

$T_{1u} \otimes h_g$ Jahn-Teller 系统 D_{3d} 势阱中 的频率分解与能级分裂*

邱庆春

(汕头大学医学院物理与信息学系, 汕头 515031)

(2003 年 7 月 3 日收到 2003 年 11 月 18 日收到修改稿)

在 C_{60} 分子中, 未被填充的最低电子态具有 T_{1u} 对称性, 因此, 对中性的 C_{60} 而言, 不论是通过分子内部激发, 或是外部掺杂, 都易被一个电子占据而形成 Jahn-Teller (JT) 活跃电子态. 此态与五重简并的 h_g 声子态耦合, 构成所谓的 $T_{1u} \otimes h_g$ JT 系统. 在这一 JT 系统中, 当只考虑电声的线性耦合时, 其绝热势能面是一个槽形. 但在实际的系统中, 二阶电声耦合是存在的, 理论研究表明, 原来的势槽将被这二阶非线性耦合弯曲成 D_{3d} 或 D_{5d} 对称性的势阱. 声子振动态在阱中将显示各向异性效应, 使得声子沿不同的方向有不同的振动频率, 进而影响势阱中的能级分布、势阱间的重叠积分, 以及整个系统的隧道能级分裂等. 对 D_{3d} 势阱中各向异性效应进行了研究, 利用幺正平移、Öpik-Pryce 和标度变换等方法计算了系统势阱中的能级, 以及阱中的振动频率, 研究了势阱中的能级间隔以及微扰修正能量的变化, 并由此导出了这些物理量在仅有线性耦合的势槽中变化的情形.

关键词: C_{60} , Jahn-Teller 效应, 各向异性, 电声耦合

PACC: 7120T, 7170E, 3130

1. 引 言

近年来, 很多实验都揭示了 C_{60} 分子与碱金属原子组成的掺杂物质具有超导的特性^[1-3], 但理论的计算与解释却远远落在其后. 其原因是该类物质超导形成的机理还有待于研究. 从已建立的超导理论分析, 这一机理应与分子或物质的电声相互作用密切相关. 因此, 对 C_{60} 中的电声相互作用做较为深入的研究, 将有助于揭示此类物质的超导机理.

从 C_{60} 分子的发现开始, 它都以其独特的对称性吸引了众多科学家的研究兴趣^[4,5]. C_{60} 分子具有二十面体群的对称性, 这源于 C 原子在 C_{60} 分子中的几何分布. 一个二十面体具有十二个顶角, 而每个顶角都是由五个面组成, 且每个面都是一个等边三角形. 显然, 每个顶角都有五重轴对称性, 每个面都有以面心为轴的三重轴对称性. 如果这十二个顶角被削去, 留给原来二十面体的是一个具有六十个顶角的三十二面体, 其中十二个面是五边形, 二十个面是六边

形. 六十个 C 原子则均匀分布在这样一个三十二面体的六十个顶角上, 这就是 C_{60} 分子所具有的整体结构, 其具有二十面体反演群 I_h 的对称性. 就 C_{60} 分子的价键结构而言, 有单键和双键之分^[6], 五边形和六边形的公共边是单键, 长约 0.1386nm, 双键分开两个六边形, 长约 0.1453nm.

C_{60} 的电子态具有 T_{1u} 对称性, 它与分子本身的振动态 (h_g) 的耦合就构成了 $T_{1u} \otimes h_g$ 电声耦合系统. 这一系统的势能面跨越了声子的五维空间, 在线性耦合框架下, 该势能面是连续的且跨越五维相空间中三维子空间的球面^[7,8]. 这种情况类似于 $L=2$ 的角动量态, 有 5 个独立的分量, 但它们却可以用三维空间的坐标写出. 在考虑二阶电声耦合后, 系统的对称性发生破缺, 势能面上将产生 D_{5d} 和 D_{3d} 对称性的极值点^[8], 这二者相互依存, 其中一个若是势阱, 另一个必是势垒. 本文讨论 D_{3d} 对称性的极值点是势阱的情况. 从对称性可知, D_{3d} 势阱应有 20 个, 这正好对应二十面体的 20 个三角形的中心, 但由于反演对称性, 只有 10 个是独立的. 在求解这一问题时,

* 广东省自然科学基金(批准号 34613)资助的课题.

电子空间采用三维的,而声子空间采用五维的,势阱的位置在两个空间的表示也存在影射关系,但它们并非简单的一一影射.电声耦合高阶项的引入,使得系统具有各向异性效应,并由此对系统的多项物理参数带来很大影响.本文的结果,比如势阱中能级变化、声子的振动频率变化,以及由此引起的势阱中基态能量变化等,与文献[9]的结果相互补充,能够显示体系处在任一对称性下各向异性的状况.这些结论不仅有助于对 C_{60} 分子的进一步研究,而且对 C_{60} 分子与碱金属原子的掺杂所组成的晶体具有超导特性的探讨也会起到重要作用.

