物 理 学 报 Acta Phys. Sin. Vol. 60, No. 1 (2011) 017105

在群论框架下电子三重态与声子耦合的理论研究*

冯胜奇[1)] 方 海[1)] 邱庆春[2)†]
1)(韩山师范学院物理与电子工程系,潮州 521041)
2)(汕头大学医学院物理教研室,汕头 515041)

(2010 年 1 月 29 日收到;2010 年 5 月 10 日收到修改稿)

本文基于绝热近似和群论导出了电声耦合系统的哈密顿量的一般形式,讨论了电声耦合系统中的电子算符和活跃的声子模式. 应用幺正平移变换和能量最小化方法,进一步计算了正四面体群下 $T\otimes(e + t_2)$ 杨-泰勒系统中的激发态能量,从对称性的角度分析了 T_1 电子态的能级分裂以及晶格体系的对称性破缺,得出了对称性的破缺方式和电声耦合系统密切相关的结论. 结果表明:通过群论与对称性分析完全可以定性地解释由于电声耦合所造成的简并电子态的能级分裂,在某些情况下还可以给出分裂后的基态与激发态的对称性.

关键词: 电声耦合, 杨-泰勒畸变, 活跃的杨-泰勒声子模式, 电声耦合哈密顿量
PACS: 71.70.Ej, 31.50.Bc, 63.20.kd, 63.20.kg

1. 引 言

在掺杂的晶体或半导体中,往往能够形成具有一定对称性的轨道简并电子态[1—3]. 这些简并电子态通常都能与一定的声子模式耦合,其结果是破坏了系统原有的状态,使系统的对称性降低,从而造成系统能级分裂与基态能量降低. 这一现象实际上就是杨-泰勒(Jahn-Teller)效应[4],理论研究与实验都表明:这是由于电子态与原子核振动态耦合的结果. 应当指出的是:杨-泰勒效应只能发生在非线状体系中,此外,系统的简并也不能是 Kramers 简并.

在众多掺杂有金属原子的半导体或晶体中,当以杂质原子为中心,周围原子的分布构成正八面体或正四面体对称性时,系统的电子态会具有 T_1, T_2 或 E 的对称性,并且是简并的. 例如 GaAs:Cr^{3+},从 EPR 的光谱数据来看,GaAs:Cr^{3+} 具有正交晶系或斜方晶系对称性,而且 Cr^{3+} 处于具有 T_1 对称性的离子态[5]. 此电子态与声子的耦合就是一个典型的电声耦合,这一电声耦合系统在上世纪七、八十年代进行过广泛的讨论. 它所对应的杨-泰勒系统(JT 系统)就称之为 $T\otimes(e+t_2)$ 系统[6]. 对于 T_1 电子态,它不仅可以出现上面的耦合,而且也可以出现与 e 声子或 t_2 声子单独耦合的情况,即 T_1 态与其中一种声子耦合很强,而与另一种声子耦合很弱以致可以忽略不计. 假如当 T_1 态和 e 声子耦合很强,而与 t_2 声子耦合很弱时,此电声耦合系统就是四方晶系耦合,通常记为 $T\otimes e$;另一方面,假如 T_1 和 t_2 声子耦合很强但与 e 声子耦合很弱时,此电声耦合系统就是三角晶系耦合,通常记为 $T\otimes t_2$.

近年来的材料研究中发现,杨-泰勒效应是一个必须要考虑的因素,它对材料的性能以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[7],激光材料红宝石(Cr^{3+}:Al_2O_3)晶体[8]、反铁磁材料($CsNiCl_3$)及其掺杂物质($CsNiCl_3$:Mg^{2+})[9]、三维全息光学存储材料($LiNbO_3$:Fe^{3+})[10]、以及钨钛矿和汞锰矿铁磁材料[11—13]等的研究中都需要考虑杨-泰勒效应才能合理地解释这些材料的物理与化学性质. 而 $La_{1.2}Sr_{1.8-x}Ca_xMn_2O_7$ 晶体[14]和 $Nd_{0.5}Pb_{0.5-x}Sr_xMnO_3$ 材料[15]的几何结构与磁学特性也与杨-泰勒畸变有着密切的关系. 但是,在这些材料研究中很少有人真正应用杨-泰勒效应的理论,利用对称性破缺导致能级分裂的概念去解决此类问题. 本文将利用群论和对称性分析的方法论述杨-泰勒效应中的相关问题,阐明了杨-泰勒系统有效哈密顿量的构成与简化以

* 国家自然科学基金(批准号:50802118)资助的课题.
† 通讯联系人. E-mail:qcqiu@stu.edu.cn

©2011 中国物理学会 Chinese Physical Society

及二次量子化,分析了基于对称性破缺的能级分裂. 对四方晶系、三角晶系和斜方晶系的电声耦合系统,我们计算了势阱中的能量,并把计算结果与用群论和对称性破缺规则分析所得到的能级分裂结果进行了比较,发现二者的结论完全相同,而后者给出的物理图像较前者更加简明清晰.

