

强耦合的动力学 Jahn-Teller 效应理论*

方 励 之 区 智
(中国科学技术大学)

提 要

本文讨论了强耦合情况的、即电子的静态畸变能量大于晶格或分子振动量子能量的情况的动力学 Jahn-Teller 效应。我们发展了一种适用于强耦合情况的微扰方法,在其中将本征值及本征函数依照电子振动耦合系数的倒数或振动量子能量与静态畸变能量之比展开成幂级数。具体讨论了 O_h 点群中的 T_g 态,求得了电子振动能级。区别于弱耦合情况的特点主要在于: 1) 虽然并不发生静态畸变,但是振动模的简并性及频谱却都发生了变化; 2) 如果与电子相耦合的振动模是“调谐”的,则电子及晶格振动的集体运动模将出现。这个理论能被用来解释 Weinstock^[7-9] 等人所做的关于 TcF_6 及 ReF_6 的红外光谱以及 Raman 光谱的实验结果。

一、引 言

Jahn-Teller^[1] 曾经证明: 对于具有轨道简并的电子态的非线型分子, 会倾向于发生降低分子对称性的畸变, 以致消除电子态的简并性。前不久, 有许多工作^[2-5] 讨论了 Jahn-Teller 效应的动力学方面的性质。所谓动力学的 Jahn-Teller 效应, 实际就是分子(或晶体中) 中一个处于简并的束缚态的电子与分子振动(或晶格声子) 的耦合问题。这个效应在分析分子的振动谱以及晶格中简并的杂质电子态的弛豫机构^[6] 等问题中, 是很重要的。

这类电子振动(电声子) 耦合问题, 按其耦合强度可以分成弱耦合与强耦合两类。前者是当电子的静态畸变能量小于振动量子的能量时的情况, 后者则反之。前述的一些工作^[2-5] 大都只讨论了弱耦合情况, 采用电子的静态畸变能量与振动量子能量之比作为微扰展开的参量, 求得电子振动体系的能级。

但是, 许多事实表明, 弱耦合模型是不符合一些实际情况的。例如, Weinstock 等^[7-9] 的一系列关于第二、第三过渡族的六氟化物的实验结果, 是既不能用静态 Jahn-Teller 畸变也不能用弱耦合的动力学 Jahn-Teller 效应加以解释的。又如, 最近 Höchli 及 Müller^[10] 从 $Ni^{3+}:Al_2O_3$, $Ni^{3+}:SrTiO_3$ 以及 $Pr^{3+}:Al_2O_3$ 的顺磁共振线宽分析中, 直接证明了电子的 Jahn-Teller 畸变能是大于各该晶体的声子的最高能量的。所以, 有必要分析一下强耦合的情况。

关于强耦合的仅有的工作是: 文献[4] 中给出了在具有 D_{3h} 对称的 X_3 分子中, E 态电子与一对 E_g 振动模强耦合时的电子振动能级; 前不久, Slonczewski^[11] 利用坐标变换方法半定量地讨论了晶格中的 E 态电子与许多 E_g 声子强耦合的问题, 用他的方法是不能

* 1964 年 12 月 28 日收到。

做定量计算的。

本文发展了一种适用于定量地处理强耦合情况的微扰方法。与弱耦合情况相反,现在采用振动量子能量与静态畸变能量之比作为展开参量,来求体系的能级。这种近似方法有些相似于 Пекар^[12] 在处理固定核子与 π 介子强耦合时所用的方法,但是他并未充分加以发展,我们这里发展成按电子振动耦合系数的倒数展开的微扰论。

用这种方法,我们具体处理了当晶体中的杂质格位具有 O_h 对称性时, T_g 态的电子振动强耦合问题,求得了电子振动体系的能级。之所以选择 T_g 态作处理对象,一方面是由于在 T_g 态中,一些强耦合效应表现得最为典型;另一方面是由于存在关于 T_g 态的 Jahn-Teller 效应的实验^[7-9], 可资比较。用这种方法处理其他态的 Jahn-Teller 效应也是不难的。

我们将看到,在强耦合情况下,区别于弱耦合的特点是在于: 1) 通过电子振动耦合,振动模间会发生相互作用,即杂质电子(不是杂质的质量改变以及通常意义下的力常数改变!)引起了声子间的散射,它影响晶格振动频谱; 2) 类似于 Slonczewski 对 E 态情况所指出的,这时也会形成电子振动的集体运动模,随具体耦合情况有所不同。这几点恰恰能被用来解释前面提出的一些实验^[7-9]。

下一节给出静态近似(不考虑核运动)下的电子的能级及波函数;第三、第四节就 T_g 态发展了处理强耦合的微扰理论;第五节明显地给出了 T_g 态电子振动体系的能级;最后,第六节进行了讨论,并与实验做了比较。

二、静态近似下的电子态

处于具有 O_h 对称的格位上的杂质电子,如果电子数是奇的,则可能发生 Jahn-Teller 效应的态有 E 或 T_g 。对讨论 Jahn-Teller 效应而言, E 态实际上只是 T_g 态的一个特殊情况,所以我们只来讨论 T_g 态。能引起 T_g 态发生 Jahn-Teller 畸变的是一种 E_g 型及一种 T_g 型振动模。如果只考虑到线性地含有核的振动坐标的耦合项,则由对称分析得知体系的哈密顿量为

$$H = H_E + H_T + H', \quad (1)$$

$$H_E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \{ (p_{1j}^2 + p_{2j}^2) + \omega_{Ej}^2 (q_{1j}^2 + q_{2j}^2) \},$$

$$H_T = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \{ (p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) + \omega_{Tj}^2 (q_{xj}^2 + q_{yj}^2 + q_{zj}^2) \},$$

$$\begin{aligned} H' = & \sum_{j=1}^N k_{Ej} (q_{1j} + i q_{2j}) (a_1^\dagger a_2 + a_3^\dagger a_4) + \\ & + \sum_{j=1}^N k_{Tj} \{ (q_{xj} + i q_{yj}) (a_1^\dagger a_3 - a_2^\dagger a_4) + \\ & + \frac{1}{2} q_{zj} (a_1^\dagger a_1 + a_4^\dagger a_4 - a_2^\dagger a_2 - a_3^\dagger a_3) \} + \text{伴随项}, \end{aligned}$$

