-2\Lambda})^2,$$

$$\exp\{\pm n\Lambda^{(k)}\} = S_k^\dagger [\lambda_i^{\pm \frac{n}{4}}] S_k, \quad (45)$$

式中  $[\lambda_i^{\pm \frac{n}{4}}]$  为对角矩阵,按  $i = a_1, e_1, e_2$  依次排列 (见方程(43)). 将所有相关的表达式代入方程(44)并注意利用关系式(45),经过复杂、冗长的解析运算,可得基态能量的修正表达式

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_H \left( \frac{\lambda_{a1}}{2} + \frac{1}{2\lambda_{a1}} + \lambda_{e1} + \frac{1}{\lambda_{e1}} + \lambda_{e2} + \frac{1}{\lambda_{e2}} - 5 \right) + \frac{\sqrt{2}}{10} \left[ W'_{1H} \left( \frac{1}{\lambda_{e1}} + \frac{1}{\lambda_{e2}} - \frac{2}{\lambda_{a1}} \right) - \sqrt{5} W'_{2H} \left( \frac{1}{\lambda_{e1}} - \frac{1}{\lambda_{e2}} \right) \right] - \frac{1}{5} \frac{1}{\lambda_{e1} \Delta} \frac{K_H^2}{\hbar \omega_H} [\sqrt{3} + \beta (W'_{1H} + \sqrt{5} W'_{2H})] \quad (46)$$

式中

$$\Delta = 1 + \sqrt{2} (K_H / \hbar \omega_H) \beta (\sqrt{3} + 2\beta W'_{1H}). \quad (47)$$

这仅是能量的一般表达式,有物理意义的  $\{\lambda_i\}$  必须保证系统的能量最小,所以为求得  $\{\lambda_i\}$  的正确表达式,必须求解下列方程组:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = 0 \quad (\lambda_i = \lambda_{a1}, \lambda_{e1}, \lambda_{e2}), \quad (48)$$

其结果为

$$(\lambda_{a1}^{(1)})^2 = 1 - \frac{4}{5} \sqrt{2} W'_{1H}, \quad (49)$$

$$(\lambda_{e1})^2 = 1 + \frac{1}{5\Delta} \sqrt{2} W'_{1H} [1 + \sqrt{2} (K_H / \hbar \omega_H) \beta \times (\beta (3\sqrt{3} + \beta W'_{1H})) - \frac{1}{5\Delta} \sqrt{10} W'_{2H} [1 + \sqrt{2} (K_H / \hbar \omega_H) \beta \times (\beta (3\sqrt{3} + \sqrt{5} \beta W'_{1H})) - \frac{6}{5\Delta} \left( \frac{K_H}{\hbar \omega_H} \right)^2], \quad (50)$$

$$(\lambda_{e2}^{(1)})^2 = 1 + \frac{1}{5} \sqrt{2} W'_{1H} + \frac{2}{5} \sqrt{10} W'_{2H}. \quad (51)$$

从上面的结果不难看出,当电声相互作用常量  $K_H$  趋于无穷大,且不考虑二阶项的贡献时(实际上也可略去),可得如下结果:

$$\lambda_{a1} = \lambda_{e2} = 1, \lambda_{e1} = 0. \quad (52)$$

此结果完美地解释了线性的  $T_{1u} \otimes h_g$  JT 系统只有势槽的存在.  $\lambda_{a1} = \lambda_{e2} = 1$ , 说明在这三维的方向上系统仍以相同的频率  $\omega_H$  振动,而在  $e_1$  的两个方向上,振子无振动,形成五维空间中的二维势槽. 上面的研究结果还说明,在不考虑二阶项的贡献时,绝对势槽仅出现在  $K_H \rightarrow \infty$  的极限情况. 当没有电声耦

合时,系统是各向同性的,随着线性耦合的加强,这五维各向同性的空间被逐渐破坏,二维势槽亦逐渐形成. 由方程(50),令  $W'_{1H} = W'_{2H} = 0$ , 不难导出

$$\lambda_{e1}^2 = \frac{1}{1 + \frac{6}{5} (K_H / \hbar \omega_H)^2}. \quad (53)$$