2. 电子态与晶格振动耦合的对称性分析

2.1. 哈密顿量中的算符

为了把抽象的概念具体化,我们以 T_1 离子态为例来阐明杨-泰勒系统哈密顿量中所使用的算符应具有的对称性,其基本理念来源于体系的哈密顿量 H 在基态下的平均值

$$\overline{E} = \langle \psi_{T_1} | H | \psi_{T_1} \rangle \tag{1}$$

应该不为零. 由于哈密顿量是线性厄米的,因此在绝热近似下,哈密顿量中的电子算符与原子核位移坐标不仅是可以分离变量的,而且可以写成一系列对称算符之和,即

$$H = \sum_{\Gamma\gamma} f(Q_{\Gamma\gamma}) O_{\Gamma\gamma}, \tag{2}$$

其中 $Q_{\Gamma\gamma}$ 为对称化了的原子核振动坐标,$O_{\Gamma\gamma}$ 是具有 $\Gamma\gamma$ 对称性的电子算符. 这样,能量平均值不为零就等价于

$$\langle \psi_{T_1\lambda_i} | O_{\Gamma\lambda} | \psi_{T_1\lambda_k} \rangle \neq 0 . \tag{3}$$

根据 Wigner-Eckart 定理,上式可以化为一个常数乘以一个 CG 系数 $\langle \Gamma\gamma T_1\lambda_k | T_1\lambda_i \rangle$. 欲使所有分量的 CG 系数并不都为零,用群论的语言来描述就是要求 Γ 和 T_1 的直积分解一定含有 T_1 或者

$$T_1^* \otimes \Gamma \otimes T_1 \supset A_1 , \tag{4}$$

这说明上面的直积分解中含有恒等表示,因此就有不变量存在. 根据群论,如果群的某一表示可以写成几个表示的直和

$$D = \sum_j a_j D_{\Gamma_j}, \tag{5}$$

则它们的特征标满足如下关系:

$$\chi(R) = \sum_j a_j \chi^{(\Gamma_j)}(R), \tag{6}$$

其中 Γ_j 是群的不可约表示,且

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{*(\Gamma_j)}(R)\chi(R) . \tag{7}$$

如果将上式中的 $\chi(R)$ 看成(4)式左边的特征标,则

$$\chi(R) = \chi^{(T_1)}(R)^* \chi^{(\Gamma)}(R) \chi^{(T_1)}(R), \tag{8}$$

以 T_d 群为例,Γ 和 Γ_j 可为 A_1, A_2, E, T_1 和 T_2. 根据群论可以求得如下结果:

$$\begin{aligned}
&T_1^* \otimes A_1 \otimes T_1 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2 ,\\
&T_1^* \otimes A_2 \otimes T_1 = A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2 ,\\
&T_1^* \otimes E \otimes T_1 = A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 2T_1 \oplus 2T_2 ,\\
&T_1^* \otimes T_1 \otimes T_1 = A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 4T_1 \oplus 3T_2 ,\\
&T_1^* \otimes T_2 \otimes T_1 = A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus 3T_1 \oplus 4T_2 .
\end{aligned} \tag{9}$$

从上面的诸式中可以看出,只有 $\Gamma = A_2$ 时不满足方程(4),所以电子算符的对称性可取为 A_1, E, T_1 和 T_2,这个结果与 $\Gamma \otimes T_1 \supset T_1$ 完全等价. 至于是否每一个对称性算符都能出现在系统哈密顿量中,这要取决于电子态与原子的振动模式的耦合情况. 一般说来,具有确定对称性的算符必须与相同对称性的声子模式耦合方能对系统的相互作用哈密顿量有贡献,这样系统中"活跃的"声子模式将决定哈密顿量中电子算符的对称性.

2.2. "活跃的"杨-泰勒振动模式

所谓"活跃的"杨-泰勒振动模式,就是能够与电子态产生相互作用的模式. 这种相互作用能够改变体系的状态,比如使得杂质离子周围的原子位置发生微小变动,从而使原来较高对称性的体系变为较低对称性的体系,原来简并的电子能级发生分裂. 根据群论,当原子的振动模式被对称化后,它们就是体系所属对称点群的不可约表示之一或其分量,具体到 T_d 群下晶格振动模式的对称性就是 A_1, E 或者 T_2. 习惯上原子振动模式的对称性用小写字母表示,所以 T_1 电子态可与 a_1, e 或者 t_2 声子模式耦合,也就是说存在所谓的 $T_1 \otimes a_1$, $T_1 \otimes e$, $T_1 \otimes t_2$, $T_1 \otimes (a_1 + e)$, $T_1 \otimes (a_1 + t_2)$ 和 $T_1 \otimes (e + t_2)$ JT 系统. 很明显,a_1 是"呼吸"模式,在原子核位移中具有整体对称性,它在振动过程中只改变体系的大小,而不改变其对称性,因此对能级所造成的影响只是平行移动,不会使能级分裂,故 T_1 与 a_1 模式的耦合在研究能级分裂时可以忽略. 这样,能使我们感兴趣的 JT 耦合只有三种 $T_1 \otimes e$, $T_1 \otimes t_2$ 和 $T_1 \otimes (e + t_2)$. 上面的分析同样适合 T_2 电子态,故在书写这些系统时我们往往忽略下标,将 T_1 或者 T_2 统一写成 T. 值得强调的是 $T \otimes a_1$ 作为一个 JT 系统去研究是没有多大意义的. 但是在研究单轴压力对吸收谱线的影响时,特别对同一晶体施加不同轴向压力时,此项则不能忽略,它就是对任何方向的压力显示出的应

力能量,是一个作为模拟参数的待定值[16].

3. 系统的哈密顿量

3.1. 哈密顿量的构成

凡涉及到JT系统,都是多原子体系,一般说来,多原子体系的哈密顿量都是比较复杂的. 它不仅包含电子的动能,原子核的振动动能,还包含电子与电子之间,原子核和原子核之间以及电子与原子核之间的相互作用能. 严格求解这种复杂的量子体系是非常困难的. 为了简化运算,人们往往采用一些近似方法. 比较典型的有绝热近似和在绝热近似基础上的Born-Oppenheimer近似. 实际上,我们要研究的对象并非系统的整体平移和转动,而是电子和原子核振动之间的相互作用. 在绝热近似的框架下,可以分别求解系统的平移和转动的贡献,并在假定原子核不动时求解系统的状态,然后再把原子核偏离势能最低点的振动作为微扰来进一步求解问题. 一般说来,如果简并的电子态是由于对称性引起的,那么原子的振动态亦将呈现出一定的对称性. 在绝热近似的框架下,不考虑整体平移和转动,系统的哈密顿量可写成如下的形式:

