

具有 D_{4h} 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的 Jahn-Teller 效应与能级分裂*

冯胜奇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与信息学系, 汕头 515041)

(2010年6月27日收到; 2010年8月27日收到修改稿)

依据量子理论与配位场理论, 利用群论和对称性分析的方法探讨了 C_4^{2+} 分子在具有 D_{4h} 对称性构型时, $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ 系统的 Jahn-Teller 效应中的相关问题. 研究了 C_4^{2+} 分子的电子态与声子态的对称性及其活跃声子态, 讨论了系统声子间的耦合与 CG 系数, 构建了 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ 系统的电声耦合哈密顿量, 利用幺正平移变换将系统变换到了无声子激发的空间中, 由此计算出了系统无声子激发的基态与激发态及其能级, 结果表明由于系统的电声耦合作用缘故, 在系统的势能面上形成了四个对称性势阱. 无论系统处在哪一个势阱中, 在 Jahn-Teller 畸变之后, 系统的二重简并的能级都将发生分裂, 分裂后系统电子态的简并性完全被消除. 文中利用群论又进一步探讨了系统的 Jahn-Teller 畸变方向及其基态对称性, 发现系统将沿着 $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ 方向发生畸变. 畸变后 C_4^{2+} 分子的基态具有 D_{2h} 群下的 B_{1u} 对称性.

关键词: C_4^{2+} 分子, 对称性, 能级分裂, Jahn-Teller 畸变

PACS: 71.70.Ej, 31.15.xh, 63.20.kg, 63.20.kd

1. 引言

杨-泰勒 (Jahn-Teller) 效应^[1] 是自然界中普遍存在但又难以察觉到的物理现象之一. 近年来人们对这一现象进行了比较广泛和深入的研究^[2-6]. 在材料的研究中人们发现, Jahn-Teller 效应是一个必须要考虑的因素, 它对材料的性能及其内部结构都有较大的影响. 比如铁电材料 (LiNbO_3)^[7] 的结构相变就起因于 Jahn-Teller 效应, 激光材料红宝石晶体 ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)^[8]、反铁磁材料 (CsNiCl_3) 及其掺杂物质 ($\text{CsNiCl}_3:\text{Mg}^{2+}$)^[9]、三维全息光学存储材料 ($\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$)^[10] 以及钨钛矿和汞锰矿铁磁材料^[11-13] 等等的研究中都需要考虑 Jahn-Teller 效应才能合理地解释这些材料的物理与化学性质. 而 C_4^{2+} 分子^[14]、 Pu_4^+ 分子^[15]、Pd-Y 微团簇^[16]、Nb 原子链^[17] 以及 Nb 二维原子薄片^[18] 的几何构型也与 Jahn-Teller 效应有着不可分割的关联. 对于晶体物质 ($\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$)^[19]、半掺杂相分离锰氧化

物 ($\text{Eu}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$)^[20] 和 $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料^[21] 而言, 不仅其几何结构而且其电磁特性也与 Jahn-Teller 效应有着密切的关系.

Jahn-Teller 效应常常发生在具有一定对称性的分子与晶体或者半导体中, 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成为一个对称性较低的状态, 通常还伴随有基态能级分裂等现象发生. 理论研究和实验都表明: Jahn-Teller 效应是由于系统的电子态与原子核的振动态之间的耦合作用而引起的. 要细致地了解 Jahn-Teller 效应就必须要知道电子态与振动态之间的耦合作用形式及其强度, 反过来通过对 Jahn-Teller 效应的研究也能了解电子态与振动态之间耦合作用的特性. 一些分子、离子、晶体或者杂质半导体, 例如 C_4^{2+} 、 Pu_4^+ 、 H_4^+ 、 C_{60} 、 $\text{GaAsi}:\text{Cr}^{3+}$ 、 NaCl 和 ZnS 等物质都具有较高的对称性, 它们的原子分布或者具有正方形构型或者具有正四面体、正八面体、正二十面体构型, 其对称性分别由群 D_{4h} 、 T_d 、 O_h 与 I_h 来描述. 对于由 T_d 、 O_h 与 I_h 群所描述的对称性物质的 Jahn-Teller 效应, 有

* 广东省自然科学基金 (批准号: 34613) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qcqiu@stu.edu.cn

不少文献进行过深入的探讨与研究^[4,22,23]. 但是对于由 D_{4h} 群所描述的正方形对称性物质的 Jahn-Teller 效应的研究还不够深入^[14,15], 这些文献对这类物质的 Jahn-Teller 效应的研究只是限于一些静态的分析, 并没有研究其动态过程^[14,15]. 本文依据量子理论与配位场理论, 利用群论和对称性分析的方法研究了 C_4^{2+} 分子的 Jahn-Teller 效应的动态过程及其相关问题, 文中的结论对于具有同样对称性的 Pu_4^+ , H_4^+ 分子也是适用的. 这类物质的电子态通常具有 D_{4h} 群下的 E_g 或者 E_u 对称性, 它们都是二重简并的能态. 而系统原子核的振动则产生了 b_{1g} 与 b_{2g} 声子, 因此系统的电子态 $E_g(E_u)$ 就会与 b_{1g} , b_{2g} 声子发生耦合作用, 这些电声耦合作用一定会在物质中产生 Jahn-Teller 效应. 值得指出的是: Jahn-Teller 系统中不仅存在电声耦合作用, 而且也存在声子间的耦合作用. 这种声子间的耦合作用在电声耦合一级效应趋于零的某些区域里将更加凸显, 这时就必须要考虑电声耦合的二级效应. 在电声耦合二级效应中, 声子间的耦合就是一个不可忽视的因素, 这是由于声子间的耦合将会形成所谓的耦合声子(耦合声子是指声子与声子之间耦合所形成的声子态), 这种耦合声子同样也会与系统的电子态发生耦合作用, 因此也会导致系统发生 Jahn-Teller 畸变, 当然也会影响到系统的物理与化学特性. 因此在 Jahn-Teller 效应的研究中, 电子与声子之间以及电子与耦合声子之间的相互作用都是必须要考虑的因素. 这些因素都将影响到 Jahn-Teller 效应的强弱与物质特性.