上式清楚地描述了频率  $\omega_{e1}$  与线性耦合常量变化的关系. 但如果考虑二阶项的贡献,且让二阶耦合常量随线性耦合常量的增加而增大时,比如  $K_{1H} = -K_{2H} = 0.01 K_H$ ,  $\lambda_{e1}$  随  $K_H$  的变化趋势则是另一种情况. 由于此种假定更接近于实际系统,其变化关系示于图 1(实线). 为了说明标度变换优于 Öpik-Pryce 方法,现将用 Öpik-Pryce 方法得到的结果<sup>[9,24]</sup>亦示于图 1(虚线),以便比较.

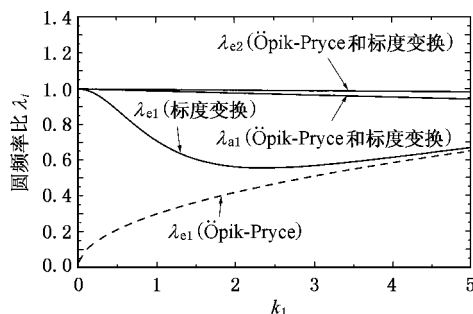


图 1 展示了用不同方法得到的约化频率与各向同性频率之比  $\lambda_i$  与耦合参数的关系曲线. 实线为用标度变换法求得的结果,虚线为用 Öpik-Pryce 方法得到的结果; 其耦合参数取为  $K_{1H} = -K_{2H} = 0.01 K_H, k_1 = K_H / \hbar \omega$

实际上,用 Öpik-Pryce 方法得到的结果根本与线性耦合常量无关,从而也无法给出像方程(53)展示出的势槽形成的过程.

### 5.3. 势阱中的频率分解与基态的能级修正

从上面的分析可知,  $\lambda_{a1}, \lambda_{e1}$  和  $\lambda_{e2}$  的表达式应保证系统的能量最小. 势阱中的频率分解应该使阱中的基态能量变得更低. 因此,阱中修正后的能量  $E$  与基态能量  $E_0$  之差  $(E - E_0)$  应为一负值. 为了验证这一结果,需把表达式(49)–(51)代入方程(46)进行计算. 显而易见,该代入过程非常简单且能量表达式相当冗长,这里不再给出,但其结果已绘入图 2 中. 从图 2 中可以看出,不论电声耦合的强弱,修正能量与基态能量之差始终为一负值. 此结果说明了势阱中各向异性效应造成的频率分解的确降低了阱中的基态能级.



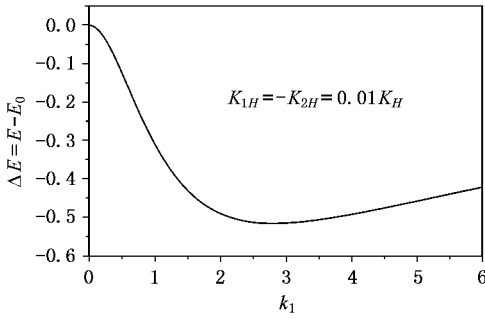


图 2 曲线描述了势阱中考虑到各向异性后修正的基态能量与各向同性的基态能量之差与耦合常量的变化关系

### 6. $D_{5d}$ 势阱间的重叠因子

势阱间的重叠因子, 又称声子的重叠积分, 产生于不同势阱间电声波函数的非正交性. 如果两个势阱中的波函数相互正交, 则它们的重叠积分为零. 因此, 该因子在某种程度上反映了系统从一个势阱中的状态转变到另一势阱中状态的能力. 当忽略系统的各向异性影响时,  $D_{5d}$  势阱间的重叠因子为<sup>[21]</sup>

$$S_0 = \exp\left\{-2\left(\beta \frac{K_H}{\hbar\omega_H}\right)^2\right\}. \quad (54)$$