$$H(r,Q) = H(r) + V(r,Q) + T(Q), \tag{10}$$

其中r表示电子坐标,包括空间与自旋,Q表示原子核的振动坐标,$H(r)$包含电子间的相互作用能以及电子动能,$T(Q)$是原子核的动能,$V(r,Q)$是电子与原子核,原子核与原子核间的相互作用势能. 这个系统可以用绝热近似或Born-Oppenheimer近似进行求解. 当系统的电子态在能量的最低点Q_0是简并或准简并时,绝热近似和Born- Oppenheimer近似都不再适用于探讨势阱附近系统电子态的行为特征. 因此,在势能面的最低点Q_0附近系统的行为就需要作进一步的分析与研究. 然而,系统的原子核并没有冻结在Q_0点,而是围绕Q_0点在振动. 如果原子核振动的幅度很小,就可以将哈密顿量中的相互作用势能$V(r, Q)$在Q_0点附近展开成泰勒级数(保留至二阶项):

$$V(r,Q) = V(r,Q_0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i}\right)_0 (Q_i - Q_{i0}) + \frac{1}{2}\sum_{ij}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j}\right)_0 (Q_i - Q_{i0})(Q_j - Q_{j0}), \tag{11}$$

式中的$Q_i(i = 1,2,\cdots)$是非对称的独立振动模式,利用群论中的投影算符方法可以将(11)式写成以对称性振动模式$Q_{\Gamma\gamma}$展开的形式[17]

$$V(r,Q) = V(r,Q_0) + \sum_{\Gamma\gamma} V_{\Gamma\gamma}(r) Q_{\Gamma\gamma} + \frac{1}{2}\sum_{\Gamma_1\gamma_1}\sum_{\Gamma_2\gamma_2} W_{\Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2}(r) Q_{\Gamma_1\gamma_1} Q_{\Gamma_2\gamma_2}, \tag{12}$$

式中$V_{\Gamma\gamma}(r)$与$Q_{\Gamma\gamma}$都具有$\Gamma\gamma$的对称性,而$W_{\Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2}(r)$和$Q_{\Gamma_1\gamma_1} Q_{\Gamma_2\gamma_2}$则都具有二阶张量$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$的变换性质,其中

$$V_{\Gamma\gamma}(r) = \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\Gamma\gamma}}\right)_{Q_0},$$

$$W_{\Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2}(r) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\Gamma_1\gamma_1}\partial Q_{\Gamma_2\gamma_2}}\right)_{Q_0}.$$

根据张量的变换性质[18,19]

$$\{W(\Gamma_1 \otimes \Gamma_2)\}_{\Gamma\gamma} = \sum_{\gamma_1\gamma_2} W_{\Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2}(r)\langle \Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2 \mid \Gamma\gamma\rangle, \tag{13a}$$

$$\{Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}\}_{\Gamma\gamma} = \sum_{\gamma_1\gamma_2} Q_{\Gamma_1\gamma_1} Q_{\Gamma_2\gamma_2}\langle \Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2 \mid \Gamma\gamma\rangle, \tag{13b}$$

以及CG系数的正交性

$$\sum_{\Gamma\gamma}\langle \Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2 \mid \Gamma\gamma\rangle\langle \Gamma\gamma \mid \Gamma_1\gamma_1' \Gamma_2\gamma_2'\rangle = \delta_{\gamma_1\gamma_1'}\delta_{\gamma_2\gamma_2'}, \tag{14}$$

利用(12),(13)和(14)式,可将(10)式改写为

$$H(r,Q) \cong H(r,Q_0) + \sum_{\Gamma\gamma} V_{\Gamma\gamma}(r) Q_{\Gamma\gamma} + \frac{1}{2}\sum_{\Gamma\gamma}\sum_{\Gamma_1\Gamma_2}\{W(\Gamma_1 \otimes \Gamma_2)\}_{\Gamma\gamma} \times \{Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}\}_{\Gamma\gamma} + T(Q), \tag{15}$$

其中

$$H(r,Q_0) = H(r) + V(r,Q_0)$$

是只与电子有关的哈密顿量,它描述了当原子核固定在Q_0时电子态的能量. (15)式中的第二和第三项中都含有电子算符和声子算符,它们反映了电子态与核振动之间的耦合,因此我们通常称作电声耦合哈密顿量.

3.2. 对称算符的等价表示

在电子基态下,$H(r,Q_0)$的矩阵元是已知的,同样地,$T(Q)$在电子基态下的矩阵元也很容易计算. 因此在方程(15)中,只有两项矩阵元需要考虑,即$W\{\Gamma_1\otimes\Gamma_2\}_{\Gamma\gamma}$和$V_{\Gamma\gamma}(r)$. 该矩阵元的计算需要应用等价算符方法[20],即应用Wigner-Eckart定理

$$\langle \Lambda_1\lambda_i \mid O_{\Gamma\gamma} \mid \Lambda_2\lambda_j \rangle = \langle \Lambda_1 \| O_\Gamma \| \Lambda_2 \rangle \times \langle \Gamma\gamma\Lambda_2\lambda_j \mid \Lambda_1\lambda_i \rangle, \quad (16)$$