其中 H_E 及 H_T 分别为 E 型及 T 型晶格振动体系的哈密顿量; 求和 j 取所有的 E 型或 T 型

振动模, 按照频谱均分定理^[3], E 型或 T 型的频谱形式是相同的, 并铺展于晶格振动的各个频带上. 相应的振动坐标与动量算符之间满足通常的对易关系:

$$q_{li}p_{li} - p_{li}q_{li} = i\delta_{ii}, \text{ 等等.} \quad (2)$$

这里已用了 $\hbar = 1$ 单位系.

式(1)中的 H' 表示 E 型及 T 型振动模与电子的耦合的哈密顿量, 耦合系数为诸 k_{Ej} 及 k_{Tj} . 其中 a_n^+ 及 a_n ($n = 1, 2, 3, 4$) 分别代表 T_g 的四个态的产生及湮灭算符, 它们满足

$$a_n a_m^+ + a_m^+ a_n = \delta_{mn}. \quad (3)$$

并且, 在式(1)中我们还规定了未受扰的电子的能量为零, 所以其中不含有电子体系的哈密顿量.

本文的全部计算, 就是在 k_E 及 k_T 等较大的情况下, 求 Schrödinger 方程

$$H|v, e\rangle = E|v, e\rangle \quad (4)$$

的近似解, (4)中 $|v, e\rangle$ 表示晶格振动及电子的全体系的波函数. 现在, 我们首先在静态近似下求解方程(4). 即不考虑核的运动, 将 H 中的晶格振动的动能项略去, 变成 H_s , 而晶格振动坐标就成了晶格势的参量. 这样, 式(4)就变成了只是对于电子的 Schrödinger 方程

$$H_s|e\rangle = E|e\rangle. \quad (5)$$

显然, 从方程(5)一定会解得两个二度简并的能级, 因为 Jahn-Teller 畸变不能解除 Kramers 双重态的简并性. 这两个能级是

$$\begin{aligned} E_{\pm} = & \frac{1}{2} \sum_j \omega_{Ej}^2 (q_{1j}^2 + q_{2j}^2) + \frac{1}{2} \sum_j \omega_{Tj}^2 (q_{xj}^2 + q_{yj}^2 + q_{zj}^2) \pm \\ & \pm \left[\left(\sum_j k_{Ej} q_{1j} \right)^2 + \left(\sum_j k_{Ej} q_{2j} \right)^2 + \left(\sum_j k_{Tj} q_{xj} \right)^2 + \left(\sum_j k_{Tj} q_{yj} \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\sum_j k_{Tj} q_{zj} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

现在将 $E_{\pm}$ 对于参量 q 求极小, 则其值及相应电子波函数就是静态平衡下的电子的能级及波函数. 所得结果分为两种情况.

(1) 如果 $\sum_j k_{Tj}^2 / \omega_{Tj}^2 > \sum_j k_{Ej}^2 / \omega_{Ej}^2$, 则静态平衡时的两个电子能级是

$$E_- = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{k_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2}, \quad E_+ = \frac{3}{2} \sum_j \frac{k_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2}. \quad (6)$$

相应的晶格振动坐标平衡值为

$$\left. \begin{aligned} q_{1j}^0 &= q_{2j}^0 = 0, \\ q_{xj}^0 &= \frac{k_{Tj}}{\omega_{Tj}^2} \sin \vartheta \cos \varphi, \\ q_{yj}^0 &= \frac{k_{Tj}}{\omega_{Tj}^2} \sin \vartheta \sin \varphi, \\ q_{zj}^0 &= \frac{k_{Tj}}{\omega_{Tj}^2} \cos \vartheta; \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

其中参量 ϑ 及 φ 仍可分别在 $(0 \rightarrow \pi)$ 及 $(0 \rightarrow 2\pi)$ 范围中取任意值, 这是不影响体系的能量(6)的. 但是, 各态的电子波函数与 ϑ 及 φ 的取法有关. 例如, 对于能级 E_- 的两个电子波函数是

$$\left. \begin{aligned} |e_1\rangle &= \left(\sin \frac{1}{2} \vartheta e^{i\frac{1}{2}\varphi} a_1^+ - \cos \frac{1}{2} \vartheta e^{-i\frac{1}{2}\varphi} a_3^+ \right) |\rangle, \\ |e_2\rangle &= \left(\cos \frac{1}{2} \vartheta e^{i\frac{1}{2}\varphi} a_2^+ + \sin \frac{1}{2} \vartheta e^{-i\frac{1}{2}\varphi} a_4^+ \right) |\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

能级 E_+ 的两个电子波函数是

$$\left. \begin{aligned} |e_3\rangle &= \left(\cos \frac{1}{2} \vartheta e^{i\frac{1}{2}\varphi} a_1^+ + \sin \frac{1}{2} \vartheta e^{-i\frac{1}{2}\varphi} a_3^+ \right) |\rangle, \\ |e_4\rangle &= \left(-\sin \frac{1}{2} \vartheta e^{i\frac{1}{2}\varphi} a_2^+ + \cos \frac{1}{2} \vartheta e^{-i\frac{1}{2}\varphi} a_4^+ \right) |\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