从上面得到的结果可知, 标度变换反映了系统的各向异性效应, 修正了势阱中的能级, 部分地消除了  $h_g$  振动模式的简并. 此外, 它对势阱间的重叠积分也造成一定的影响, 进而影响该系统中的能级反演分裂和 Ham 约化因子<sup>[22]</sup>. 由于我们在计算约化频率时考虑了二阶近似的微扰能量, 所以在计算势阱间的波函数的重叠因子时, 波函数也必须精确到二阶近似. 如设  $A$  阱中的波函数为  $|A\rangle$ ,  $B$  阱中的波函数为  $|B\rangle$ , 则在  $A$  阱与  $B$  阱之间的声子重叠因子可表示为

$$S_{AB} = \frac{A | U_s^{(A)\dagger} U_d^{(A)\dagger} U_d^{(B)} U_s^{(B)} | B}{A_0 | B_0}, \quad (55)$$

式中  $|A_0\rangle$  和  $|B_0\rangle$  分别为阱  $A$  和阱  $B$  中的纯电子基态. 经过大量复杂的推导和计算, 可以发现, 当包括二阶项在内时,  $S_{AB}$  的表达式非常复杂, 但所有二阶项对  $S_{AB}$  的贡献之和非常之小, 在弱耦合区, 小于零阶与一阶项贡献之和的百分之一, 而在中度耦合和强耦合区, 二阶项的贡献几乎为零. 因此, 在  $S_{AB}$  的表达式中, 可略去二阶项的贡献, 从而得到

$$S_{AB} = S_{00}^{AB} \left[ 1 - \frac{2}{5} \frac{f_{AB}}{\lambda_{el}} \left( \frac{K_H}{\hbar\omega_H} \right)^2 (20\beta v_1 + f_{AB}) \right], \quad (56)$$

式中

$$v_1 = \frac{\lambda_a \lambda_{el} \lambda_{e2}}{3\lambda_{el} \lambda_{e2} + \lambda_a \lambda_{el} + \lambda_a \lambda_{e2}},$$

$$f_{AB} = - \frac{\sqrt{3} - \beta (W'_{1H} - \sqrt{5} W'_{2H})}{\sqrt{2} \Delta}.$$

而  $S_{00}^{AB} = \langle 0 | U_s^{(A)\dagger} U_d^{(A)\dagger} U_d^{(B)} U_s^{(B)} | 0 \rangle$  称为零级声子的重叠积分, 其表达式为

$$S_{00}^{AB} = \frac{5\sqrt{5} \sqrt{v_1 \lambda_{el} \lambda_{e2}} \exp\left\{-10\left(\frac{K_H \beta}{\hbar\omega_H}\right)^2 v_1\right\}}{\sqrt{(3\lambda_a + \lambda_{el} + \lambda_{e2}) \delta \lambda_{el} + \phi^2 \lambda_{e2} \delta \lambda_{el} + \phi^{-2} \lambda_{e2}}}. \quad (57)$$

为了进一步弄清楚每一步对声子重叠积分的影响, 需对三种结果进行比较. 第一就是文献 [21] 的结果 (见方程 (54)), 此结果只取了波函数的零级近似和么正平移变换 (见图 3 中的虚线); 第二个是考虑么正平移变换和微扰波函数, 但不考虑标度变换, 这一结果可从 (56) 式中令  $\lambda_{a1} = \lambda_{e1} = \lambda_{e2} = 1$  而得到 (见图 3 中的短划线); 第三个就是在考虑么正平移变换、微扰和标度变换后所得到的结果 (见图 3 中的实线). 即 (56) 式. 这三种结果都已绘于图 3 中, 以便比较.