其中 $|\Lambda_r\lambda_k\rangle$ 是简并的电子态，$\langle \Lambda_1 \| O_\Gamma \| \Lambda_2 \rangle$ 是与分量 λ_k 无关的约化矩阵元，对确定对称性的基态和算符而言，它只不过是一个常数而已. 应用(16)式，可以求出与 $V_{\Gamma\gamma}$ 和 $W\{\Gamma_1 \otimes \Gamma_2\}_{\Gamma\gamma}$ 等价的电子算符，结合我们研究的体系，令 $\Lambda_1 = \Lambda_2 = T_1$，相应的分量取为 γ_k，则

$$\langle T_1\gamma_i \mid V_{\Gamma\gamma} \mid T_1\gamma_j \rangle = \langle T_1 \| V_\Gamma \| T_1 \rangle \times \langle \Gamma\gamma T_1\gamma_j \mid T_1\gamma_i \rangle, \quad (17)$$

$$\langle T_1\gamma_i \mid \{W(\Gamma_1 \otimes \Gamma_2)\}_{\Gamma\gamma} \mid T_1\gamma_j \rangle = \langle T_1 \| W^{\Gamma}_{\Gamma_1\Gamma_2} \| T_1 \rangle \times \langle \Gamma\gamma T_1\gamma_j \mid T_1\gamma_i \rangle. \quad (18)$$

轨道等价算符 $L_{\Gamma\gamma}(r)$ 与 $V_{\Gamma\gamma}$ 和 $W\{\Gamma_1\otimes\Gamma_2\}_{\Gamma\gamma}$ 具有相同的对称性，且只作用在电子基态上. 该算符亦可写为

$$\langle T_1\gamma_i \mid L_{\Gamma\gamma} \mid T_1\gamma_j \rangle = \langle T_1 \| L_\Gamma \| T_1 \rangle \times \langle \Gamma\gamma T_1\gamma_j \mid T_1\gamma_i \rangle. \quad (19)$$

由方程(17)，(18)和(19)可求得

$$V_{\Gamma\gamma}(r) = \frac{\langle T_1 \| V_\Gamma \| T_1 \rangle}{\langle T_1 \| L_\Gamma \| T_1 \rangle} L_{\Gamma\gamma}(r), \quad (20)$$

$$\{W(\Gamma_1 \otimes \Gamma_2)\}_{\Gamma\gamma}(r) = \frac{\langle T_1 \| W^{\Gamma}_{\Gamma_1\Gamma_2} \| T_1 \rangle}{\langle T_1 \| L_\Gamma \| T_1 \rangle} L_{\Gamma\gamma}(r). \quad (21)$$

对给定的不可约表示，约化矩阵元只是一个与对称性有关的常数，所以方程(20)和(21)右边的常数部分可分别记为 V_Γ 和 $V^{\Gamma}_{\Gamma_1\Gamma_2}$，将(20)和(21)式代入(15)式就可以得到简化的哈密顿量表达式. 该简化表达式还可以进一步写成我们所期待的形式. 如果取 $H(r,Q_0)$ 对应的能级为参考能级，则此项的贡献就可以略去；$T(Q)$ 为振动动能项，在简并的电子基态下是对角的，其振动势能项含在二次项中，它们都具有 A_1 对称性，对应的电子算符是单位算符，记为 L_{A1}，这样电声耦合哈密顿量(15)可进一步简化为

$$H(r,Q) = H_{\text{vib}} + H_{\text{linear}} + H_{\text{quad}}, \quad (22)$$

其中

$$H_{\text{vib}} = \sum_{\Gamma\gamma} \left[\frac{P^2_{\Gamma\gamma}}{2\mu_\Gamma} + \frac{1}{2}\mu_\Gamma\omega^2_\Gamma Q^2_{\Gamma\gamma}\right] L_{A_1}, \quad (22a)$$

$$H_{\text{linear}} = \sum_{\Gamma\gamma} V_\Gamma Q_{\Gamma\gamma} L_{\Gamma\gamma}(r), \quad (22b)$$

$$H_{\text{quad}} = \frac{1}{2}\sum_{\Gamma_1\Gamma_2}\sum_{\Gamma\neq A1}\sum_{\gamma} V^{\Gamma}_{\Gamma_1\Gamma_2}\{Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}\}_{\Gamma\gamma} L_{\Gamma\gamma}(r). \quad (22c)$$

式(22)就是含有电声相互作用二次项的杨-泰勒系统的哈密顿量，线性项中只含电子和声子的作用，二次项中不仅含电子与声子相互作用，也含有声子与声子的相互作用. 根据研究目的的不同对该哈密顿的求解有多种方法[3,21,22]. 有些情况下，把 H_{vib} 看成完整的量较为简单，因为其结果就是已知的谐振子能级 $(n+1/2)\hbar\omega$，是叠加到电子能级上的声子能级，对电子能级的分裂不产生影响. 但当研究声子空间的各项异性时，也就是由于原子振动对势能面的影响时，可略去振动动能项，将振动势能项、线性项与二次项合在一起，用 Öpik-Pryce 方法[21]进行处理. 在哈密顿量(22)式中，二次项中的 $\{Q_{\Gamma1}\otimes Q_{\Gamma2}\}_{\Gamma\gamma}$ 可以利用(13b)式写出，$P_{\Gamma\gamma}$ 和 $Q_{\Gamma\gamma}$ 都很容易由声子的产生和湮没算符表示.