2. 系统的哈密顿量

在对晶体或半导体中缺陷的研究中,正确地求出系统的哈密顿量至关重要.从量子力学的观点出发,哈密顿量的求解必然导出一系列能级,从而使解释实验上的光谱测量成为可能.哈密顿量的建立,实际上也就是物理模型的建立.只有清晰地建立起微观物理量的相互作用模型,才有可能正确地写出系统的哈密顿量,然后求解与此对应的薛定谔方程,求出能量,分析能级结构及其相关因素的影响,探讨对称性的破缺等,从而完成对分子、原子或物质的认识与研究.

就 C_{60} 分子中 $T_{1u} \otimes h_g$ 电声相互作用系统而言,文献[9]虽已用较大篇幅讲述了该系统的哈密顿量的建立与变换,但读者阅后仍会有不少的困惑和不解.比如,为什么在该系统的哈密顿量中只用了 H_g 的轨道算符,而 T_{1g} 、 T_{2g} 和 G_g 对称性的算符没有出现呢?这些没有出现的算符在该体系未来的研究中是否还会用到?由于篇幅所限,这一问题在文献[9]中并没有阐明.本文利用对称性理论首先阐明这一问题的基本原理.

2.1. $T_{1u} \otimes h_g$ JT 系统中电子算符的对称性

在 $T_{1u} \otimes h_g$ 电声耦合系统中,电子态明显具有 T_{1u} 对称性,而振动声子的模式则拥有 H_g 的对称性.这两个对称性都是二十面体反演群的群表示.在此高对称性的系统中,电子算符的确定并不是惟一的,但它们都必须遵循一条最基本的原则,即该算符所代表的具有对称性的物理量在基态下的平均值不能为零.同时,这也是算符(记为 O_g)在这一电声相互作用系统中能表示物理量的充分必要条件.这一

条件可以简记为

$$T_{1u} | \hat{O}_g | T_{1u} \neq 0, \quad (1)$$

式中 $| T_{1u} |$ 为具有 T_{1u} 对称性的量子态, \hat{O}_g 为具有 O_g 对称性的电子轨道算符,在 I_h 群下共有 5 种表示形式,即 A_g 、 T_{1g} 、 T_{2g} 、 G_g 和 H_g .从群论的观点出发,方程(1)可用算符及量子态的对称性表示的直积来表述.这一力学量的平均值不为零的条件可写为

$$T_{1u} \otimes O_g \otimes T_{1u} \supset A_g. \quad (2)$$

利用二十面体反演群的特征标对(2)式进行分解,结果发现,含有 A_g 对称性的算符为 A_g 、 T_{1g} 和 H_g .这就说明,在 $T_{1u} \otimes h_g$ JT 系统中,有物理意义的电子算符必须具有 A_g 、 T_{1g} 和 H_g 的对称性.由于 A_g 是二十面体反演群的一维表示,与其对应的算符应相当于单位算符,因此只需求出与 T_{1g} 和 H_g 这两个对称性相应的算符表达式即可满足求解系统物理量的要求.根据电声耦合的对称性理论,在 $T_{1u} \otimes h_g$ 电声耦合系统中,哈密顿量中只应含有 A_g 和 H_g 对称性的电子算符与 h_g 振动态的耦合项.实际上,具有 A_g 对称性的电子算符与 h_g 振动态并无真正的 JT 耦合,它所造成的能级移动其实是振动项的贡献^[9].具有 T_{1g} 对称性的算符与 h_g 声子模式没有耦合,因此不出现在系统的哈密顿量中.然而,这一对称性算符将在计算系统的电声耦合对自旋-轨道耦合的影响时用到^[10].

2.2. $T_{1u} \otimes h_g$ JT 系统中的哈密顿量

在未考虑电子态的或系统的对称性破缺之前,电声相互作用哈密顿量 \mathcal{H} 应对 I_h 的所有子群的对称性都有效.因此,在 $T_{1u} \otimes h_g$ 系统中, D_{3d} 对称性和 D_{5d} 对称性系统应拥有相同的哈密顿量,故系统的哈密顿量仍可表为

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

式中 \mathcal{H}_{vib} 为振动能的贡献, $\mathcal{H}_{\text{linear}}$ 为线性电声耦合, $\mathcal{H}_{\text{quad}}$ 给出振动态的二阶项与电子态的耦合,它们的具体表达式分别由文献[9]中的(17)、(18)和(19)式给出.此外,在文献[9]中有关对哈密顿量进行的各种么正变换对本文研究的 D_{3d} 对称性系统都是成立的.这里将不再赘述.