本文着重研究具有 D_{4h} 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ Jahn-Teller 系统, 根据量子理论和配位场理论, 利用群论与对称性分析的方法探讨了这一系统的 Jahn-Teller 效应中的相关问题. 文中首先研究了系统的电子态与声子态的对称性及其活跃声子态, 讨论了系统声子间的耦合与 CG 系数, 构建了 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ 系统的电声耦合哈密顿量, 利用轨道产生与湮没算符将系统的电声耦合哈密顿量表示为矩阵显式, 使得计算由 Jahn-Teller 畸变所导致的系统能级分裂成为可能. 文中引入了么正平移变换, 并由此计算出了系统在 Jahn-Teller 畸变之后的基态与激发态及其能级, 于是我们就得到了系统的能级分裂情况与能级的分裂大小. 最后又利用群论进一步分析了系统的 Jahn-Teller 畸变方向与畸变后系统的基态对称性. 文中所采用的研究方法

与技巧使得问题的处理简明易行, 而且这些方法与技巧还能够推广到其他类似的情形中. 另外值得一提的是: 文中的结论将有助于实验物理学家很简便地对他们的实验结果作出定性的分析与判断.

2. 具有 D_{4h} 构型的 C_4^{2+} 分子的电声耦合情况分析

2.1. Jahn-Teller 系统哈密顿量的一般形式

对于一个任意的 Jahn-Teller 系统而言, 其基态电子态一定是简并的^[24-25]. 无论这一系统是分子还是晶体, 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, 人们都会采用一些近似方法. 比较典型的近似方法有绝热近似和在绝热近似基础上的 Born-Oppenheimer 近似. 在这些近似框架下, 借助量子理论与群论, 并利用张量概念、Wigner-Eckart 定理和等价算符理论可以构建出 Jahn-Teller 系统的电声耦合哈密顿量为^[26]

$$H = H_{\text{vib}} + H_{\text{linear}} + H_{\text{quad}}, \quad (1)$$

式中的 H_{vib} 等各项分别为

$$H_{\text{vib}} = \sum_{\Gamma, \gamma} \left(\frac{P_{\Gamma\gamma}^2}{2\mu_{\Gamma}} + \frac{1}{2} \mu_{\Gamma} \omega_{\Gamma}^2 Q_{\Gamma\gamma}^2 \right), \quad (2)$$

$$H_{\text{linear}} = \sum_{\Gamma, \gamma} V_{\Gamma} Q_{\Gamma\gamma} \hat{L}_{\Gamma\gamma}(r), \quad (3)$$

$$H_{\text{quad}} = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma \neq \Gamma', \gamma, \gamma'} \sum_{\Gamma_1, \Gamma_2} V_{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma} \times [Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}]_{\Gamma\gamma} \hat{L}_{\Gamma\gamma}(r), \quad (4)$$

(2) 式中的 H_{vib} 是系统的振动能量; (3) 式中的 H_{linear} 是系统的电声耦合一次效应项, 表示系统的电子态与振动态之间的线性耦合作用; (4) 式中的 H_{quad} 是系统的电声耦合二次效应项, 描述了系统的电子态与振动态之间的非线性相互作用. 而 (4) 式中的振动态耦合项 $[Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}]_{\Gamma\gamma}$ 由下式计算^[26,27]:

$$[Q_{\Gamma_1} \otimes Q_{\Gamma_2}]_{\Gamma\gamma} = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} Q_{\Gamma_1 \gamma_1} Q_{\Gamma_2 \gamma_2} \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma\gamma \rangle, \quad (5)$$

其中 $\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma\gamma \rangle$ 是系统声子间耦合的 CG 系数. 由此可见, 对于任何给定的 Jahn-Teller 系统, 如果已知系统声子间耦合的 CG 系数值, 就可以根据 (1) — (4) 式构建出该系统的电声耦合哈密顿量.

2.2. 具有 D_{4h} 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的电子态与声子态及其耦合情况分析

Jahn-Teller 效应是由系统的电声耦合作用而引

起的.但是,并不是系统的所有声子态都能够与系统的电子态发生耦合作用,只有满足下列条件的声子态才能够与系统的电子态发生耦合作用^[28]:

$$[\Gamma_e \otimes \Gamma_e] \supset \Gamma_p, \quad (6)$$

式中 Γ_e 与 Γ_p 分别表示系统电子态与声子态的对称性,而 $[\Gamma_e \otimes \Gamma_e]$ 则表示系统电子态 Γ_e 的对称性直积.就具有 D_{4h} 构型的 C_4^{2+} 分子而言,其电子态的对称性由 D_{4h} 群的不可约表示来描述,也就是说系统电子态的对称性必定是 D_{4h} 群的不可约表示^[29]. 这样 C_4^{2+} 分子的简并电子态就是 E_g 或者 E_u , 其中 E_g 具有偶宇称,而 E_u 具有奇宇称.需要说明的是:系统的简并基态电子态究竟是 D_{4h} 群下的 E_g 还是 E_u ,这是群论所不能解决的,只有通过求解系统的 Schrödinger 方程才能得到具体的结果.当然,如果我们果真要去求解系统的 Schrödinger 方程,问题就变得非常麻烦.但是,在研究 Jahn-Teller 效应的时候,我们并不需要知道得如此详细,无论 C_4^{2+} 分子的基态电子态是 E_g 还是 E_u ,我们都能够对系统的 Jahn-Teller 效应进行精确的分析与计算.对于系统的声子态,研究表明^[29]:系统声子态的对称性一定是系统对称群的不可约表示,而且系统声子态的对称性完全可以借助群论进行确定.因为 C_4^{2+} 分子由 4 个 C 原子组成,因此其原子核的运动一共具有 12 个自由度,其中 6 个自由度的运动是描述系统的整体平