3.3. 等价轨道电子算符的二次量子化

等价的轨道电子算符可以有不同的表示形式，它可以用轨道动量算符的同构算符构成，亦可以用具有不同电子态的产生和湮没算符表示[3]. 利用方程(19)，取 $\langle T_1 \| L_\Gamma \| T_1 \rangle = 1$，并利用电子态的完备性关系

$$\sum_i |T_1\gamma_i\rangle\langle T_1\gamma_i| = 1, \quad (23)$$

可推得

$$L_{\Gamma\gamma} = \sum_{i,j} \langle \Gamma\gamma T_1\gamma_j \mid T_1\gamma_i \rangle |T_1\gamma_i\rangle\langle T_1\gamma_j|. \quad (24)$$

定义 c_i 为电子态的湮没算符，满足

$$c_i |T_1\gamma_j\rangle = \delta_{ij}|0\rangle. \quad (25)$$

利用电子态的完全性关系，电子的湮没算符可表示为

$$c_i = |0\rangle\langle T_1\gamma_i|. \quad (26)$$

将上式两边作用到左矢空间的 $\langle 0|$ 上，可得

$$\langle 0|c_i = \langle T_1\gamma_i|. \quad (27)$$

因此 c_i 在左矢空间中是电子的产生算符. 取(26)式两边的厄米共轭，可得右矢空间的电子产生算符表达式

$$c_i^+ = |T_1\gamma_i\rangle\langle 0|. \quad (28)$$

将此产生算符再作用到不为零的电子态 $|T_1x_j\rangle$ 上，可得

$$c_i^+ |T_1\gamma_j\rangle = |T_1\gamma_i\rangle\langle 0 \mid T_1\gamma_j\rangle = 0. \quad (29)$$

这说明上面定义的算符满足全同粒子的费米系统，在一个态上不可能存在两个电子. 将(27)式及其厄米共轭代入(24)式,可得等价轨道电子算符的表达式

$$L_{\Gamma\gamma} = \sum_{i,j} \langle \Gamma\gamma T_1\gamma_j \mid T_1\gamma_i \rangle c_i^+ c_j . \qquad (30)$$

不难看出,这样处理并不影响电子算符在基态下的矩阵元. 利用相关的 CG 系数,很容易求得电子算符的二次量子化表达式. 在电子态空间,也可求出其矩阵表示. 比如当 $\Gamma = E, \gamma = \theta$ 时,

$$\begin{aligned} L_{E\theta} &= \sum_{i,j=1}^{3} \langle E\theta T_1\gamma_j \mid T_1\gamma_i \rangle c_i^+ c_j \\ &= \langle E\theta T_1 x_1 \mid T_1 x_1 \rangle c_1^+ c_1 \\ &\quad + \langle E\theta T_1 x_1 \mid T_1 y \rangle c_2^+ c_1 + \cdots \\ &= -\frac{1}{2}(c_1^+ c_1 + c_2^+ c_2 - 2c_3^+ c_3), \end{aligned} \qquad (31)$$

其矩阵表示为

$$L_{E\theta} = -\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}. \qquad (32)$$

3.4. 哈密顿量的二次量子化

当考虑振动模式的二次量子化时,还可将振动坐标和对应共轭动量 $Q_{\Gamma\gamma}$ 和 $P_{\Gamma\gamma}$ 写成

$$Q_{\Gamma\gamma} = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_\Gamma \omega_\Gamma}}(b_{\Gamma\gamma}^+ + b_{\Gamma\gamma}), \qquad (33a)$$

$$P_{\Gamma\gamma} = -\mathrm{i}\sqrt{\frac{\hbar\mu_\Gamma \omega_\Gamma}{2}}(b_{\Gamma\gamma}^+ - b_{\Gamma\gamma}). \qquad (33b)$$

将(30)及(33)式代入(22)式,就得到有效哈密顿量的二次量子化表达式为

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\Gamma\gamma} \hbar\omega_\Gamma (b_{\Gamma\gamma}^+ b_{\Gamma\gamma} + \frac{1}{2}) L_{A_1} + \sum_{\Gamma\gamma} K_\Gamma (b_{\Gamma\gamma}^+ + b_{\Gamma\gamma}) L_{\Gamma\gamma} \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{\Gamma_1\Gamma_2}\sum_{\Gamma\neq A}\sum_{\gamma_1\gamma_2\gamma} K_{\gamma_1\gamma_2\gamma}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma}(b_{\Gamma_1\gamma_1}^+ + b_{\Gamma_1\gamma_1}) \\ &\quad \times (b_{\Gamma_2\gamma_2}^+ + b_{\Gamma_2\gamma_2}) L_{\Gamma\gamma}, \end{aligned} \qquad (34)$$

其中

$$K_\Gamma = -V_\Gamma \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_\Gamma\omega_\Gamma}},$$

$$K_{\gamma_1\gamma_2\gamma}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma} = \frac{\hbar V_{\Gamma_1\Gamma_2}^{\Gamma}}{2} \cdot \frac{\langle \Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2 \mid \Gamma\gamma \rangle}{\sqrt{\mu_{\Gamma_1}\mu_{\Gamma_2}\omega_{\Gamma_1}\omega_{\Gamma_2}}}.$$

在(34)式的推导过程中应用了(13b)式. 值得指出的是,本节对哈密顿量的处理方法适合任何对称性的电声耦合系统.

4. 简并的 T_1 能级在电声耦合下的分裂及对称性分析

电声耦合形成不同对称性的势能面,在势能面上往往存在着具有对称性分布的势阱. 这些势阱中的能级往往是分裂的,但有时也存在部分简并状态. 具有相同对称性的若干个势阱都具有完全相同的能量或能量分布. 就 JT 效应而言,电子态的能级简并是由系统的对称性引起. 当电声耦合造成对称性破缺时,必然导致能级分裂. 一般而言,只要势能面有势阱形成,势阱中的对称性必然低于体系的对称性,势阱中的能级分裂可以通过量子理论来计算,但如果利用群论进行分析,物理图像就会更清晰. 下面就用群论的方法来分析 T_d 群下 T_1 电子态与声子的耦合. 如果没有电声耦合,T_1 离子处于正四面体的中心,整个体系具有 T_d 群的对称性. 在这个体系中,存在着两种活跃的声子模式,e 和 t_2. Bates 等给出了几种电声耦合模式的结果[3]:1) 当 T_1 电子态只与 e 声子耦合时,此即 $T\otimes e$ JT 系统,在此势能面上有三个势阱,且具有相同的基态能量 E_{Eg}. 2) 当 T_1 电子态只与 t_2 声子模式耦合时,就是 $T\otimes t_2$ JT 系统,系统的势能面上有四个势阱,势阱中的基态各不相同,但都具有相同的能量 E_{Tg}. 3) 当 T_1 电子态同时与 e 和 t_2 声子耦合时,形成 $T\otimes(e+t_2)$ JT 系统,系统的势能面上有六个势阱,阱中的基态具有相同的能量 E_{ETg}. 下面利用群论的方法来分析这三种耦合情况下 T_1 能级的分裂情况.