3. D_{3d} 势阱中的能级分裂

从哈密顿量的振动部分可以看出,每激发一个

声子,系统的能量将增加一个 $\hbar\omega$,这样势阱中能级分裂的未知部分主要来源于阱中的电子基态和激发态.因此,只要能求解出在无声子激发时势阱中的能级分裂,就可推知在任意个声子激发时的能级分布状况.

有效哈密顿量的一般形式包含振动坐标 Q_H 及其共轲动量 P_H ,在二次量子化的理论框架内,它们都被声子的激发和湮没算符取代.因此,它们主要描述声子激发时系统的状态.欲得到只描述无声子激发状态的哈密顿量,Dunn 和 Bates^[11]将么正平移变换引入了该 JT 系统,对系统的有效哈密顿量进行了变换.变换的结果可分为两部分,一部分或含有 Q_H 或 P_H ,描述声子激发态,而另一部分则只含电子算符和平移变换参数,描述无声子激发时系统的状态.分析发现,不同的参数给出不同的能量,如将这一能量看作这一组参数的函数,则该函数显示了一个多维参数空间的势能面.这势能面的形状应与体系的对称性密切相关.体系的对称性在无破缺时应是 I_h ,反之,对称性应降低到 I_h 的子群 T_h, I, D_{3d} 或 D_{5d} .研究发现,在该系统的势能面上,能量极小值存在的对称性为 D_{3d} 或 D_{5d} ^[11,12].欲研究 D_{3d} 势阱中能级分布,仍需求解本征值问题,即

$$\tilde{\mathcal{H}}_1|\psi\rangle = E'|\psi\rangle, \quad (4)$$

式中 $\tilde{\mathcal{H}}_1$ 为总哈密顿量经过么正平移变换后不含有 Q_H 和 P_H 部分,不过这里需考虑系统的 D_{3d} 对称性.阱中与基态能量相关得参量 E' 可表示为^[11]

$$E' = \sqrt{\frac{3}{10}}\gamma, \quad \gamma = \frac{\sqrt{6}}{3\sqrt{5} - 4\sqrt{2}W'_{2H}},$$

式中 E', W'_{2H} 和以下用到的 $W'_{1H}, K_H, K_{1H}, K_{2H}$ 都采用文献[9]中的定义.系统中有 10 个具有 D_{3d} 对称性的势阱,它们在五维声子空间的位置也是由 γ 来表示.不难看出,就势阱中的能量参数而言, D_{3d} 完全不同于 D_{5d} ,一个是 W'_{1H} ,一个则是 W'_{2H} .这两个耦合参数分别来源于振动项的二次耦合所出现的两个重复的 H 不可约表示与具有 H 对称性的电子算符的耦合.当系统的对称性为 D_{3d} 时,电子态的对称性表示 T_{1u} 在 D_{3d} 群下将分解为 A_{2u} 和 E_u ,即 $T_{1u} = A_{2u} + E_u$.由于 E_u 是二维的,势阱中与 E_u 相对应的能量应是二重简并的.同时,只要能够证明阱中的某一能量与文献[11]给出的基态能量相等,就能给基态赋予对称性含义.将势阱在五维声子空间的位置^[11]代入 $\tilde{\mathcal{H}}_1$,并求解本征值问题,经过复杂的解析

运算,对应于每个势阱中的激发态及其能量都已求出,其结果列于表 1.

表 1 D_{3d} 势阱中的电子态、对称性和能量

阱标号	能量	对称性	电子态	简并度
a	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(0, \phi^{-1}, \phi)$	1
	E_{E_u}	E_u	$(1, 0, 0), N_0(0, -\phi, \phi^{-1})$	2
b	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(0, -\phi^{-1}, \phi)$	1
	E_{E_u}	E_u	$(1, 0, 0), N_0(0, \phi, \phi^{-1})$	2
c	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(\phi, 0, \phi^{-1})$	1
	E_{E_u}	E_u	$(0, 1, 0), N_0(-\phi^{-1}, 0, \phi)$	2
d	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(\phi, 0, -\phi^{-1})$	1
	E_{E_u}	E_u	$(0, 1, 0), N_0(\phi^{-1}, 0, \phi)$	2
e	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(\phi^{-1}, \phi, 0)$	1
	E_{E_u}	E_u	$(0, 0, 1), N_0(-\phi, \phi^{-1}, 0)$	2
f	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(-\phi^{-1}, \phi, 0)$	1
	E_{E_u}	E_u	$(0, 0, 1), N_0(\phi, \phi^{-1}, 0)$	2
g	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(1, 1, 1)$	1
	E_{E_u}	E_u	$N_1(1, 0, -1), N_2(1, -2, 1)$	2
h	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(-1, 1, 1)$	1
	E_{E_u}	E_u	$N_1(0, 1, -1), N_2(2, 1, 1)$	2
i	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(1, -1, 1)$	1
	E_{E_u}	E_u	$N_1(-1, 0, 1), N_2(1, 2, 1)$	2
j	$E_{A_{2u}}$	A_{2u}	$N_0(1, 1, -1)$	1
	E_{E_u}	E_u	$N_1(1, 0, 1), N_2(-1, 2, 1)$	2