动与转动,剩下 6 个自由度的运动是描述系统原子核的振动.在这 6 个振动自由度中,有 2 个振动频率是相同的,这就形成了一个二重简并的振动模式,于是 C_4^{2+} 分子一共就有 5 种不同的声子态,它们分别是 $a_{1g}, b_{1g}, b_{2g}, b_{2u}$ 与 e_u ,这里我们用小写字母来表示声子态,以便与大写字母所表示的电子态相区别.然而,对于具有 D_{4h} 对称性的晶体而言,其晶格的振动所产生的声子模式将会更多,不仅包含上述 5 种声子态,而且还包含另外 5 种声子态 $a_{2g}, e_g, a_{1u}, a_{2u}$ 和 b_{1u} .那么具有 D_{4h} 对称性的 C_4^{2+} 分子(或者晶体)的哪些声子态能够与其电子态 E_g 或者 E_u 发生耦合作用呢?为此应用(6)式来分析就必须计算系统电子态的对称性直积 $[\Gamma_e \otimes \Gamma_e]$ 及其分解,根据对称性直积的定义可求得

$$[E_g \otimes E_g] = [E_u \otimes E_u] \\ = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g}, \quad (7)$$

上式表明:在具有 D_{4h} 对称性的 C_4^{2+} 分子(或者晶体)中,只有 a_{1g}, b_{1g}, b_{2g} 声子态才能够与系统的电子态 E_g 或者 E_u 发生耦合作用,这些声子态通常称作系统的活跃声子态.而其余声子态都是系统的非活跃声子态,它们并不与系统的电子态 E_g 或者 E_u 发生耦合作用,因此在研究 Jahn-Teller 效应中就不必考虑它们.图 1 是 C_4^{2+} 分子的这三种活跃声子振动模式的几何表示^[14].

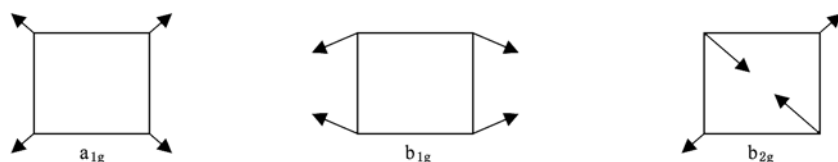


图 1 具有 D_{4h} 构型的 C_4^{2+} 分子的活跃声子振动模式

C_4^{2+} 分子的活跃声子态 a_{1g} 是全对称性的振动模式,在原子核的位形空间中具有整体对称性,参见图 1,它在振动过程中只改变 C_4^{2+} 分子的大小,而不改变其对称性,因此对系统的能级所造成的影响只是平行移动,不会使能级发生分裂,故 a_{1g} 声子态与系统电子态的耦合在研究 Jahn-Teller 效应时不必考虑.于是我们只需探讨系统电子态 E_g (或者 E_u) 与声子态 b_{1g}, b_{2g} 相耦合而产生的 Jahn-Teller 效应.当系统的电子态 E_g 只与 b_{1g} 声子发生耦合而与 b_{2g} 声子没有耦合作用时,这样的系统就是 $E_g \otimes b_{1g}$ 系统;类似地,当系统的电子态 E_g 只与 b_{2g} 声子发生耦合而与 b_{1g} 声子没有耦合时就

形成了 $E_g \otimes b_{2g}$ 系统;而当系统的电子态 E_g 与 b_{1g}, b_{2g} 两种声子都能发生耦合作用时就形成了 $E_g \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ 系统.对于系统另外一种可能的简并电子态 E_u 而言,针对 E_u 与系统声子态 b_{1g}, b_{2g} 的不同耦合情况可分别形成另外三种 Jahn-Teller 系统,它们分别是 $E_u \otimes b_{1g}, E_u \otimes b_{2g}$ 与 $E_u \otimes (b_{1g} + b_{2g})$. 这些 Jahn-Teller 系统的研究方法是相似的,因此我们略去下标 g 与 u 的区别,将其简记为 $E \otimes b_{1g}, E \otimes b_{2g}$ 和 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$. 本文着重研究 C_4^{2+} 分子的 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ 系统,其中用到的研究方法跟数学计算技巧完全可以推广到其余两类系统 $E \otimes b_{1g}, E \otimes b_{2g}$ 中去.

2.3. $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ Jahn-Teller 系统声子间的耦合作用分析

对于 C_4^{2+} 分子的 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ Jahn-Teller 系统而言,系统存在着两种活跃的声子态 b_{1g} 与 b_{2g} . 因此系统声子间的耦合作用就有三种模式,它们分别是 b_{1g} - b_{1g} 耦合、 b_{2g} - b_{2g} 耦合与 b_{1g} - b_{2g} 耦合,要确定这些声子间的耦合作用,从数学上讲这就需要计算直积 $b_{1g} \otimes b_{1g}$, $b_{2g} \otimes b_{2g}$ 与 $b_{1g} \otimes b_{2g}$ 的对称性分解及其相关的 CG 系数,正是这种 CG 系数反映了系统的声子间耦合作用特性. 利用群论可以求得