4.1. $T\otimes e$ JT 系统(四角晶系)

首先假定我们研究的晶格体系属于立方晶系,所研究的系统具有 T_d 群的对称性. 当系统的电子态 T_1 与 e 声子耦合时,T_d 群的对称性将不复存在,而是具有四角晶系的某种对称性. 体系也将由立方晶系降低为四角晶系. 四角晶系的对称性分属七个点群,它们是 $C_4, S_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2d}$ 和 D_{4h}. 如果原来的体系是 T_d 群的对称性,在此类电声耦合下,系统只可能存在 D_{2d} 的对称性,这是因为上述七个晶体点群中,只有 D_{2d} 是 T_d 的直属子群. 但 S_4 是 D_{2d} 的子群,它是当 D_{2d} 中去掉 $2C_2$ 和 $2\sigma_d$ 对称性后形成的子群,也是对称性进一步破缺的结果. 根据群论 T_1 表示在 D_{2d} 下的分解为

$$T_1 = A_2 + E. \qquad (35)$$

由于 E 是二维的,所以能级分裂为两条,其中一条是二重简并的. 进一步研究发现,当体系由 D_{2d} 破缺到 S_4 时,能级不再分裂,只是所属电子态的对称性有所改变,A_2 变成为 A,而 E 仍然是二重简并.

4.2. $T\otimes t_2$ JT 系统(三角晶系)

当系统的 T_1 电子态只与 t_2 声子耦合时,系统对称性也会降低,晶格体系由原来的立方晶系破缺为三角晶系. 属于三角晶系的子群有五个,它们分别是 C_3,$S_6(C_{3i})$,D_3,C_{3v} 和 D_{3d}. 只有 C_{3v} 是 T_d 的直属子群. 因此,系统对称性破缺的最大概率是从 T_d 到 C_{3v}. 根据 T_d 和 C_{3v} 的特征标表,可以得出电子态不可约表示的分解与(35)式相同. 在这种情况下,能级仍然分裂为两条,其中一条也是二重简并的. 如果电声耦合进一步增强,C_{3v} 的对称性可能被降低到 C_3,但能级不会再分裂.

4.3. $T\otimes(e+t_2)$ JT 耦合系统

当系统的电子态同时与 e 和 t_2 两种声子耦合时,晶格体系将会从原来的立方晶系破缺到斜方晶系(正交晶系). 其对称性由原来的正四面体群 T_d 破缺到它的子群 D_2 或 C_{2v}. 由群的特征标表,不难求出从 T_d 群到 D_2 群的对称性分解为

$$T_1 = B_1 + B_2 + B_3 . \tag{36}$$

由于 C_{2v} 和 D_2 同构,同样可求得 T_d 到 C_{2v} 群的分解为

$$T_1 = A_2 + B_1 + B_2 . \tag{37}$$

值得注意的是,D_2 和 C_{2v} 都不是 T_d 群的直属子群,而是直属子群 D_{2d} 的子群. 从上面不可约表示的分解来看,在此种耦合下,电子态的简并将全部消除,能级被分裂成三条. 这是三种电声耦合模式下唯一的一种可以全部解除电子态简并的耦合.

4.4. 强耦合下电子能级分裂的理论计算

为了验证上面利用群论的定性分析是否正确,我们结合一个具体的耦合系统进行理论计算. 对于 $T\otimes(e+t_2)$JT 系统,早在上世纪七、八十年代就有过比较深入的研究. 现以 Bates 等的研究结果为基础[3],对该系统作进一步的分析和计算,以求出势能面上势阱中的激发态及激发态对应的能量. 利用 Bates 等 l 给出的势阱[3]的位置,不难求出势阱中的激发态及其能量,所有的结果都显示在表 1 中,表中参数由下列式子给出:

$$\begin{aligned}
&E_{Eg} = -\frac{V_E^2}{2\mu\omega_E^2},\ E_{Ee} = \frac{V_E^2}{\mu\omega_E^2},\\
&E_{Tg} = -\frac{V_T^2}{2\mu\omega_T^2},\ E_{Te} = \frac{V_T^2}{\mu\omega_T^2},\\
&E_{ETg} = -\frac{V_E^2}{8\mu\omega_E^2} - \frac{3V_T^2}{8\mu\omega_T^2},\\
&E_{ETe1} = -\frac{V_E^2}{8\mu\omega_E^2} + \frac{9V_T^2}{8\mu\omega_T^2},\\
&E_{ETe2} = \frac{5V_E^2}{8\mu\omega_E^2} + \frac{3V_T^2}{8\mu\omega_T^2},
\end{aligned} \tag{38}$$

其中带有下标"g"的表示基态能量,带有下标"e"的表示激发态能量,$e1$ 与 $e2$ 分别表示第一与第二激发态. 值得说明的是,并非第二激发态的能量一定比第一激发态的能量高,他们的大小决定于耦合常数及振动频率的取值.