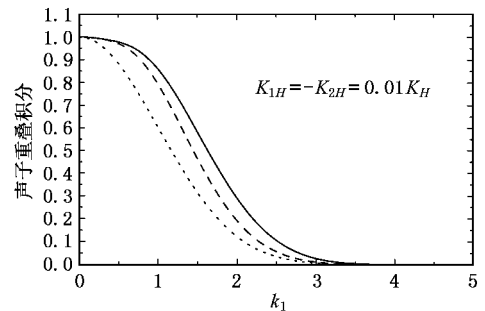


图 3 给出了声子重叠积分与电声耦合常量的关系曲线. 虚线只包含了平移变换, 短划线包含了平移变换和微扰修正的结果, 实线包括了平移和标度变换的结果以及微扰的修正

由图 3 可知, 在考虑微扰和各向异性的影响后, 势阱将变得不如原来陡峭, 粒子从一个势阱较容易地跃入另一个势阱, 即系统较容易地从一个势阱的态转变为另一势阱的态, 从而使得阱间的波函数的重叠积分因子增大.

### 7. 能级的反演分裂

能级的反演分裂是由于系统中势阱间的隧道效应形成的, 故有时亦称之为隧道分裂. 隧道效应的强

弱决定于势阱间的势垒高度. 在极强电声相互作用下, 势阱很深, 势阱间应无隧道效应, 但随着相互作用的减弱, 势垒降低, 隧道效应也就随之表现出来. 上节讨论的势阱间的重叠积分因子在某种程度上也反映了势阱间的隧道贯穿能力. 因此, 随着重叠积分因子趋于零, 系统的反演分裂也应趋于零. 而且在标度变换下, 考虑系统的各向异性时, 能级的反演分裂应更为突出.

就  $T_{1u} \otimes h_g$  JT 系统而言, 王垂林及合作者<sup>[18]</sup>利用简并微扰理论与群论求得了基态与反演能级的表达式, 但具体的矩阵元表达式并没以 JT 耦合常量给出. Dunn 和 Bates<sup>[21]</sup>利用么正平移变换、群的对称性和投影算符法也得到了与文献 [18] 相同的能量表达式. 应该指出, 文献 [18] 采用了 20 面体的五重轴为  $z$  轴, 而文献 [21] 则以其二重轴为  $z$  轴, 两者得到了相同的结果表达式说明系统的能量与坐标系的选取无关, 但态的表达式会有所不同.

文献 [21] 给出了在各向同性状态下能量与电声耦合系数的关系. 文献 [9] 利用 Öpik-Pryce 方法, 试图将系统的各向异性效应包括进去, 但其结果只得到了适用于强电声相互作用的耦合极限, 而在弱电声耦合情况下, 能级的反演分裂却遇到了发散困难. 针对这个问题, 本文利用标度变换取得的结果对系统能级的反演分裂也进行了计算. 结果发现, 在强电声耦合下, 本文的结果与文献 [9] 给出的结果一致; 在弱耦合下, 也克服了用 Öpik-Pryce 方法所遇到的发散困难; 并且在电声耦合常量趋于零时, 本文的结果与文献 [21] 的各向同性的结果亦相符合. 为了清楚地比较这几种方法所得到的结果, 本文将其一并绘入图 4 中.

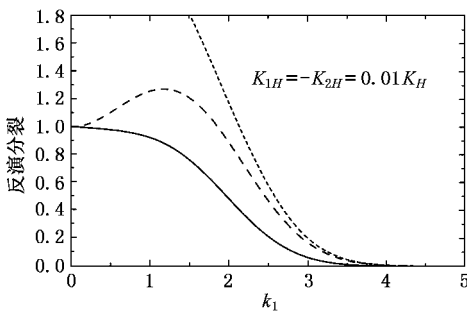


图 4 展示了用不同方法得到的能级反演分裂的结果. 实线为仅用平移变换的结果, 短划线为用平移和标度变换的结果, 而虚线则是用 Öpik-Pryce 方法得到的结果.