$$b_{1g} \otimes b_{1g} = a_{1g}, \quad (8)$$

$$b_{2g} \otimes b_{2g} = a_{1g}, \quad (9)$$

$$b_{1g} \otimes b_{2g} = a_{2g}, \quad (10)$$

(8), (9) 式表明 b_{1g} - b_{1g} 耦合与 b_{2g} - b_{2g} 耦合都具有 a_{1g} 对称性;而式 (10) 则表明 b_{1g} - b_{2g} 耦合具有 a_{2g} 对称性. 根据物理学原理和电声耦合研究结果,只有当系统声子态的直积的对称性分解仍然具有声子对称性时才会对系统的 Jahn-Teller 效应有贡献^[30]. 注意到 a_{1g} 是系统的声子态,而 a_{2g} 并非系统的声子态,故 (8), (9) 式表示这两种声子耦合会影响到系统的 Jahn-Teller 效应,而 (10) 式则表示 b_{1g} - b_{2g} 声子耦合对系统的 Jahn-Teller 效应没有贡献. 因此我们只须考虑 (8), (9) 式所表示的声子耦合及其 CG 系数,正是这两组 CG 系数反映了 b_{1g} - b_{1g} 声子耦合与 b_{2g} - b_{2g} 声子耦合的特性. 考虑到 b_{1g} , b_{2g} 与 a_{1g} 都是一维表示和 CG 系数的正交性,容易求得这两组 CG 系数值均为 1,即 $\langle b_{1g} b_{1g} | a_{1g} \rangle = 1$ 和 $\langle b_{2g} b_{2g} | a_{1g} \rangle = 1$,这表明系统的 b_{1g} - b_{1g} 声子耦合与 b_{2g} - b_{2g} 声子耦合特性是相同的. 但是须指出的是:它们在系统的 Jahn-Teller 效应中所起到的作用大小要由相应的电声耦合系数来确定.

2.4. $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ Jahn-Teller 系统的电声耦合哈密顿量

如上所述,由 (1) — (4) 式可计算出任何一个 Jahn-Teller 系统的电声耦合哈密顿量,据此可求得 C_4^{2+} 分子的 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ 系统的电声耦合哈密顿量为

$$H = H_{\text{vib}} + H_{\text{int}}, \quad (11)$$

式中的 H_{vib} 与 H_{int} 分别为

$$H_{\text{vib}} = \frac{P_1^2}{2\mu_1} + \frac{1}{2}\mu_1\omega_1^2 Q_1^2 + \frac{P_2^2}{2\mu_2} + \frac{1}{2}\mu_2\omega_2^2 Q_2^2, \quad (12)$$

$$H_{\text{int}} = V_1 Q_1 \hat{L}_1(r) + V_2 Q_2 \hat{L}_2(r), \quad (13)$$

其中 μ_1, μ_2 表示系统的活跃声子 b_{1g}, b_{2g} 振动模式的有效质量, ω_1, ω_2 表示这两种声子振动模式的有效圆频率, Q_1, Q_2 是 b_{1g}, b_{2g} 振动模式的简正坐标, P_1, P_2 是对应的正则动量. V_1, V_2 是系统电子态 E 与其声子态 b_{1g}, b_{2g} 的耦合作用系数,其大小由实验决定,而在进行理论分析与计算时,我们常常把 V_1, V_2 作为物理参量,通过调节 V_1, V_2 的数值使之与实验结果相符合. (12) 式中的 H_{vib} 是系统的振动哈密顿量,其 Schrödinger 方程容易求解,结果就是已知的谐振子能级 $(n_1 + 1/2)\hbar\omega_1$ 与 $(n_2 + 1/2)\hbar\omega_2$, 是叠加到系统简并电子能级上的声子能级,对简并电子能级的分裂并不产生影响,而式 (13) 中的 H_{int} 则反映了系统的电声耦合作用,正是 H_{int} 导致了系统的基态能级分裂与 Jahn-Teller 效应的发生. 根据配位场理论、等价算符理论和 Wigner-Eckart 定理, (13) 式中的轨道等价算符 \hat{L}_1, \hat{L}_2 可表示为^[31]

$$\hat{L}_1(r) = \frac{\sqrt{3}}{2}(l_x^2 - l_y^2);$$

$$\hat{L}_2(r) = \frac{\sqrt{3}}{2}(l_x l_y + l_y l_x). \quad (14)$$

这里我们约定 oxy 平面是具有 D_{4h} 构型的 C_4^{2+} 分子所在平面, (14) 式中的 l_x 和 l_y 是轨道角动量算符的 x 和 y 分量. 用 $|x\rangle, |y\rangle$ 表示系统基态 E 的两个态矢量,并引入和这两个态矢量相互正交的第三个态矢量 $|z\rangle$,这三个态矢量共同构成了轨道角动量 $l = 1$ 的完备子空间. 再引入轨道产生算符 c_1^+, c_2^+ 与 c_3^+ , 其定义为^[31]

$$c_1^+ |0\rangle = |x\rangle;$$

$$c_2^+ |0\rangle = |y\rangle;$$

$$c_3^+ |0\rangle = |z\rangle, \quad (15)$$

式中的 $|0\rangle$ 是轨道真空态,另外还可以定义轨道湮没算符 c_1, c_2 与 c_3 :

$$c_1 |x\rangle = |0\rangle;$$

$$c_2 |y\rangle = |0\rangle;$$

$$c_3 |z\rangle = |0\rangle. \quad (16)$$

选用原子单位 $\hbar = 1$, 利用轨道产生与湮没算符, (14) 式可表示为

$$\hat{L}_1(r) = -\frac{\sqrt{3}}{2}(c_1^+ c_1 - c_2^+ c_2);$$

$$\hat{L}_2(r) = -\frac{\sqrt{3}}{2}(c_1^+ c_2 + c_2^+ c_1). \quad (17)$$

对应的矩阵表示为

$$\begin{aligned} \hat{L}_1(r) &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \\ \hat{L}_2(r) &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (18)$$

3. 具有 D_{4h} 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的 Jahn-Teller 效应分析