其中 $|\rangle$ 表示真空态, 这四个波函数是正交归一的

$$\langle e_n | e_m \rangle = \delta_{nm}.$$

(2) 如果 $\sum_j k_{Ej}^2 / \omega_{Ej}^2 > \sum_j \frac{k_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2}$, 则静态平衡时的两个电子能级是

$$E'_- = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{k_{Ej}^2}{\omega_{Ej}^2}, \quad E'_+ = \frac{3}{2} \sum_j \frac{k_{Ej}^2}{\omega_{Ej}^2}. \quad (10)$$

相应的晶格振动坐标的平衡值为

$$\left. \begin{aligned} q_{xj}^0 &= q_{yj}^0 = q_{zj}^0 = 0, \\ q_{1j}^0 &= \frac{k_{Ej}}{\omega_{Ej}^2} \cos \alpha, \\ q_{2j}^0 &= \frac{k_{Ej}}{\omega_{Ej}^2} \sin \alpha; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

其中参量 α 仍可在 $(0 \rightarrow 2\pi)$ 范围中取任意值. 同样, 这个任意性是不影响体系的能量(10)的, 但电子波函数与 α 的取值有关. 能级 E'_- 的两个电子波函数是

$$\left. \begin{aligned} |e'_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-e^{i\frac{\alpha}{2}} a_1^+ + e^{-i\frac{\alpha}{2}} a_2^+) |\rangle, \\ |e'_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-e^{i\frac{\alpha}{2}} a_3^+ + e^{-i\frac{\alpha}{2}} a_4^+) |\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

能级 E'_+ 的两个波函数是

$$\left. \begin{aligned} |e'_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\frac{\alpha}{2}} a_1^+ + e^{-i\frac{\alpha}{2}} a_2^+) |\rangle, \\ |e'_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\frac{\alpha}{2}} a_3^+ + e^{-i\frac{\alpha}{2}} a_4^+) |\rangle; \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

它们之间也是正交归一化的.

由于对情况(2)的处理方法类似于情况(1), 而且以后与实验比较时又未用到此种情况, 因此, 以下第三、四、五节大都针对情况(1)做分析.

三、矩阵元的选择

当计入晶格振动求解方程(4)时, 如果只计算一些晶格振动的低激发态, 即全体系的能量与 E_- 偏离不大、振动坐标与静态平衡组态相离不远的情况, 则使用下列坐标变换是方便的(以下计算均采用坐标表象):

$$\left. \begin{aligned} q_{xj} &= q_{xj}^0 + q'_{xj}, \\ q_{yj} &= q_{yj}^0 + q'_{yj}, \\ q_{zj} &= q_{zj}^0 + q'_{zj}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

由式(7), q_{xj}^0 等是比例于 k_{Tj}/ω_{Tj}^2 的, 对于晶格振动的低激发态, q'_{xj} 等是比例于 $\frac{1}{\sqrt{\omega_{Tj}}}$ 的, 所以两者之比按数量级是静态畸变能量(6)与声子能量之比的平方根。这时, 哈密顿量(1)变为

$$H = H^{(2)} + H^{(1)} + H^{(0)}, \quad (15)$$

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_j \frac{k_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2} + \sum_j k_{Tj} \left\{ (q_{xj}^0 + i q_{yj}^0)(a_1^+ a_3 - a_2^+ a_4) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} q_{zj}^0 (a_1^+ a_1 + a_4^+ a_4 - a_2^+ a_2 - a_3^+ a_3) + \text{伴随项} \right\},$$

$$H^{(1)} = \sum_j \omega_{Tj}^2 (q_{xj}^0 q'_{xj} + q_{yj}^0 q'_{yj} + q_{zj}^0 q'_{zj}) + \\ + \sum_j k_{Ej} \{ (q_{1j} + i q_{2j})(a_1^+ a_2 + a_3^+ a_4) + \text{伴随项} \} + \\ + \sum_j k_{Tj} \{ (q'_{xj} + i q'_{yj})(a_1^+ a_3 - a_2^+ a_4) + \\ + \frac{1}{2} q'_{zj} (a_1^+ a_1 + a_4^+ a_4 - a_2^+ a_2 - a_3^+ a_3) + \text{伴随项} \},$$

$$H^{(0)} = H_E + \frac{1}{2} \sum_j \{ p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2 + \omega_{Tj}^2 (q_{xj}'^2 + q_{yj}'^2 + q_{zj}'^2) \}.$$

上标 0, 1 及 2 是指含 k_T 或 k_E 的幂次。各项对能级的贡献按数量级依次相差声子能量与静态畸变能量之比的平方根。由前节, 我们看到哈密顿量 $H^{(2)}$ 的本征函数及本征值正就是由式(8), (9)及式(6)所给出的:

$$H^{(2)} |e_{1,2}\rangle = E_- |e_{1,2}\rangle,$$

$$H^{(2)} |e_{3,4}\rangle = E_+ |e_{3,4}\rangle.$$

下节中发展的微扰展开, 是将(15)中较小的项 $H^{(1)}$ 及 $H^{(0)}$ 作为微扰项来处理的。由于 $H^{(1)}$ 的级较高, 所以微扰修正的主要项将来自 $H^{(1)}$ 的贡献。这样, 我们希望尽可能地减低 $H^{(1)}$ 的贡献。如果适当选择参量 ϑ 及 φ , 就可做到这点。为此, 我们将算符 $H^{(1)}$ 在电子态 $|e_n\rangle$ ($n = 1, 2, 3, 4$) 所张空间中的矩阵元写出

$$\left. \begin{aligned} H_{11}^{(1)} &= H_{22}^{(1)} = 0, \\ H_{33}^{(1)} &= H_{44}^{(1)} = 2 \sum_j k_{Tj} \{ q'_{xj} \sin \vartheta \cos \varphi + q'_{yj} \sin \vartheta \sin \varphi + q'_{zj} \cos \vartheta \}, \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 H_{12}^{(1)} &= H_{34}^{(1)} = 0, \\
 H_{13}^{(1)} &= H_{24}^{(1)} = \sin \vartheta \sum_j k_{Tj} q'_{xj} - \cos^2 \frac{1}{2} \vartheta e^{i\varphi} \sum_j k_{Tj} (q'_{xj} - iq'_{yj}) + \\
 &\quad + \sin^2 \frac{1}{2} \vartheta e^{-i\varphi} \sum_j k_{Tj} (q'_{xj} + iq'_{yj}), \\
 H_{14}^{(1)} &= H_{32}^{(1)} = - \sum_j k_{Ej} (q_{1j} + iq_{2j}).
 \end{aligned} \tag{16}$$