表 1 中 $\phi = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$ 为黄金常数, N_0, N_1, N_2 为相应电子态的归一化因子,他们的值分别为 $1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{6}$.阱中的单态与二重态的能量 $E_{A_{2u}}$ 和 E_{E_u} 分别由下式给出:

$$E_{A_{2u}} = \left(-\sqrt{\frac{6}{5}}\gamma k_1^2 + \frac{5}{2} \right) \hbar\omega_H, \quad (5)$$

$$E_{E_u} = \left[\left(\frac{9}{2}\gamma + \sqrt{\frac{3}{10}} \right) \gamma k_1^2 + \frac{5}{2} \right] \hbar\omega_H, \quad (6)$$

式中 $k_1 = K_H/\hbar\omega_H$,且以上两式中都含有振动能的贡献,其大小为 $(3\gamma^2 k_1^2 + \frac{5}{2})\hbar\omega_H$.不难看出,此项的贡献对势阱中的能级分裂并无影响.阱中的电子激发态与基态的能级间隔与电声耦合常数的关系为

$$\Delta E = E_{E_u} - E_{A_{2u}} = \left(\frac{9}{2}\gamma + 3\sqrt{\frac{3}{10}} \right) \gamma k_1^2 \hbar\omega_H. \quad (7)$$

由于二阶耦合参数 W'_{2H} 总是远小于一阶线性耦合参数 k_1 ,若假定 $W'_{2H} = 0.01k_1$,则从 γ 的表达式中可以看出,在弱耦合区域, W'_{2H} 对 ΔE 的贡献可忽略不

计,但在中、强度耦合区就必须考虑.进一步研究发现,当二阶电声耦合可以忽略时,不仅 D_{3d} 势阱中的基态能量与 D_{5d} 势阱中的基态能量相等,而且它们的激发态能量也相等.从而自然过渡到线性耦合系统的势槽(trough)状态, D_{5d} 和 D_{3d} 对称性也随之消失,阱中的基态变为势槽的基态,阱中的激发态亦变为势槽的激发态,系统的电子态在势槽中仍处于分裂状态,其能级间隔亦随线性耦合常数的变化而变化.随着耦合的加强,激发态与基态的能级逐渐分裂,且间隔非线性增大.不难证明,在线性耦合常数 K_H 所满足的物理区域, ΔE 都大于零,这说明阱中的单态就是系统的基态.为了证实变换后的哈密顿量的正确性,必须能够证明系统变换前的总哈密顿量在变换前的电子基态下的平均值,即 $E_0 = \langle a'_0 | \mathcal{H} | a'_0 \rangle$ 等于势阱中的基态能量 $E_{A_{2u}}$,式中 a_0 表示阱 a 中的电子基态,上撇表示么正平移变换前的态.经过复杂冗长的计算,可得

$$E_0 = \frac{5}{2} \hbar \omega_H + k_1^2 \gamma \left(-2\sqrt{\frac{6}{5}} + 3\gamma \right) \hbar \omega_H - 8\sqrt{\frac{2}{5}} K_{2H} \gamma^2 k_1^2. \quad (8)$$

(8)式与文献[11]中同阱间的哈密顿算符的矩阵元 H_{11}^D 相同.进一步研究发现,(8)式可化简到(5)式,从而不仅证明了电子基态的对称性是 A_{2u} ,也证实了本文采用的变换方法的正确性.

4. D_{3d} 势阱中的频率分解

4.1. D_{3d} 势阱中的对称性约化

C_{60} 分子的振动并非杂乱无章,它不仅具有规律性而且具有对称性.本文主要讨论具有 h_g 对称性的振动模式与电子态的耦合.当这一振动模式被束缚到 D_{3d} 势阱中时,振动的对称性将被破坏,并且按 I_h 群到 D_{3d} 子群的约化规律进行分解.由群论的理论不难得到,该五维的振动模式 h_g 将被约化为一个一维的 a 模式和两个二维的 e 模式,即 $h_g = a_g + 2e_g$.应该指出,这两个 e 模式与在 D_{5d} 中分解成的两个 e 模式完全不同.后者是两个完全不同的 e 模式,前者在群论的框架下则是两个完全相同的二维表示,称作重复不可约表示.这两个 e 模式的区分需把 Öpik-Pryce 方法^[13]和群论方法相结合.其步骤为先将五维声子空间的哈密顿量通过群论变换方法化成 $1 \oplus 2$