对于一个任意的 Jahn-Teller 系统而言,系统的波函数应该是其电子轨道运动波函数与其原子核振动波函数之乘积,因此系统的状态可表示为 $|X_e; X_p\rangle$, 其中 $|X_e\rangle$ 表示系统的电子轨道运动波函数即电子态,而 $|X_p\rangle$ 表示原子核振动波函数即声子态,显然系统的能量应该是其电子运动能量与原子核振动能量之和,即 $E = E_e + E_p$. 在 Jahn-Teller 效应的研究中,我们关心的往往只是系统的基态,显然系统的基态对应着系统的电子运动能量 E_e 与原子核振动能量 E_p 均为最小值的状态,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表示为 $|X_{e0}; 0\rangle$, 此处状态 $|X_{e0}\rangle$ 对应着系统的电子运动能量为最小值,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 $|X_{e0}; 0\rangle$ 通常称为系统的“纯电子态”. 如前所述,具有 D_{4h} 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的电声耦合作用一定会导致 C_4^{2+} 分子发生 Jahn-Teller 畸变,在 Jahn-Teller 畸变之后,系统的基态是没有声子激发的纯电子态 $|X_{e0}; 0\rangle$. 而由 (11) 式所表示的系统哈密顿量通常是具有声子激发的,为了求得系统没有声子激发的基态,我们需要对系统作一个“平移”,将系统平移到无声子激发的空间中,在量子理论中,这就相当于对系统作一个平移变换,依据量子理论这一变换还应该是么正变换. 下面我们首先来探讨如何通过一个么正平移变换来确定系统无声子激发的基态.

3.1. C_4^{2+} 分子基态能级分裂及其 Jahn-Teller 效应

对 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ Jahn-Teller 系统作一个如下的么正平移变换^[31,32]:

$$\begin{aligned} S(\alpha) &= S(\alpha_1, \alpha_2) \\ &= \exp(i\alpha_1 P_1 + i\alpha_2 P_2), \end{aligned} \quad (19)$$

式中的 α_1 与 α_2 是两个待定的物理参量, i 为虚单位, P_1, P_2 是与系统简正坐标 Q_1, Q_2 相对应的正则

动量,其间满足的对易关系式为 $[Q_m, P_n] = i\delta_{mn}$ ($m, n = 1, 2$), 这里选用的是原子单位 $\hbar = 1$, 由此可以证明

$$[Q_m, S(\alpha)] = i \frac{\partial S(\alpha)}{\partial P_m}. \quad (20)$$

利用上式,在经过么正平移变换之后,系统的简正坐标 Q_m 就变成

$$Q'_m = S^{-1}(\alpha) Q_m S(\alpha) = Q_m - \alpha_m, \quad (21)$$

故么正平移变换相对于将简正坐标 Q_m 的原点沿其正方向平行移动一个 α_m 的距离,这也正是我们把这一变换称之为么正“平移”变换的原因. 将么正平移变换算符 (19) 应用到由 (11) 式所表示的系统哈密顿量 H 中可得

$$H' = S^{-1}(\alpha) H S(\alpha) = H_1 + H_2, \quad (22)$$

式中 H_1, H_2 分别为

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1}{2} \mu_1 \omega_1^2 \alpha_1^2 + \frac{1}{2} \mu_2 \omega_2^2 \alpha_2^2 \\ &\quad - V_1 \alpha_1 \hat{L}_1(r) - V_2 \alpha_2 \hat{L}_2(r), \\ H_2 &= \left(\frac{P_1^2}{2\mu_1} + \frac{1}{2} \mu_1 \omega_1^2 Q_1^2 - \mu_1 \omega_1^2 \alpha_1 Q_1 \right) \\ &\quad + V_1 Q_1 \hat{L}_1(r) + V_2 Q_2 \hat{L}_2(r) \\ &\quad + \left(\frac{P_2^2}{2\mu_2} + \frac{1}{2} \mu_2 \omega_2^2 Q_2^2 - \mu_2 \omega_2^2 \alpha_2 Q_2 \right), \end{aligned} \quad (23)$$

其中 H_1 描述的就是没有声子激发的系统哈密顿量,而 H_2 描述的则是存在声子激发的系统哈密顿量. 由于 H_1 是计入了电声耦合作用之后系统的没有声子激发的哈密顿量,因此通过求解由 H_1 所决定的 Schrödinger 方程就可以得知:在 Jahn-Teller 畸变之后,系统的没有声子激发的基态及其能级,从而就能得知系统基态能级的分裂情况与系统的 Jahn-Teller 效应强弱. 我们之所以能够这样做是源于么正平移变换 (19) 并不会改变电声耦合作用的固有特性. 因为系统的基态完全由哈密顿量 H_1 来确定,但在 H_1 中存在着我们所引入的待定物理参量 α_1, α_2 , 因此系统的基态对应着的 α_1, α_2 必定使得系统的能量 $E(\alpha_1, \alpha_2)$ 应该为最小值,即满足下面的条件:

$$\frac{\partial E(\alpha_1, \alpha_2)}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial E(\alpha_1, \alpha_2)}{\partial \alpha_2} = 0. \quad (25)$$

由此求得的不同的 (α_1, α_2) 对应着系统的不同势阱. 利用 (18) 式可以得到系统没有声子激发的哈密顿量 H_1 的矩阵表示为

$$H_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\mu_1\omega_1^2\alpha_1^2 + \frac{1}{2}\mu_2\omega_2^2\alpha_2^2 + \alpha_1 V_1 & \alpha_2 V_2 \\ \alpha_2 V & \frac{1}{2}\mu_1\omega_1^2\alpha_1^2 + \frac{1}{2}\mu_2\omega_2^2\alpha_2^2 - \alpha_1 V_1 \end{pmatrix}, \quad (26)$$