下标是指电子态,例如 $H_{12}^{(1)} \equiv \langle e_1 | H^{(1)} | e_2 \rangle$ 等等. 由于我们所关心的是静态平衡态(相应于电子处于 $|e_1\rangle$ 或 $|e_2\rangle$) 附近的激发态,所以重要的是下标中含有 1 或 2 的矩阵元. 为了减低 $H^{(1)}$ 的作用,最好选择 ϑ 及 φ , 以使

$$H_{13}^{(1)} = H_{24}^{(1)} = 0. \tag{17}$$

利用式(14)及(7),可将方程(17)的实部及虚部写成如下形式:

$$\left. \begin{aligned}
 \sum_j k_{Tj} (q_{xj} \sin \vartheta - q_{xj} \cos \vartheta \cos \varphi - q_{yj} \cos \vartheta \sin \varphi) &= 0, \\
 \sum_j k_{Tj} (q_{xj} \sin \varphi - q_{yj} \cos \varphi) &= 0.
 \end{aligned} \right\} \tag{18}$$

解方程组(18)得到

$$\left. \begin{aligned}
 \tan \vartheta &= \frac{\sqrt{\left(\sum_j k_{Tj} q_{xj}\right)^2 + \left(\sum_j k_{Tj} q_{yj}\right)^2}}{\sum_j k_{Tj} q_{xj}}, \\
 \tan \varphi &= \frac{\sum_j k_{Tj} q_{yj}}{\sum_j k_{Tj} q_{xj}}.
 \end{aligned} \right\} \tag{19}$$

当作了这样选择之后, ϑ 及 φ 已都是 q_{xj} , q_{yj} 及 q_{zj} 的复杂函数; 从而, q_{xj}^0 , q_{yj}^0 及 q_{zj}^0 也将是 q_{xj} 等的复杂函数, 而不再是常数. 所以, p_{xj} , p_{yj} 及 p_{zj} 将不与 q_{xj}^0 , q_{yj}^0 及 q_{zj}^0 对易. 同样, 这时电子波函数 $|e_n\rangle$ 也是 q_{xj} 等的函数, 致使 p_{xj} 等对它们的作用是非平凡的. 由式(8)及(9), 可以得到

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \vartheta} |e_1\rangle &= \frac{1}{2} |e_3\rangle, \\
 \frac{\partial}{\partial \varphi} |e_1\rangle &= \frac{i}{2} \left(\sin \frac{1}{2} \vartheta e^{i\frac{1}{2}\varphi} a_1^+ + \cos \frac{1}{2} \vartheta e^{-i\frac{1}{2}\varphi} a_3^+ \right) | \rangle, \\
 \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} |e_1\rangle &= -\frac{1}{4} |e_1\rangle, \\
 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} |e_1\rangle &= -\frac{1}{4} |e_1\rangle, \\
 \frac{\partial^2}{\partial \vartheta \partial \varphi} |e_1\rangle &= \frac{i}{4} \left(\cos \frac{1}{2} \vartheta e^{i\frac{1}{2}\varphi} a_1^+ - \sin \frac{1}{2} \vartheta e^{-i\frac{1}{2}\varphi} a_3^+ \right) | \rangle;
 \end{aligned}$$

以及类似地可以得到对于 $n = 2, 3, 4$ 的各式. 注意到这些, 容易求得 $H^{(0)}$ 在电子态空间中的矩阵元:

$$\left. \begin{aligned}
 H_{12}^{(0)} = H_{14}^{(0)} = H_{23}^{(0)} = H_{34}^{(0)} = 0, \\
 \left. \begin{aligned}
 \left. \begin{aligned}
 H_{11}^{(0)} \\
 H_{22}^{(0)}
 \end{aligned} \right\} = \left. \begin{aligned}
 H_{44}^{(0)} \\
 H_{33}^{(0)}
 \end{aligned} \right\} &= H_E + \frac{1}{2} \sum_j \{ (p_{x_j}^2 + p_{y_j}^2 + p_{z_j}^2) + \\
 &+ \omega_{Tj}^2 (q_{x_j}'^2 + q_{y_j}'^2 + q_{z_j}'^2) \} + \frac{1}{8} \sum_j \{ (\nabla_j \vartheta)^2 + (\nabla_j \varphi)^2 \} \mp \\
 &\mp i \frac{1}{2} \sum_j \left\{ \frac{1}{2} \sin \vartheta (\nabla_j \vartheta) \cdot (\nabla_j \varphi) - \right. \\
 &\left. - \cos \vartheta \left[(\nabla_j \varphi) \cdot \nabla_j + \frac{1}{2} \nabla_j^2 \varphi \right] \right\}, \\
 \left. \begin{aligned}
 H_{31}^{(0)} \\
 H_{42}^{(0)}
 \end{aligned} \right\} &= -\frac{1}{2} \sum_j \left\{ (\nabla_j \vartheta) \cdot \nabla_j + \frac{1}{2} \nabla_j^2 \vartheta \right\} \mp \\
 &\mp \frac{i}{2} \sum_j \left\{ \frac{1}{2} \cos \vartheta (\nabla_j \varphi) \cdot (\nabla_j \vartheta) + \sin \vartheta (\nabla_j \varphi) \cdot \nabla_j + \right. \\
 &\left. + \frac{1}{2} \sin \vartheta \nabla_j^2 \varphi \right\},
 \end{aligned} \right\} \quad (20)
 \end{aligned}$$

其中 $\nabla_j \equiv \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial q_{x_j}} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial q_{y_j}} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial q_{z_j}}$.