必须指出, 图 4 中的能级曲线并不包含微扰项

的贡献. 如果想了解微扰加入后能级反演分裂的变化情况, 需考虑投影算符对微扰项作用的结果, 然后对新的修正态重新计算, 方可得到进一步的修正结果. 根据作者的尝试, 修正能量的计算相当复杂, 解析方法受计算机能力的限制难以完成, 而数值方法又难以显示投影算符的优点, 也不能给出能量与三个耦合常量的关系. 此问题仍有待于进一步研究解决.

## 8. 讨论与结论

本文的主要目的是致力于将各向异性效应并入二阶  $T_{1u} \otimes h_g$  JT 系统的解析研究之中. 虽然各向异性效应对系统的影响始终存在, 但出于问题的复杂性, 理论上却难以取得进展. 本文在么正平移变换的基础上, 引入了标度变换, 使得  $D_{3d}$  势阱中五重简并的声子频率  $\omega_H$  分解成  $\omega_{a1}$ ,  $\omega_{e1}$  和  $\omega_{e2}$ , 简并被部分地按对称性消除, 并得出了它们的解析表达式. 由于对称性的破缺, 势阱的形状则发生了变化, 势阱中的波函数的分布也随之发生了变化, 从而影响了势阱间波函数的重叠积分和能级的反演分裂. 本文利用微扰理论, 计算了势阱中的约化频率和基态能量, 求出了波函数的重叠积分, 并将其在不同的变换下取得的结果进行了比较. 其结论说明了标度变换法优于其他的方法, 更具有合理性. 它不仅得出了在强耦合下与用 Öpik-Pryce 方法得到的一致结果, 而且也解决了 Öpik-Pryce 方法在弱耦合下的发散困难. 几种结果的比较说明了用标度变换法来解决系统的各向异性问题的可行性和正确性.

在此基础上, 利用本文的数学技巧、变换方法和解决问题的思路, 可对本系统的  $D_{3d}$  势阱和  $H \otimes h$  等 JT 系统进行类似的研究. 但其计算过程和结果都会有很大不同. 这是因为在  $I_h$  群下, 不同的对称性有不同的分解, 必须采用相应的不同方法. 正像我们在计算  $D_{3d}$  势阱中的频率约化矩阵用到的数学方法, 并不能直接搬到  $D_{3d}$  势阱中去套一样<sup>[28]</sup>, 这里也不能生搬硬套. 其原因在于  $D_{3d}$  中出现了重复不可约表示. 此外, 本文的结果还可以用来修正对自旋-轨道耦合造成直接影响的 Ham 约化因子<sup>[22]</sup>, 修正系统的基态及激发态能量<sup>[13]</sup>, 从而对  $C_{60}$  分子及其相关物质的研究具有重要意义. 有关这些项目的进一步研究, 很可能涉及到纳米量级的超导研究<sup>[29]</sup>、精细结构的计算<sup>[30]</sup>和相对论的能级修正计算<sup>[31]</sup>.