表 1　势阱中的电子态及其能量. 表中的(a,b,c)是电子态$(a|x;0\rangle + b|y;0\rangle + c|z;0\rangle)$的简写形式,电子态的能量的具体表达式由(38)式给出

JT 系统	势阱	电子态	能量	对称性
$T_1\otimes e$	1	(0,0,1)	E_{Eg}	A_2
		(1,0,0),(0,1,0)	E_{Ee}	E
	2	(0,1,0)	E_{Eg}	A_2
		(1,0,0),(0,0,1)	E_{Ee}	E
	3	(1,0,0)	E_{Eg}	A_2
		(0,1,0),(0,0,1)	E_{Ee}	E
$T_1\otimes t_2$	1	(−1, −1, 1)	E_{Tg}	A_2
		(1, 0, 1),(−1, 1, 0)	E_{Te}	E
	2	(1, −1, 1)	E_{Tg}	A_2
		(−1, 0, 1),(1, 1, 0)	E_{Te}	E
	3	(−1, 1, 1)	E_{Tg}	A_2
		(1, 0, 1),(1, 1, 0)	E_{Te}	E
	4	(1, 1, 1)	E_{Tg}	A_2
		(−1, 0, 1),(−1, 1, 0)	E_{Te}	E
$T_1\otimes(e+t_2)$	1	(1, 1, 0)	E_{ETg}	
		(−1, 1, 0), (0, 0, 1)	E_{ETe1}, E_{ETe2}	B_1,B_2,B_3
	2	(−1, 1, 0)	E_{ETg}	
		(1, 1, 0), (0, 0, 1)	E_{ETe1}, E_{ETe2}	B_1,B_2,B_3
	3	(0, 1, 1)	E_{ETg}	
		(0, −1, 1), (1, 0, 0)	E_{ETe1}, E_{ETe2}	B_1,B_2,B_3
	4	(0, −1, 1)	E_{ETg}	
		(0, 1, 1), (1, 0, 0)	E_{ETe1}, E_{ETe2}	B_1,B_2,B_3
	5	(1, 0, 1)	E_{ETg}	
		(−1, 0, 1), (0, 1, 0)	E_{ETe1}, E_{ETe2}	B_1,B_2,B_3
	6	(−1, 0, 1)	E_{ETg}	
		(1, 0, 1), (0, 1, 0)	E_{ETe1}, E_{ETe2}	B_1,B_2,B_3

从表 1 中可以看出,势阱中能量分裂的计算结果与前面的群论分析完全一致,群论分析无法给出能级的大小. 但是群论分析不仅可以给出能级分裂的条数,而且还可以给出能级或电子态的对称性. 两者相互补充. 但对于斜方晶系的情况,基态对称性比较难于确定,这不仅仅和电子态的表达式有关,也和势阱的位置相关. 这种关系可以很容易地从 $T\otimes(e+t_2)$ 系统中电子态的表达式看出,一个势阱中的电子基态,可能是另一个势阱的激发态,这给利用纯电子态确定斜方晶系电子态的对称性增加了一定的难度. 仔细分析后可知,对于斜方晶系,系统本身就存在一定的不确定因素. 以 D_2 为例,在 T_d 群中,有三个等价的 C_2 转动. 在其子群 D_{2d} 中,只有两个等价的 C_2,另一个 C_2 却不同,那么这个特殊的 C_2 是绕 x,y 还是绕 z 轴转动,就存在一个选择问题. 如果我们假定系统不能直接从 T_d 到 D_2,而是从 T_d 先破缺到 D_{2d},然后由 D_{2d} 再到 D_2. 这样三重简并的能级就先分裂为两条,单重态 A_2 和二重简并态 E,然后 E 又再分裂成两条. 进一步的计算可知,当取 D_{2d} 中的特殊 C_2 是绕 z 轴旋转时,D_{2d} 中的 A_2 对应 D_2 中的 B_1,D_{2d} 中的 E 分裂为 B_2 和 B_3;当取 C_2 为绕 y 轴旋转时,A_2 对应 D_2 中的 B_2,E 分裂为 B_1 和 B_3;当取 C_2 绕 x 轴旋转时,A_2 对应 D_2 中的 B_3,E 分裂为 B_1 和 B_2. 在表 1 中的斜方晶系下,如果取 $V_E = V_T$,$\omega_E = \omega_T$,可以得到一个单态基态能量和一个二重简并的激发态能量. 显然,此时的系统应具有 D_{2d} 的对称性,基态具有 A_2 对称性,两个简并的激发态具有 E 对称性. 根据这种状态推理,斜方晶系的基态应对应于 D_{2d} 中的 A_2 对称性,在 D_2 中取 B_1,B_2 还是 B_3 决定于系统从 T_d 向 D_2 破缺时哪个轴具有特殊的位置. 因此,该系统的基态有可能是 B_1 或 B_2 对称性,也有可能具有 B_3 对称性.

5. 结论与讨论

本文以群的理论为依托,对电声耦合系统的哈密顿量的建立进行了较为细致的论述. 利用本文的结果,只要知道系统的对称性,知道相关的 CG 系数,就可写出系统的哈密顿量. 对于某些对称性不确定的系统,可以首先作出对称性耦合的假定,然后进行理论计算与模拟,从而确定或排除某种系统的对称性. 多数时候,也许我们需要多次尝试,才能确定系统的对称性. 在电子算符二次量子化处理中,文中引入了轨道电子的产生和湮没算符,从算符的性质可以看出,它们是满足 Pauli 不相容原理的全同费米子,这正说明了我们引入的算符是有物理意义的,不仅仅是纯数学的处理. 作为特例,我们还把文中导出的哈密顿量表达式应用于 $T\otimes(e+t_2)$ JT 系统,得到与文献[3]一致的结果. 利用群论的方法,本文还把量子计算与对称性分析结合在一起,探讨了 $T\otimes e$,$T\otimes t_2$ 和 $T\otimes(e+t_2)$ JT 系统中的能级分裂问题,并对电子态的对称性作了讨论. 在讨论电声耦合的同时,我们还联系到晶格体系对称性的破缺,讨论了在几种不同的电声耦合模式下,晶格体系的对称性将可能从立方晶系破缺到四角晶系、三角晶系或斜方晶系. 文中使用的方法适用于任何涉及对称性破缺导致能级分裂的 JT 系统.