其中我们已将常数因子 $\sqrt{3/2}$ 并入了电声耦合系数 V_1, V_2 中, 但仍然记为 V_1, V_2 . 因此 (26) 式中的 V_1, V_2 应该是等效电声耦合系数. 求解 (26) 式所对应的久期方程可得系统的能量为

$$E_{\mp} = \frac{1}{2}\mu_1\omega_1^2\alpha_1^2 + \frac{1}{2}\mu_2\omega_2^2\alpha_2^2 \mp \sqrt{\alpha_1^2 V_1^2 + \alpha_2^2 V_2^2}, \quad (27)$$

式中 E_- 与 E_+ 分别表示系统的基态与激发态能量, 依据上述讨论, 系统的基态能量应该是 E_- 的最小值, 于是按照 (25) — (27) 式就能够求得系统的基态及其能级, 结果发现系统存在四个不同的势阱, 势阱中系统的状态各不相同. 具体结果列于表 1 中. 类似的, 利用 (26), (27) 式我们还可以进一步求出系统的激发态及其能级. 结果也列于表 1 中. 表中的 E_{gn} ($n = 1, 2, 3, 4$) 表示系统在第 n 号势阱中的基态能量, 而 E_{en} 则表示系统在对应势阱中的激发态能量, 其数值分别为

$$E_{g1} = E_{g2} = -\frac{V_1^2}{2\mu_1\omega_1^2};$$

$$E_{g3} = E_{g4} = -\frac{V_2^2}{2\mu_2\omega_2^2}, \quad (28)$$

$$E_{e1} = E_{e2} = \frac{3V_1^2}{2\mu_1\omega_1^2};$$

$$E_{e3} = E_{e4} = \frac{3V_2^2}{2\mu_2\omega_2^2}. \quad (29)$$

表 1 各个势阱中系统的基态与激发态及其能级, 表中 $\beta_1 = V_1/\mu_1\omega_1^2, \beta_2 = V_2/\mu_2\omega_2^2$, 符号 (a, b) 是系统未归一化的状态 $a|x\rangle + b|y\rangle$ 的缩写形式

势阱	α_1	α_2	基态	基态能量	激发态	激发态能量
1	$-\beta_1$	0	(1, 0)	E_{g1}	(0, 1)	E_{e1}
2	β_1	0	(0, 1)	E_{g2}	(1, 0)	E_{e2}
3	0	$-\beta_2$	(1, 1)	E_{g3}	(1, -1)	E_{e3}
4	0	β_2	(1, -1)	E_{g4}	(1, 1)	E_{e4}

从表 1 中可以看出 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ Jahn-Teller 系统在势阱 1, 2 中的基态与激发态能量都是相同的, 但其状态各不相同, 对于势阱 3, 4 中的情况也是相似的. 因为上述结果是计入了系统的电声耦合作

用之后计算出来的, 因此我们就能够从这些结果中得到下面的结论: 由于系统的电声耦合作用导致系统发生了 Jahn-Teller 畸变, 畸变使得 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ 系统在其势能面上形成了四个势阱, 无论系统处于哪一个势阱之中, 系统原初的二重简并的能级 E 都会发生分裂, 分裂后的每一条能级都是非简并的, 其中一条是基态 E_{gn} , 另一条是激发态 E_{en} . 因此 Jahn-Teller 畸变导致系统的能级发生分裂、简并性完全被消除. 很显然系统能级的分裂就意味着系统的对称性肯定要降低, 这些现象都是 Jahn-Teller 效应的典型表现.

3.2. C_4^{2+} 分子的 Jahn-Teller 畸变方向与畸变后基态电子态的对称性

当系统的电子态与其声子态发生耦合作用时, 系统就会发生 Jahn-Teller 畸变. 系统能够发生 Jahn-Teller 畸变的必要条件是 (6) 式. 但是 (6) 式并不能告诉我们关于系统的 Jahn-Teller 畸变方向. Jotham 与 Kettle^[33] 经过仔细的分析与研究, 认为系统的 Jahn-Teller 畸变方向应该满足下面两条定则: 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 Jahn-Teller 畸变只能是一次畸变, 不可能是两次或者多次畸变. 利用这两条定则与群论可以得知: C_4^{2+} 分子的 Jahn-Teller 畸变方向有三种可能性, 分别是 $D_{4h} \rightarrow (D_{2h}, D_2, C_{2v}), D_{4h} \rightarrow (C_{2h}, C_2, C_s)$ 与 $D_{4h} \rightarrow C_i$. 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 Jahn-Teller 畸变定则 2). 因此系统的畸变方向一定是 $D_{4h} \rightarrow (D_{2h}, D_2, C_{2v})$. 因为群 D_{4h} 属四角晶系, 而群 D_{2h}, D_2, C_{2v} 属正交晶系. 因此我们的结论是: Jahn-Teller 畸变将导致 C_4^{2+} 分子从四角晶系的对称性降低到正交晶系. 由于对称性畸变方向 $D_{4h} \rightarrow (D_{2h}, D_2, C_{2v})$ 中的终态群 D_{2h} 是群 D_{4h} 的正规子群, 因此 C_4^{2+} 分子的 Jahn-Teller 畸变的确定方向应该就是 $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$, 也就是说 Jahn-Teller 畸变使得 C_4^{2+} 分子由 D_{4h} 对称性降低到 D_{2h} 对称性. 这一结论对于具有 D_{4h} 构型的 Pu_4^+ 分子也是适用的,