式(16)及式(20)所给出的电子态空间中的矩阵元, 在晶格振动态空间当然还都是算符.

四、按耦合常数倒幂展开的微扰方法

由于 $|e_n\rangle (n=1, 2, 3, 4)$ 在电子态空间构成完备集, 所以电子及晶格振动全体系的波函数总可以写成

$$|v, e\rangle = \sum_{n=1}^4 |v_n\rangle |e_n\rangle,$$

归一化条件是

$$\sum_{n=1}^4 \langle v_n | v_n \rangle = 1.$$

由 $|e_n\rangle$ 的正交归一性, Schrödinger 方程(4)现在可以写成

$$\begin{pmatrix}
 H_{11}^{(0)} + E_- & 0 & H_{13}^{(0)} & H_{14}^{(1)} \\
 0 & H_{22}^{(0)} + E_- & H_{23}^{(1)} & H_{24}^{(0)} \\
 H_{31}^{(0)} & H_{32}^{(1)} & H_{33}^{(1)} + H_{33}^{(0)} + E_+ & 0 \\
 H_{41}^{(1)} & H_{42}^{(0)} & 0 & H_{44}^{(1)} + H_{44}^{(0)} + E_+
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 |v_1\rangle \\
 |v_2\rangle \\
 |v_3\rangle \\
 |v_4\rangle
 \end{pmatrix}
 = E
 \begin{pmatrix}
 |v_1\rangle \\
 |v_2\rangle \\
 |v_3\rangle \\
 |v_4\rangle
 \end{pmatrix}. \quad (21)$$

现在依照耦合系数 k_T 及 k_E 的倒幂逐级近似解方程(21), 如果最低级近似时取静态的能级 E_- , 则本征值及本征函数的展开式为

$$\left. \begin{aligned}
 E &= E_- + E^{(1)} + E^{(0)} + E^{(-1)} + \dots, \\
 |v_n\rangle &= |v_n\rangle^{(0)} + |v_n\rangle^{(-1)} + |v_n\rangle^{(-2)} + |v_n\rangle^{(-3)} + \dots,
 \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

并且, $|v_3\rangle^{(0)} = |v_4\rangle^{(0)} = 0$. 其中上标表示比例于耦合系数的幂次数. 显然, E_- 是 k_T^2 级的[见式(6)], $E_+ - E_-$ 也是 k_T^2 级的. 诸 $H^{(1)}$ 矩阵元是 k_T 或 k_E 级的, $H_{11}^{(0)}$ 及 $H_{22}^{(0)}$ 是

k_T^0 级的, 并且用前节式(20)及(19)容易指明 $H_{13}^{(0)}$ 及 $H_{24}^{(0)}$ 实际是 k_T^{-1} 级的. 由此, 从方程(21)及展开式(22)可得到各级微扰的方程, 并能求解.

(1) k_T 或 k_E 级的方程是

$$\left. \begin{aligned} E^{(1)}|v_1\rangle^{(0)} &= 0, \\ E^{(1)}|v_2\rangle^{(0)} &= 0, \\ (E_+ - E_-)|v_3\rangle^{(-1)} + H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(0)} &= 0, \\ (E_+ - E_-)|v_4\rangle^{(-1)} + H_{41}^{(1)}|v_1\rangle^{(0)} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

由于 $|v_1\rangle^{(0)}$ 或 $|v_2\rangle^{(0)}$ 不为零, 所以(23)的前两个方程给出

$$E^{(1)} = 0. \quad (24)$$

从后二个方程得到

$$\left. \begin{aligned} |v_3\rangle^{(-1)} &= -\frac{1}{E_+ - E_-} H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(0)}, \\ |v_4\rangle^{(-1)} &= -\frac{1}{E_+ - E_-} H_{41}^{(1)}|v_1\rangle^{(0)}. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

(2) k_T^0 或 k_E^0 级的方程是

$$\left. \begin{aligned} H_{14}^{(1)}|v_4\rangle^{(-1)} + H_{11}^{(0)}|v_1\rangle^{(0)} &= E^{(0)}|v_1\rangle^{(0)}, \\ H_{23}^{(1)}|v_3\rangle^{(-1)} + H_{22}^{(0)}|v_2\rangle^{(0)} &= E^{(0)}|v_2\rangle^{(0)}, \\ (E_+ - E_-)|v_3\rangle^{(-2)} + H_{33}^{(1)}|v_3\rangle^{(-1)} + H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(-1)} &= 0, \\ (E_+ - E_-)|v_4\rangle^{(-2)} + H_{44}^{(1)}|v_4\rangle^{(-1)} + H_{41}^{(1)}|v_1\rangle^{(-1)} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

其中已经用了式(24). 利用(26)的前两个方程, 以及注意到(25), 得到了关于 $E^{(0)}$ 及 $|v_{1,2}\rangle^{(0)}$ 的方程

$$\left\{ \begin{aligned} H_{11}^{(0)} - \frac{1}{E_+ - E_-} |H_{14}^{(1)}|^2 &|v_1\rangle^{(0)} = E^{(0)}|v_1\rangle^{(0)}, \\ H_{22}^{(0)} - \frac{1}{E_+ - E_-} |H_{23}^{(1)}|^2 &|v_2\rangle^{(0)} = E^{(0)}|v_2\rangle^{(0)}. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

这是本征方程型式的方程, 可见最低级的晶格振动波函数及电子振动能级分别是哈密顿量 $H_{11}^{(0)} - \frac{1}{E_+ - E_-} |H_{14}^{(1)}|^2$ 的本征函数及本征值. 由式(20), 表面看来 $H_{11}^{(0)}$ 与 $H_{22}^{(0)}$ 的形式不同, 但是只要稍微变换一下, 就可看到两者实质上是一样的, 所以(27)中两个方程的解是全同的. 也正应该如此, 即对于电子晶格振动整个力学体系而言, Kramers 双重态的简并性仍然是不能解除的. 对以下各级近似, 这个结论也都适用.