对于电子与声子强耦合系统,势能面上势阱的势垒是无限高的. 当系统的电声耦合不是足够强,一个势阱中的声子态与另一个势阱中的声子态将出现重叠区域,此时,势阱中的电子态已不是好的本征态,系统的对称性也不再是强耦合势阱中的对称性. 此时系统的本征态可用投影算符来求得[5, 23],系统的能级及状态将按 T_d 群下的不可约表示重新分配,同时还可以求出系统的反演分裂(或隧道分裂). 此外二次项的贡献亦不能简单地忽略,因为在进行 Ham 约化因子[24, 25]计算和系统各向异性效应[26,27]的分析时都必需考虑二次项的贡献. 这将构成我们下一步的工作.

[1] Luo X, Martin R M 2005 *Phys. Rev.* B **72** 035212

[2] Sartbaeva A, Wells S A, Thorpe M F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 065501

[3] Bates C A, Dunn J L, Sigmund E 1987 *J. Phys.* C: *Solid State Phys.* **20** 1965

[4] Jahn H A, Teller E 1937 *Proc. R. Soc.* A **161** 220

[5] Hallam L D, Bates C A, Dunn J L 1992 *J. Phys.*: *Condens. Matter* **4** 6775

[6] Bates C A 1978 *Phys. Rep.* **35** 187

[7] Wu J B, Wang Z C 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1320 (in Chinese)

[吴建斌、王志成 1991 物理学报 **40** 1320]
[8] Yin C H, Zhang L, Zhao J P, Jiao Y, Song N, Ru R P, Yang L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6055 (in Chinese) [殷春浩、张雷、赵纪平、焦 杨、宋 宁、茹瑞鹏、杨 柳 2006 物理学报 **55** 6055]
[9] Yin C H, Jiao Y, Song N, Ru R P, Yang L, Zhang L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5471 (in Chinese) [殷春浩、焦 杨、宋 宁、茹瑞鹏、杨 柳、张 雷 2006 物理学报 **55** 5471]
[10] Lü H P, Yin C H, Wei X S, Niu Y X, Song N, Ru R P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6608 (in Chinese) [吕海萍、殷春浩、魏雪松、钮应喜、宋 宁、茹瑞鹏 2007 物理学报 **56** 6608]
[11] Wu W B, Huang D J, Huang C M, Hsu C H, Chang C F, Lin H J, Chen C T 2007 *J. Magnetism and Magnetic Materials* **310** 813
[12] Rout G C, Nilima P, Behera S N 2007 *Physica* B: *Condensed Matter* **387** 259
[13] Zheng G H, Ma Y Q, Zhu X B, Sun Y P 2007 *Solid State Communications* **142** 217
[14] He L H, Zhang P L, Yan Q W 2001 *Chin. Phys.* **10** 853
[15] Lu Y, Li Q A, Di N L, Ma X, Kou Z Q, Luo Z, Cheng Z H 2003 *Chin. Phys.* **12** 789
[16] Al-Shaikh A M, Qiu Q C, Roura P, Ulrici W, Clerjaud B, Bates C A, Dunn J L 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 3367
[17] Bersuker I B, Polinger V Z 1989 *Vibronic interactions in molecules and crystals* (Berlin: Springer) pp6—8
[18] Griffth J S 1961 The irreducible tensor methods for molecular symmetry groups (London: Cambridge University Press) pp136—139
[19] Qiu Q C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 958 (in Chinese) [邱庆春 2003 物理学报 **52** 958]
[20] Stevens K W H 1952 *Proc. Phys. Soc.* A **65** 209
[21] Öpik U, Pryce M H L 1957 *Proc. R. Soc.* A **238** 425
[22] Ceulemans A 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 5374
[23] Qiu Q C, Dunn J L, Bates C A 2001 *Phys. Rev.* B **64** 075102
[24] Hallam L D, Dunn J L, Bates C A 1992 *J. Phys: Condens. Matter* **4** 6797
[25] Qiu Q C, Dunn J L, Bates C A, Abou-Ghantous M, Polinger V Z 2000 *Phys. Rev.* B **62** 16155
[26] Qiu Q C 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2292 (in Chinese) [邱庆春 2004 物理学报 **53** 2292]
[27] Qiu Q C, Qiao F 2006 *Chin. Sci. Bull.* **51** 2553

Theoretical studies on vibronic Jahn-Teller systems using group theory*

Feng Sheng-Qi[1)] Fang Hai[1)] Qiu Qing-Chun[2)†]
1) (*Department of physics and electronic engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China*)
2) (*Department of physics and informatics, Medical College, Shantou University, Shantou 515041, China*)
(Received 29 January 2010; revised manuscript received 10 May 2010)

Abstract

A general form of Hamiltonian for vibronic Jahn-Teller systems is derived on the basis of adiabatic approximation and group theory. The electronic operators and active Jahn-Teller modes appearing in a vibronic system are also discussed. Further calculations of excited states in minima are carried out using unitary transformation method and energy minimization procedure. The results of energy splitting for an electronic triplet Jahn-Teller system are analyzed and compared with particular reference to tetrahedral and its related crystal systems. It is shown that the lift of electronic degeneracy can be quantitatively described by the decomposition of irreducible representations of related group and subgroups.

Keywords: vibronic coupling, Jahn-Teller distortion, active Jahn-Teller modes, vibronic Hamiltonian
PACS: 71.70.Ej, 31.50.Bc, 63.20.kd, 63.20.kg

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50802118).
† Corresponding author. E-mail: qcqiu@stu.edu.cn