也就是说 Pu_4^+ 分子在具有 D_{4h} 构型时的 Jahn-Teller 畸变方向也是 $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$. 利用图 1 的活跃声子 b_{1g} , b_{2g} 振动模式的几何表示也能够解释上述结论, 这是因为电子态与 b_{1g} 声子的耦合将会使得分子畸变为矩形构型, 而电子态与 b_{2g} 声子的耦合将会使得分子畸变为菱形构型, 无论是矩形构型还是菱形构型其对称性都是 D_{2h} , 这样从电声耦合的几何图示出发, 我们也能得知 C_4^{2+} 分子的 Jahn-Teller 畸变方向为 $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$. 综上所述, C_4^{2+} 与 Pu_4^+ 分子在 D_{4h} 构型情况下的对称性破缺方向一定是 $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$. 当系统沿着这一对称性破缺方向发生畸变时, 利用群论还可以进一步探讨畸变后系统基态电子态的对称性. 结合物理学原理与理论研究可知^[14,26]: 畸变之后 C_4^{2+} 分子的基态电子态应该是 D_{4h} 群下系统的电子态 $E_g (E_u)$ 到系统畸变后的终态群 D_{2h} 的对称性分解态, 以及这些对称性分解态之间相互耦合所形成的耦合电子态. 依据群论, D_{4h} 群下的系统电子态 $E_g (E_u)$ 到 D_{2h} 群的对称性分解为

$$E_g \rightarrow B_{2g} + B_{3g}, \quad (30)$$

$$E_u \rightarrow B_{2u} + B_{3u}. \quad (31)$$

另外, 这些对称性分解后的电子态 $B_{2g}, B_{3g}, B_{2u}, B_{3u}$ 之间的耦合还可以形成电子态 A_g, B_{1g}, A_u, B_{1u} . 这样 Jahn-Teller 畸变之后系统的可能电子态一共有 8 种, 它们分别是 $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$. 至于系统畸变之后的基态电子态究竟是哪一个态是群论所无法解决的, 只有通过具体计算才能得以确定. 文献[14]利用 QCISD/6-311G* 方法计算了 C_4^{2+} 分子的多种构型情况下的能量, 结果表明 C_4^{2+} 分子在经过对称性破缺 $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ 之后的基态电子态是具有奇宇称的 B_{1u} 态. 文献[15]对 Pu_4^+ 分子也进行了类似的计算, 结论是 Jahn-Teller 畸变后 Pu_4^+ 分子的基态电子态也是 B_{1u} 态. 与 3.1 中的结论进行对照, 我们不难发现, 本节利用群论所得到的结论与 3.1 中的结论完全一致, 只是 3.1 中的计算不仅给出了畸变后系统基态能级的分裂情况而且还给出了分裂之后的能级大小, 但它不能给出分裂后系统能态的对称性与系统畸变方向. 群论尽管不能给出畸变后系统能级的大小, 但是它却能够给出系统的畸变方向以及畸变后系统基态的对称性. 群论分析方法简明而且物理图像清晰. 这样, Jahn-Teller 效应的理论计算 (即 Jahn-Teller 效应的动态过程分析^[34,35]) 与群论分析 (即 Jahn-Teller 效应的静态分析) 二者之间相互补充, 使得我们能够更加详细地了解具有

D_{4h} 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的 Jahn-Teller 畸变过程与结果.

4. 结论与讨论

本文依据量子理论、配位场理论与群论等理论探讨了具有 D_{4h} 对称性构型的 C_4^{2+} 分子的 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ 系统的 Jahn-Teller 效应问题. 利用对称性分析的方法首先研究了 C_4^{2+} 分子的电子态与声子态的对称性及其活跃声子态, 得到 C_4^{2+} 分子的基态电子态具有 E_g 或者 E_u 对称性. 而声子态则具有 $a_{1g}, b_{1g}, b_{2g}, b_{2u}$ 与 e_u 对称性, 其中只有 a_{1g}, b_{1g}, b_{2g} 是系统的活跃声子态, 能够与系统的电子态发生耦合作用, 其余声子态都是系统的非活跃声子态. 探讨了系统声子间的耦合作用及其 CG 系数, 得出系统的 $b_{1g}-b_{1g}$ 声子耦合与 $b_{2g}-b_{2g}$ 声子耦合具有相同的特性. 文中构建了 $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ Jahn-Teller 系统的电声耦合哈密顿量并将其表示为矩阵显式. 随后借助么正平移变换将系统变换到了无声子激发的空间中, 由此计算出了经过 Jahn-Teller 畸变之后的系统基态与激发态及其能级, 得知系统存在四个不同的对称性势阱, 无论系统处在哪一个势阱中, 其基态与激发态都是非简并的. 这就意味着由于电声耦合作用的缘故, 系统原初的二重简并能级 E_g 或者 E_u 都会分裂为两条单重能级, 能级的简并性完全被消除. 最后利用群论进一步探讨了系统的 Jahn-Teller 畸变方向与系统基态能级分裂以及分裂后的基态对称性. 发现系统将沿着 $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ 方向发生 Jahn-Teller 畸变, 畸变后 C_4^{2+} 分子与 Pu_4^+ 分子的基态电子态都具有 D_{2h} 群下的 B_{1u} 对称性. 不难发现, 文中所使用的方法与数学计算技巧不仅使得问题的处理简明易行, 而且还可以推广到因为电声耦合的缘故而导致系统的能级发生分裂的其他 Jahn-Teller 系统中.