$\oplus 2$ 的分块对角形式,然后再利用 Öpik-Pryce 方法将其对角化.文献[9]已阐明,标度变换参数矩阵 Λ 反映了五维声子分解的信息, Λ 的对角化可通过下面的么正变换来完成:

$$\Lambda^{(k)} = \frac{1}{4} S_k^+ [\ln \lambda_i] S_k, \quad (9)$$

式中 k 为第 k 个势阱 [$\ln \lambda_i$] 为对角矩阵, $\lambda_i = \omega_i / \omega$ ($i = a, 1e, 1e, 2e, 2e$), S_k 为么正变换矩阵,已由文献[14]给出.由于重复不可约表示的出现,(9)式中 S_k 并不像 D_{5d} 对称性下的 S_k 那样简单,其矩阵元不能由纯数值表示,而是电声耦合二阶参数的复杂函数.这一结果的造成完全是由于 D_{3d} 群表示中的重复不可约表示所致,因为群论无法给出两个重复不可约表示的区别.从而用群论方法求出的 S 矩阵的矩阵元虽不含耦合参数,但不能满足使 $\Lambda^{(k)}$ 对角化的要求.这就是为什么该问题的求解还必须借助 Öpik-Pryce 方法.

4.2. 势阱中的频率分解

在求出可使 $\Lambda^{(k)}$ 对角化的矩阵之后,就可以解决 D_{3d} 势阱内频率分解的问题.利用微扰理论,在基态已知时,把总哈密顿量(文献[9]的(38)式)中 $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{scat}}$ 和 $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{exc}}$ 相结合,并略去高阶声子项,就可得到一级微扰哈密顿量 $\tilde{\mathcal{H}}_p$.由此可计算到对基态能量的二级修正.由于对称性的原因,不同 D_{3d} 势阱中的频率分解将具有相同的形式和数值.因此,阱中修正后的基态能量可用阱 a 中的基态能量来代替.

$$E = E_0 + \langle a_0 | \tilde{\mathcal{H}}_p | a_0 \rangle + \sum_{i\alpha} \frac{|\langle a_i | \tilde{\mathcal{H}}_p | a_0 \rangle|^2}{E_0 - E_{i\alpha}}, \quad (10)$$

式中 E_0 由方程(5)或(8)给出, a_0 为阱 a 中的电子基态, $|a_i | \alpha$ 为阱 a 中的电声激发态, i ($i = 0, 1, 2$) 和 α ($\alpha = 0, \theta, \epsilon, 4, 5, 6$) 不同时取零,以保证该态为激发态.经过冗长而复杂的解析运算, D_{3d} 势阱中的基态修正能量可表示为

$$E = E_0 + \frac{1}{3\sqrt{10}} K_{2H} (\lambda_{1e}^{-1} + \lambda_{2e}^{-1} - 2\lambda_a^{-1}) + \frac{1}{2} \hbar \omega_H \times \left(\frac{1}{2} (\lambda_a + \lambda_a^{-1}) + \lambda_{1e} + \lambda_{1e}^{-1} + \lambda_{2e} + \lambda_{2e}^{-1} - 5 \right) + \frac{1}{\sqrt{10}} x_c^{-1} (\lambda_{2e}^{-1} - \lambda_{1e}^{-1}) \mathbf{I} (x^2 - 1) K_{1H} + 4x K_{2H}] - \frac{1}{3} k_1^2 \Delta_{3d}^{-1} (\phi^2 \lambda_{1e}^{-1} f_{1e}^2 + \phi^{-2} \lambda_{2e}^{-1} f_{2e}^2) \hbar \omega_H, \quad (11)$$

式中 $x_c = x^2 + 1$ 且

$$\Delta_{3d} = (1 + x^2 [5 + 3\sqrt{10}k_1^2\chi(\sqrt{3} + 2\gamma W'_{2H})]), \tag{12}$$

$$f_{je} = \sigma_j + \chi(\beta_j W'_{1H} + \tau_j W'_{2H}) \quad (j = 1, 2), \tag{13}$$

$$\sigma_j = \mp\sqrt{3}(x \mp \phi^{\mp 2}), \quad \beta_j = -3(x \pm \phi^{\mp 2}), \\ \tau_j = x\phi^{\mp 3} \pm \phi^{\pm 1}, \tag{14}$$