- [ 1 ] Kroto H W , Heath J R , O'Brien S C , Curl R F and Smalley R E , 1985 *Nature* **318** 162
- [ 2 ] Krätschmer W , Lamb L D , Fostiropoulos K and Huffman D R 1990 *Nature* **347** 354
- [ 3 ] Hebard A F *et al* 1991 *Nature* **350** 600
- [ 4 ] Haymet A D J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **122** 421
- [ 5 ] Dunlap B I , Brenner D W , Mintmire J W , Mowrey R C and White C T 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 8737
- [ 6 ] Ebbesen T W and Ajayan P M 1992 *Nature* **358** 220
- [ 7 ] Ceulemans A and Fowler P W 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 1221
- [ 8 ] Cullerne J P and O'Brien M C M 1994 *J. Condens. Matter* **43** 9017
- [ 9 ] Liu Y M , Dunn J L , Bates C A and Polinger V Z 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 7119
- [ 10 ] Moate C P , O'Brien M C M , Dunn J L , Bates C A , Liu Y M and Polinger V Z 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 4362
- [ 11 ] Han J E , Koch E and Gunnarsson O 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1276
- [ 12 ] Giuffreda M G , Negri F and Orlandi G 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9123
- [ 13 ] Qiu Q C , Dunn J L and Bates C A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075102
- [ 14 ] Qiu Q C , Chibotaru L F and Ceulemans A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 035104
- [ 15 ] Ceulemans A 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 5374
- [ 16 ] Ceulemans A and Vanquickenborne L G 1989 *Struct. Bonding* **71** 126
- [ 17 ] Manini N , Tosatti E and Auerbach A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 13008
- [ 18 ] Wang C L , Wang W Z , Liu Y L , Su Z B and Yu L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5676
- [ 19 ] Wang W Z , Bishop A R and Yu L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5016
- [ 20 ] You J Q , Xie T and Tang B Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1358
- [ 21 ] Dunn J L and Bates C A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5996
- [ 22 ] Qiu Q C , Dunn J L , Bates C A , Abou - Ghantous M and Polinger V Z 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16155
- [ 23 ] Bersuker I B and Polinger V Z 1989 *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals* ( Berlin : Springer ) pp5—6
- [ 24 ] Qiu Q C 1998 *Ph D Thesis* ( England UK :University of Nottingham )
- [ 25 ] Bates C A , Dunn J L and Digmund E 1987 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **20** 1965
- [ 26 ] Fowler P W and Ceulemans A 1985 *Mol. Phys.* **54** 767
- [ 27 ] Liu Y M , Bates C A , Dunn J L and Polinger V Z 1996 *J. Phys. : Condens. Matter* **8** L523
- [ 28 ] Yuan N R , Wu H Y , Li Z and Qiu Q C 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1769 ( in Chinese ) 袁乃荣、邬鸿彦、李 铮、邱庆春 2000 物理学报 **49** 1769 ]
- [ 29 ] Chen Z Q , Chen H , Cheng N P and Zheng R L 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 649 ( in Chinese ) 陈志谦、陈 洪、程南璞、郑瑞伦 2002 物理学报 **51** 649 ]
- [ 30 ] Sheng Y , Zhu Z H , Wang R and Jiang G 2001 *Chin. Phys.* **10** 505
- [ 31 ] Li X D , Tan M L , Yi Y G , Sheng Y , Jiang G and Zhang Z H 2000 *Chin. Phys.* **9** 742

# The anisotropic phenomena in the $D_{5d}$ minima for the $T_{1u} \otimes h_g$ Jahn-Teller system

Qiu Qing-Chun

( Department of Physics and Information Technology Medical College , Shantou University , Shantou 515031 , China )

( Received 11 April 2002 ; revised manuscript received 18 September 2002 )

## Abstract

Jahn-Teller ( JT ) systems contain typically a set of mutually equivalent energy minima in the lowest adiabatic potential energy surface. When one electron occupies the three degenerate electronic states in  $C_{60}$  molecules , the electronic states with a symmetry of  $T_{1u}$  and the five degenerate vibrational states with a symmetry of  $h_g$  will be interacted and form the  $T_{1u} \otimes h_g$  JT system. When the non-linear vibronic interaction is considered , the JT system will contain the  $D_{5d}$  minima and  $D_{3d}$  maxima , and *vice versa* . In this paper , on the basis of unitary shift transformation , the modified scale transformation is introduced and the anisotropic phenomenon is studied in the  $D_{5d}$  minima for the  $T_{1u} \otimes h_g$  JT system. The results are incorporated into the expressions for the states in the  $D_{5d}$  wells and their associate energies. The symmetries and their corresponding energies in the  $D_{5d}$  wells in the electronic space are obtained. For finite couplings , the phonon overlap between wells and inversion splitting are also studied. The results obtained in this paper not only show that the anisotropic effect has a significant influence on the above physical quantities , but also are of interest in the studies of anion states (  $C_{60}^-$  ) of the  $C_{60}$  molecules and other  $C_{60}$  anion-related materials.

**Keywords :**  $C_{60}$  , Jahn-Teller effect , anisotropy , vibronic coupling , scale transformation

**PACC :** 7120T , 7170E , 3130