利用式(25)以及式(26)的后两个方程, 得到

$$\left\{ \begin{aligned} |v_3\rangle^{(-2)} &= \frac{1}{(E_+ - E_-)^2} H_{33}^{(1)} H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(0)} - \frac{1}{E_+ - E_-} H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(-1)}, \\ |v_4\rangle^{(-2)} &= \frac{1}{(E_+ - E_-)^2} H_{44}^{(1)} H_{41}^{(1)}|v_1\rangle^{(0)} - \frac{1}{E_+ - E_-} H_{41}^{(1)}|v_1\rangle^{(-1)}. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

(3) k_T^{-1} 或 k_E^{-1} 级的方程是

$$\left\{ \begin{aligned} H_{14}^{(1)}|v_4\rangle^{(-2)} + H_{11}^{(0)}|v_1\rangle^{(-1)} &= E^{(0)}|v_1\rangle^{(-1)} + E^{(-1)}|v_1\rangle^{(0)}, \\ H_{23}^{(1)}|v_3\rangle^{(-2)} + H_{22}^{(0)}|v_2\rangle^{(-1)} &= E^{(0)}|v_2\rangle^{(-1)} + E^{(-1)}|v_2\rangle^{(0)}, \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} (E_+ - E_-)|v_3\rangle^{(-3)} + H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(-2)} + H_{33}^{(0)}|v_3\rangle^{(-1)} + \\ + H_{33}^{(1)}|v_3\rangle^{(-2)} + H_{31}^{(0)}|v_1\rangle^{(0)} = E^{(0)}|v_3\rangle^{(-1)}, \\ (E_+ - E_-)|v_4\rangle^{(-3)} + H_{41}^{(1)}|v_1\rangle^{(-2)} + H_{44}^{(0)}|v_4\rangle^{(-1)} + \\ + H_{44}^{(1)}|v_4\rangle^{(-2)} + H_{42}^{(0)}|v_2\rangle^{(0)} = E^{(0)}|v_4\rangle^{(-1)}. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

将式(28)代入方程(29),并以 ${}^{(0)}\langle v_1|$ (或者 ${}^{(0)}\langle v_2|$)左乘其第一(或第二)个方程,得到

$$E^{(-1)} = \frac{1}{(E_+ - E_-)^2} {}^{(0)}\langle v_1|H_{14}^{(1)}H_{44}^{(1)}H_{41}^{(1)}|v_1\rangle^{(0)}. \quad (30)$$

(或者经代换 $1 \rightarrow 2$ 及 $4 \rightarrow 3$ 所得到的式子). 由于算符 $H_{14}^{(1)}H_{44}^{(1)}H_{41}^{(1)}$ 对振动坐标是反对称的,所以一般说 $E^{(-1)} = 0$. 从(29)的前两个方程还得到

$$|v_1\rangle^{(-1)} = \frac{1}{(E_+ - E_-)^2} \left(H_{11}^{(0)} - \frac{1}{(E_+ - E_-)} |H_{14}^{(1)}|^2 - E^{(0)} \right)^{-1} H_{14}^{(1)}H_{44}^{(1)}H_{41}^{(1)}|v_1\rangle^{(0)},$$

以及将所有下标作代换 $1 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 3$ 所得到的式子. 从(29)的后两个方程,并利用式(25)及(28)得到

$$\begin{aligned} |v_3\rangle^{(-3)} = & -\frac{1}{(E_+ - E_-)^3} H_{33}^{(1)}H_{33}^{(1)}H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(0)} - \frac{E^{(0)}}{(E_+ - E_-)^2} H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(0)} + \\ & + \frac{1}{(E_+ - E_-)^2} H_{33}^{(0)}H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(0)} - \frac{H_{31}^{(0)}}{E_+ - E_-} |v_1\rangle^{(0)} + \\ & + \frac{1}{(E_+ - E_-)^2} H_{33}^{(1)}H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(-1)} - \frac{1}{E_+ - E_-} H_{32}^{(1)}|v_2\rangle^{(-2)}, \end{aligned} \quad (31)$$

以及下标做代换 $3 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 1$ 所得到的式子.

(4) 用类似的步骤不难求得 k_T^2 或 k_E^2 级的能量修正表达式

$$\begin{aligned} E^{(-2)} = & -\frac{1}{(E_+ - E_-)^2} {}^{(0)}\langle v_1| \left\{ \frac{|H_{14}^{(1)}H_{44}^{(1)}|^2}{E_+ - E_-} + E^{(0)}|H_{14}^{(1)}|^2 - \right. \\ & - H_{44}^{(1)}|H_{14}^{(1)}|^2 + \frac{1}{(E_+ - E_-)^2} H_{44}^{(1)}|H_{41}^{(1)}|^2 \left(H_{11}^{(0)} - \frac{1}{(E_+ - E_-)} |H_{14}^{(1)}|^2 - \right. \\ & \left. \left. - E^{(0)} \right)^{-1} |H_{41}^{(1)}|^2 H_{44}^{(1)} \right\} |v_1\rangle^{(0)}, \end{aligned} \quad (32)$$

以及将下标做代换 $1 \rightarrow 2$ 及 $4 \rightarrow 3$ 所得的式子.

上面的微扰展开中,是将 k_T 与 k_E 看成同数量级的,当不如此时,也不难照样做微扰展开. 例如,当 k_E 是为 k_T^0 级时,式(32)表出的 $E^{(-2)}$ 实际上是 k_T^4 级的,因为 $H_{14}^{(1)}$ 中仅含有诸 k_E 项. 当所有的 k_{E_j} 全为零时,在 $E^{(0)}$ 之后的能量修正项始于 k_T^4 级,而 $|v_3\rangle$ 及 $|v_4\rangle$ 波函数始于 k_T^3 级.