式中上符号(比如减加号中上面的减号)为 $j = 1$, 下符号(比如减加号中下面的加号)为 $j = 2$, 以下亦相同; x 来源于 S 矩阵, 是电声耦合参数的复杂函数^[14, 15]. 基态修正能量中 λ_a, λ_{1e} 和 λ_{2e} 就是要求解的声子频率参数, 但这些参数必须保证能量最小才具有真正的物理意义. 这是一个多元函数的极值问题, 求解后可得

$$\lambda_a^2 = 1 - \frac{4}{15}\sqrt{10}W'_{2H}, \tag{15}$$

$$\lambda_{je}^2 = 1 \pm \sqrt{\frac{2}{5}}W'_{1H} \left\{ \frac{1-x^2}{1+x^2} + \frac{2\sqrt{10}}{\Delta_{3d}}\gamma k_1^2(1 \pm x\phi^{\pm 2})f'_{1e} \right\} \\ + \sqrt{\frac{2}{45}}W'_{2H} \left\{ 1 \pm 4x_c^{-1}x \mp 2\sqrt{10}\Delta_{3d}^{-1}\gamma k_1^2(\phi^{\pm 3} - x\phi^{\mp})f'_{2e} \right\} - \frac{2}{3}\Delta_{3d}^{-1}\phi^{-2}\sigma_j^2 k_1^2, \tag{16}$$

式中

$$f'_{je} = \sigma_j + \frac{1}{2}\chi(\beta_j W'_{1H} + \tau_j W'_{2H}) \quad (j = 1, 2), \tag{17}$$

与 D_{5d} 势阱中的频率表达式相比, 除 λ_a 外都变得更复杂, 但这并不影响作一些定性分析.

(1) 当 $K_H = K_{1H} = K_{2H} = 0$ 时, $\lambda_a = \lambda_{1e} = \lambda_{2e} = 1$, 这恰好回到了各向同性的情况, 声子沿任一方向的振动频率都相同.

(2) 当取 $K_H \rightarrow \infty, W'_{1H} = W'_{2H} = 0$ 时, 可得 $\lambda_a = \lambda_{2e} = 1, \lambda_{1e} = 0$. 显然在这种强耦合情况下, 五维声子空间中的二维势槽形成, 只在 a 和 $2e$ 的三维空间中有声子振动.

(3) 考虑有限的线性耦合, 忽略二阶耦合常数 W'_{1H} 和 W'_{2H} , 也得到与从 D_{5d} 对称性得到的相同结果, 即

$$\lambda_{1e}^2 = \left(1 + \frac{6}{5}k_1^2\right)^{-1}. \tag{18}$$

以上分析的三种特殊情况, 都忽略了形成 D_{5d} 和 D_{3d} 势阱的关键因子 W'_{1H} 和 W'_{2H} . 从文献[9]不难看出, 在同样条件下, 从 D_{5d} 对称性得出的结果与上面的

结果完全相同. 这就从一方面证实了本文结果与文献[9]的一致性.

二阶电声耦合常数往往并不独立于线性耦合常数, 当一阶线性耦合常数 K_H 较大时, 二阶耦合效应也将明显地突出出来, 反之, 则可略去二阶项的贡献. 一般而言, 为保证势能面上具有 D_{3d} 对称性的点为势阱, 可取 $K_{1H} = -K_{2H} = -0.01K_H$ ^[15, 16]. 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^[15, 16]亦示于图 1(虚线). 从图 1 可以看出, 两种方法对 λ_a 的计算结果完全相同, 对 λ_{2e} 的计算结果几乎相同; 但对 λ_{1e} 而言, 用 Öpik-Pryce 方法得到的结果, 当 K_H 趋于零时, 却不能回到各向同性的结果, 这至少可以说明 Öpik-Pryce 方法不能适用于弱耦合的电声相互作用系统.

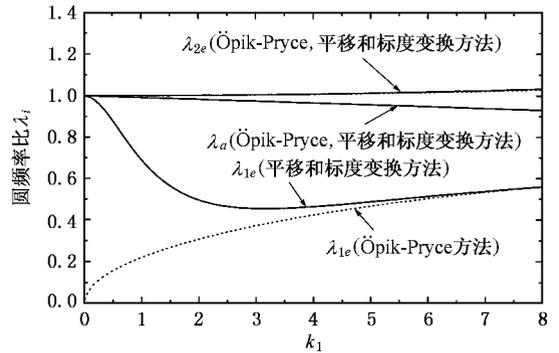


图 1 约化频率与各向同性频率之比 λ_i 随电声耦合参数变化的关系曲线. — 为用平移和标度变换方法求得的结果, 为用 Öpik-Pryce 方法求得的结果. 耦合参量取 $K_{1H} = -K_{2H} = -0.01K_H$

事实上, 用 Öpik-Pryce 方法得到的结果与线性耦合常数 K_H 无关, 只决定于二阶耦合参数. 当二阶耦合参数为常数时, 比如 $K_{1H} = -K_{2H} = -0.01$, 利用 Öpik-Pryce 方法得到的结果(直线)是用平移和标度变换方法得到的结果在强耦合情况下的渐近线. 为清楚起见, 图 2 示出 λ_{1e} 随二阶耦合参数变化的关系曲线.