对于电子与声子强耦合系统, 势能面上势阱的势垒可以看作是无限高的. 当系统的电声耦合不是足够强, 一个势阱中的电声耦合态与另一个势阱中的电声耦合态将出现重叠区域, 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^[36,37], 系统的能级及状态将按 D_{4h} 群下的不可约表示重新分配. 利用本文的分析与结论, 还可以进一步探讨系统的许多其他特性, 例如进行

Ham 约化因子^[22,38]的计算、系统各向异性效应分析^[32]、探究系统的频率分解^[4,32]以及系统的动态

Jahn-Teller 效应分析^[34,35]等等,这些将是我们下一步要开展的工作。

- [1] Jahn H A, Teller E 1937 *Proc. R. Soc. A* **161** 220
- [2] Bates C A 1978 *Phys. Rep.* **35** 187
- [3] Wu J B 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1474 (in Chinese) [吴建斌 1991 物理学报 **40** 1474]
- [4] Qiu Q C 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2292 (in Chinese) [邱庆春 2004 物理学报 **53** 2292]
- [5] Zhang S L, Kong H, Cen C, Su J R, Zhu C F 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4379 (in Chinese) [张士龙、孔 辉、岑 诚、苏金瑞、朱长飞 2005 物理学报 **54** 4379]
- [6] Zhou Y Y 2002 *Physica B: Condensed Matter* **322** 61
- [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* **387** 259
- [13] Zheng G H, Ma Y Q, Zhu X B, Sun Y P 2007 *Solid State Communications* **142** 217
- [14] Wang R, Zhu Z H, Yang C L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1675 (in Chinese) [汪 蓉、朱正和、杨传路 2001 物理学报 **50** 1675]
- [15] Huang H, Li Q 2003 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **20** 409 (in Chinese) [黄 辉、李 权 2003 原子与分子物理学报 **20** 409]
- [16] Guo J J, Yang J X, Die D, Yu G F, Jiang G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3571 (in Chinese) [郭建军、杨继先、迭 东、于桂凤、蒋 刚 2005 物理学报 **54** 3571]
- [17] Shen H X, Cai N L, Wen Y H, Zhu Z Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5362 (in Chinese) [沈汉鑫、蔡娜丽、文玉华、朱梓忠 2005 物理学报 **54** 5362]
- [18] Chen L Z, Wang X C, Wen Y H, Zhu Z Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2920 (in Chinese) [陈鲁倬、王晓春、文玉华、朱梓忠 2007 物理学报 **56** 2920]
- [19] He L H, Zhang P L, Yan Q W 2001 *Chin. Phys.* **10** 853
- [20] Shu M M, Cao S X, Gao T, Yuan S J, Kang B J, Yu L M, Zhang J C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3309 (in Chinese) [舒苗苗、曹世勋、高 活、袁淑娟、康保娟、郁黎明、张金仓 2009 物理学报 **58** 3309]
- [21] Lu Y, Li Q A, Di N L, Ma X, Kou Z Q, Luo Z, Cheng Z H 2003 *Chin. Phys.* **12** 789
- [22] Qiu Q C, Dunn J L, Bates C A, Abou-Ghantous M, Polinger V Z 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16155
- [23] Bates C A, Dunn J L 1989 *J. Phys. : Condens. Matter* **1** 2605
- [24] Luo X, Martin R M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035212
- [25] Sartbaeva A, Wells S A, Thorpe M F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 065501
- [26] Feng S Q, Fang H, Qiu Q C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 544 (in Chinese) [冯胜奇、方 海、邱庆春 2011 物理学报 **60** 544]
- [27] Bersuker I B, Polinger V Z 1989 *Vibronic interactions in molecules and crystals* (Berlin: Springer) pp20—23
- [28] Landau L D, Lifshitz E M 1981 *Quantum mechanics* (volume 2) (Beijing: Higher Education Press) pp128—134 (in Chinese) [朗 道、栗弗席茨著, 严肃译 1981 量子力学(下册)(北京: 高等教育出版社)第 128—134 页]
- [29] Bishop D M 1973 *Group Theory and Chemistry* (London: Oxford university press) pp151—162
- [30] Stevens K W H 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 209
- [31] Bates C A, Dunn J L, Sigmund E 1987 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** 1965
- [32] Qiu Q C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 958 (in Chinese) [邱庆春 2003 物理学报 **52** 958]
- [33] Pearson R G 1976 *Symmetry Rules for Chemical Reactions: Orbital Topology and Elementary Process* (New York: Wiley) pp78—85 (in Chinese) [皮尔逊 R G 著, 石宝林、封继康、李志如译 1986 化学反应对称规则—轨道拓扑学和基元过程(北京: 科学出版社)第 78—85 页]
- [34] Zhou Y Y 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6870
- [35] Zhou Y Y 2008 *Z. Naturforsch.* **63a** 830
- [36] Qiu Q C, Dunn J L, Bates C A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075102
- [37] Hallam L D, Bates C A, Dunn J L 1992 *J. Phys. : Condens. Matter* **4** 6775
- [38] Qiu Q C, Qiao F 2006 *Chin. Sci. Bull.* **51** 2553

The Jahn-Teller effect and energy-level splitting for C_4^{2+} molecules with the D_{4h} symmetry configuration *

Feng Sheng-Qi¹⁾ 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 27 June 2010; revised manuscript received 27 August 2010)

Abstract

Based on quantum theory and ligand field theory, the $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ Jahn-Teller system for C_4^{2+} molecules with the D_{4h} symmetry configuration was studied in this paper using the methods of group theory and symmetry analysis. The symmetry of electronic states and phonon states for the system were explored, the coupling between phonons and CG coefficients were discussed, and the vibronic Hamiltonian for the $E \otimes (b_{1g} + b_{2g})$ Jahn-Teller system was constructed. The ground state of the system and its energy were calculated using unitary shift transformation. It was found that there were 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 completely lifted. The Jahn-Teller distortion direction for the system was studied further using group theory. The results show that the distortion direction of the system should be $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$, and the symmetry of the ground state for C_4^{2+} molecules is B_{1u} under the group D_{2h} after the Jahn-Teller distortion.

Keywords: C_4^{2+} molecules, symmetry, energy level splitting, Jahn-Teller distortion

PACS: 71.70.Ej, 31.15.xh, 63.20.kg, 63.20.kd

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

† Corresponding author. E-mail: qcqiu@stu.edu.cn