应当指明,虽然我们是依照耦合系数的倒幂做微扰展开的,从所得结果看,在讨论低的振动激发态时,这种微扰的展开参量实质上就是声子能量与静态畸变能量之比. 这种微扰方法当然也可用于其他态的 Jahn-Teller 效应问题中,手续是大同小异的.

五、电子振动能级

前节证明,在强耦合情况下,准确到 k_T^2 级(当 k_E 小时,准确到 k_T^4 级)的关于晶格振

动的哈密顿量为

$$H_{\Omega}^{(0)} = \frac{1}{E_+ - E_-} |H_{\Omega}^{(1)}|^2. \quad (33)$$

由矩阵元的表达式(16)及(20), 我们看到(33)中 E 型模与 T 型模之间仍然是不相互作用的, 但是无论 E 型或 T 型, 都不再由式(1)中的 H_E 或 H_T 描写, 而相应地由下列哈密顿量描写:

$$\begin{aligned} H'_E &= H_E - \frac{1}{E_+ - E_-} \left[\left(\sum_j k_{Ej} q_{1j} \right)^2 + \left(\sum_j k_{Ej} q_{2j} \right)^2 \right], \quad (34) \\ H'_T &= \frac{1}{2} \sum_j \{ (p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) + \omega_{Tj}^2 [(q_{xj} - q_{xj}^0)^2 + (q_{yj} - q_{yj}^0)^2 + \\ &\quad + (q_{zj} - q_{zj}^0)^2] \} + \frac{1}{8} \sum_j \{ (\nabla_j \vartheta)^2 + (\nabla_j \varphi)^2 \} - \\ &\quad - \frac{i}{2} \sum_j \left\{ \frac{1}{2} \sin \vartheta (\nabla_j \vartheta) \cdot (\nabla_j \varphi) - \cos \vartheta \left[(\nabla_j \varphi) \cdot \nabla_j + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \nabla_j^2 \varphi \right] \right\}. \quad (35) \end{aligned}$$

式(34)的第二项表明: 由于各个 E 型振动与电子的耦合, 导致它们之间的相互作用. 以声子语言说, 晶体中的杂质电子, 由于其与声子的相互作用, 等价于一个声子的散射中心. 这个声子散射中心, 不是由于杂质的质量改变或者通常意义下的力常数改变导致的. 虽则声子被散射了, 但 E 型模的两支仍然保持简并, 其频率 ω'_{Ej} 为下列行列式方程的根:

$$\left| (\omega_{Ej}^2 - \omega'^2_{Ej}) \delta_{ij} - \frac{k_{Ei} k_{Ej}}{2 \sum_j k_{Tj}^2 / \omega_{Tj}^2} \right| = 0. \quad (36)$$

在一定条件下, 导致出现局域模或共振模^[14]是可能的. 当只有一对 E 型模时, 容易从式(36)求得: Jahn-Teller 效应对它的影响就简单地归结为振动频率从 ω_E 降低为

$$\omega_E \left(1 - \frac{k_E^2}{2 \omega_E^2 \sum_j k_{Tj}^2 / \omega_{Tj}^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (37)$$

所以, H'_E 对电子振动能级的贡献是

$$\begin{aligned} &\sum_j (n_{Ej} + 1) \omega'_{Ej}, \quad (38) \\ &n_{Ej} = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

分析哈密顿量(35)的困难在于, p_{xj} 与 $(q_{xj} - q_{xj}^0)$ 等不满足通常的动量与坐标的对易关系. 现在, 对于坐标 q_{xj} , q_{yj} 及 q_{zj} 作变换

$$\begin{aligned} q_{xj} &= \left(x_j + \frac{k_{Tj}}{\omega_{Tj}^2} \right) \sin \vartheta \cos \varphi - y_j \cos \vartheta \cos \varphi - z_j \sin \varphi, \\ q_{yj} &= \left(x_j + \frac{k_{Tj}}{\omega_{Tj}^2} \right) \sin \vartheta \sin \varphi - y_j \cos \vartheta \sin \varphi + z_j \cos \varphi, \\ q_{zj} &= \left(x_j + \frac{k_{Tj}}{\omega_{Tj}^2} \right) \cos \vartheta + y_j \sin \vartheta. \end{aligned}$$

由于存在关系式(18), 诸 y_i 及 z_i 之间不是独立的. 的确, 将上式代入(18), 就得到两个关于 y_i 及 z_i 的约束条件

$$\left. \begin{aligned} \sum_{j=1}^N k_{T_j} y_j &= 0, \\ \sum_{j=1}^N k_{T_j} z_j &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

这样, 我们可以用 N 个 x_i , $(N-1)$ 个独立的 y_i , $(N-1)$ 个独立的 z_i , 以及 ϑ 和 φ 共 $3N$ 个新变量来代替 $3N$ 个 q_{x_j} , q_{y_j} 及 q_{z_j} 旧变量. 为了明显地解除约束条件(39)的作用, 引入类似于文献[11]的正交变换, 以 $(N-1)$ 个 $u_i (i=1, \dots, N-1)$ 代替 $y_i (i=1, \dots, N)$, $(N-1)$ 个 v_i 代替 z_i :

$$\left. \begin{aligned} y_i &= \sum_{i=1}^{N-1} \lambda_{ji} u_i, \\ z_i &= \sum_{i=1}^{N-1} \lambda_{ji} v_i. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

其中 λ_{ij} 为 $N \times N$ 正交变换矩阵, 满足关系

$$\sum_{j=1}^N \lambda_{jk} \lambda_{jl} = \sum_{j=1}^N \lambda_{kj} \lambda_{lj} = \delta_{kl}.$$

为使 y_i 及 z_i 满足约束条件(39), 只要正交变换满足下列关系就可以了:

$$\sum_{j=1}^N k_{T_j} \lambda_{ji} = 0, \quad i = 1, \dots, N-1. \quad (41)$$

显然, 满足这一条件的正交变换是很多的.