5. 频率分解引起基态能级降低

势阱中的频率分解显然是由于对称性的进一步降低造成的. 作为验证所得结论正确性的方法之一, 应计算修正后的基态能量 E 与原基态能量 E_0 之差, 并希望得到 $E - E_0 < 0$, 以使得频率的分解具有

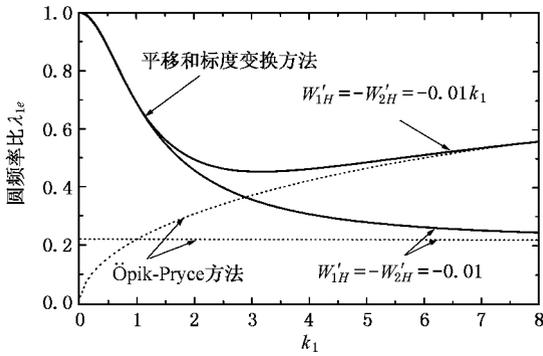


图2 λ_{1e} 随二阶耦合参数变化的关系曲线 —— 为用平移和标度变换方法得到的结果, 为 Öpik-Pryce 方法得到的结果

实际的物理意义. 计算虽是一个简单的代入过程, 但 λ_{1e} 和 λ_{2e} 的复杂性使得无法写出其表达式, 现将数值的计算结果示于图 3.

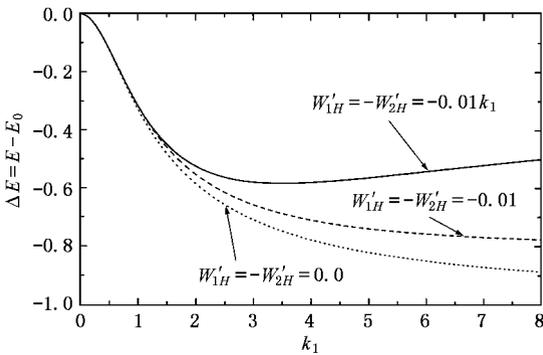


图3 基态修正能量与原基态能量之差在新的圆频率下随线性耦合参数的变化曲线(单位为 $\hbar\omega$) 不同大小的耦合参数反映不同的对称性下能级的降低情况, - - - 为 $W'_{2H} = 0$, 对应于势槽的情形

从图 3 可以看出, 不论耦合的强弱, 曲线总是在零线以下, 这说明实际计算结果与理论的分析推理一致. 各向异性效应不仅分解了阱中的振动频率, 而且还降低了基态能量, 使整个系统处于更稳定的状态, 从而使得二阶耦合项的贡献及对称性的降低更有实际意义.

6. 讨论与结论

在 $T_{1u} \otimes h_g$ JT 系统中, 对 D_{3d} 势阱中各向异性的研究显然要比文献 [9] 对势阱的研究复杂得多. 这

一研究最主要的难点是阱中的频率分解. 由于 D_{3d} 的群表示中出现了重复的不可约表示, 使得频率约化矩阵元成了二阶电声耦合常数的高阶函数, 从而对频率的分解和势阱中的能级分裂产生影响. 通过计算, 不仅对 $T_{1u} \otimes h_g$ JT 系统和各向异性效应有了较清楚的认识, 而且为处理其他 JT 系统的各向异性问题积累了经验. 当只研究系统的基态且不考虑各向异性的影响时, 么正平移变换方法足以满足研究的需要. 如果只研究电声耦合无限强的体系, 且高阶电声耦合项起主要作用时, 利用 Öpik-Pryce 方法足以能够解决问题. 标度变换方法虽然可以解决各种耦合强度的问题, 但它往往不单独使用. 首先, 它可利用么正平移变换的结果, 在已知势阱的位置基础上进行变换. 其次, 在求势阱中的约化频率时, 需用到约化矩阵, 而约化矩阵的求得可通过群论方法, 也可利用 Öpik-Pryce 方法. 但当不可约表示的约化中含有重复不可约表示时, 比如 H_g 在 D_{3d} 群下的约化, 必须利用 Öpik-Pryce 方法. 在特别复杂情况下, 有时需要先用群论方法对其约化, 使之成为方块对角矩阵, 然后再利用 Öpik-Pryce 方法求得最后的约化矩阵.

本文对 D_{3d} 势阱的研究, 清楚地再现了该系统在忽略二阶项时, 随线性耦合的加强, 势槽形成的过程. 不难看出, 本文所得到的势槽的能量与从 D_{5d} 势阱消失所得到的能量表达式完全相同, 这与理论的分析完全一致. 从而也进一步说明文献 [9] 与本文的正确和一致性. 在这基础上如何利用这些结果去解决相关的问题, 比如具有重复不可约表示性质的 D_{3d} 势阱间的声子重叠积分, 以及由此引起的隧道分裂的特征. 进而可计算各向异性对系统的激发态^[17, 18]和屏蔽自旋轨道耦合的约化因子的影响, 这样就会把对 C_{60} 分子的研究深入到含有 C_{60} 分子的晶体及相关物质的研究. 前面已提到, C_{60} 分子与碱金属原子形成的晶体具有高温超导的特性的机理还处在不确定状态, 其原因除电声相互作用之外是否涉及到精细结构的计算^[19]、相对论效应的能级修正^[20]以及纳米量级的超导研究^[21]都有待于进一步探讨.

在本课题完成的过程中, 得到了英国诺丁汉大学 Dunn 和 Bates 教授多次有益指导和帮助, 作者在此深表感谢.

- [1] Hebard A F *et al* 1991 *Nature* **350** 600
- [2] Loktev V M and Pashitskii E A 2002 *Low Temp. Phys.* **28** 295
- [3] Kinoshita N, Grigoryan L S, Kinoshita T and Tokumoto M 1997 *Solid State Commun.* **101** 871
- [4] Bersuker I B 2001 *Chem. Rev.* **101** 1067
- [5] Wang C L 1999 *Proceedings of XIV International Symposium on Electron-Phonon Dynamics and Jahn-Teller Effect, Erice Italy* ed by G Bevilacqua, L Martinelli and N Terzi (Singapore: World Scientific) p280
- [6] Chancey C C and O'Brien M C M 1997 *The Effect in C₆₀ and Other Icosahedral Complexes* (Princeton, New Jersey) p14-33
- [7] Qiu Q C, Chibotaru L F and Ceulemans A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 35104
- [8] Ceulemans A and Vanquickenborne L G 1989 *Struct. Bonding* **71** 126
- [9] Qiu Q C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 958 (in Chinese) [邱庆春 2003 物理学报 **52** 958]
- [10] Qiu Q C, Dunn J L, Bates C A, Abou-Ghantous M and Polinger V Z 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16155
- [11] Dunn J L and Bates C A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5996
- [12] Ceulemans A 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 5374
- [13] Öpik U and Pryce M H L 1957 *Proc. Roy. Soc. A* **238** 425
- [14] 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]
- [15] Qiu Q C 1998 *PhD Thesis* England UK: University of Nottingham
- [16] Liu Y M, Dunn J L, Bates C A and Polinger V Z 1997 *J. Phys. Condens. Matter* **9** 7119
- [17] Qiu Q C, Dunn J L and Bates C A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 75102
- [18] Ge Z M, Wang Z W, Zhou Y J, He L M and Liu G G 2003 *Chin. Phys.* **12** 488
- [19] Sheng Y, Zhu Z H, Wang R and Jiang G 2001 *Chin. Phys.* **10** 505
- [20] Li X D, Tan M L, Yi Y G, Sheng Y, Jiang G and Zhang Z H 2000 *Chin. Phys.* **9** 742
- [21] 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]

The phonon and energy splitting in the D_{3d} 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 3 July 2003; revised manuscript received 18 November 2003)

Abstract

In C_{60} molecules, the lowest unoccupied molecular orbital has T_{1u} symmetry. The orbital is easily occupied by an electron through molecular inner excitation or doping and becomes an active Jahn-Teller (JT) electronic state. The $T_{1u} \otimes h_g$ JT system is formed by the coupling of such an electronic state to a five-fold degenerate h_g -mode. The linear vibronic coupling in the system forms a trough on the adiabatic potential surface of the system, but D_{5d} and D_{3d} minima will be warped while considering the quadratic vibronic coupling. Phonon states in minima will have anisotropic effects and the vibrational frequencies should be different in different directions. This phenomenon will further affect the energy distribution, phonon overlap and tunneling effect in the system. The anisotropic effect is carefully studied in detail for D_{3d} minima. The energies and vibrational frequencies are calculated using unitary shift transformation, Öpik-Pryce method, scale transformation and energy minimization procedure. The energy gap and the variation of perturbation energy in minima are obtained in this paper and the same physical quantities in trough are derived through changing the values of the quadratic coupling constants.

Keywords: C_{60} , Jahn-Teller effect, anisotropy, vibronic coupling

PACC: 7120T, 7170E, 3130

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 34613).