用上述变换, 经过单调的但是相当冗长的计算, 可以得到式(35)在新变量下的表达式为

$$\begin{aligned} H'_T &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N X_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-1} (U_j^2 + V_j^2) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \omega_{T_j}^2 (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2) + \\ &\quad + \frac{1}{2K \sin^2 \vartheta} \left(\Phi^2 + \frac{1}{4} \right) + \frac{1}{2K} \left(\Theta^2 + \frac{1}{4} \right) + \\ &\quad + i \frac{1}{K} \cot \vartheta \left(\Theta + \frac{1}{2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \end{aligned} \quad (42)$$

其中

$$\begin{aligned} \Phi &= -i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \vartheta \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^{N-1} \lambda_{jk} \left\{ v_k X_j - \left(x_j + \frac{k_{T_j}}{\omega_{T_j}^2} \right) V_k \right\} + \\ &\quad + \cos \vartheta \sum_{j=1}^{N-1} \{ u_j V_j - v_j U_j \}, \\ \Theta &= -i \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^{N-1} \lambda_{jk} \left\{ \left(x_j + \frac{k_{T_j}}{\omega_{T_j}^2} \right) U_k - u_k X_j \right\}, \\ \frac{1}{K} &= \sum_j k_{T_j}^2 / \left[\sum_j k_{T_j} (x_j + k_{T_j} / \omega_{T_j}^2) \right]^2, \end{aligned}$$

以及

$$X_j = -i \frac{\partial}{\partial x_j}, \quad U_j = -i \frac{\partial}{\partial u_j}, \quad V_j = -i \frac{\partial}{\partial v_j},$$

后三个是 x_j , u_j 及 v_j 的正则共轭动量算符. 在从式(35)变到式(42)的过程中, 我们已令新坐标下的波函数 $\phi'(x_j, u_j, v_j, \vartheta, \varphi)$ 与旧坐标下的波函数 $\phi(q_{x_j}, q_{v_j}, q_{u_j})$ 满足关系

$$\phi = \frac{1}{\sum_j k_{Tj}(x_j + k_{Tj}/\omega_{Tj}^2)} \phi'.$$

式(42)虽然看起来还是很复杂的, 但是如果再用耦合系数的倒幂来逐级分析(42)对能谱的贡献, 则是方便的. 首先看到, 式(42)中比例于 k_T^0 级的项为

$$\begin{aligned} (H_T')^{(0)} = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (X_j^2 + \omega_{Tj}^2 x_j^2) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N-1} \left\{ \left[\delta_{ij} + \frac{1}{K'} \left(\sum_{l=1}^N \lambda_{li} \frac{k_{Tl}}{\omega_{Tl}^2} \right) \left(\sum_{l=1}^N \lambda_{lj} \frac{k_{Tl}}{\omega_{Tl}^2} \right) \right] U_i U_j + \right. \\ & + \sum_{l=1}^N \omega_{Tl}^2 \lambda_{li} \lambda_{lj} u_i u_j \left. \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N-1} \left\{ \left[\delta_{ij} + \frac{1}{K'} \left(\sum_{l=1}^N \lambda_{li} \frac{k_{Tl}}{\omega_{Tl}^2} \right) \left(\sum_{l=1}^N \lambda_{lj} \frac{k_{Tl}}{\omega_{Tl}^2} \right) \right] V_i V_j + \right. \\ & + \sum_{l=1}^N \omega_{Tl}^2 \lambda_{li} \lambda_{lj} v_i v_j \left. \right\}, \end{aligned} \quad (43)$$

其中 $1/K' = \sum_j k_{Tj}^2 / \left(\sum_j k_{Tj}^2 / \omega_{Tj}^2 \right)^2$. 所以, 这级哈密顿量仍具有谐振子形式. 原来三支简并的 T 型振动模, 现在其中之一仍然具有未受扰的频谱(x 支), 另外两支之间仍然是简并的, 但是不再具有原来的频谱(u 及 v 支). 杂质电子只引起 u 支及 v 支声子的散射. 后两支的频率 $\omega_{Tj}' (j = 1, 2, \dots, N-1)$ 是下列 $(N-1) \times (N-1)$ 行列式方程的根:

$$|b_{ij} - \omega_{Tj}'^2 a_{ij}| = 0, \quad (44)$$

$$a_{ij} = \delta_{ij} + \frac{1}{K'} \left(\sum_{l=1}^N \lambda_{li} \frac{k_{Tl}}{\omega_{Tl}^2} \right) \left(\sum_{l=1}^N \lambda_{lj} \frac{k_{Tl}}{\omega_{Tl}^2} \right),$$

$$b_{ij} = \sum_{l=1}^N \omega_{Tl}^2 \lambda_{li} \lambda_{lj}.$$

虽然满足条件(41)的正交变换 λ_{ij} 可有許多任意取法, 但是(44)的根显然不受这一任意性的影响. 在适当的情况下, (44)中也可能出现(实的或虚的)局域模解. 所以, $(H_T')^{(0)}$ 对电子振动能级的贡献为

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^N \left(n_{Tj} + \frac{1}{2} \right) \omega_{Tj} + \sum_{j=1}^{N-1} (n_{Tj}' + 1) \omega_{Tj}', \\ & n_{Tj}, n_{Tj}' = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (45)$$

式(42)中的 k_T^{-1} 级项, 或者是含有算符 xU^2 , xV^2 , uUX , vVX 及 vVU 等的项, 或者是含有 V , U 及 X 等因子的项. 对于后者在原则上可经配方, 纳入 V , U 及 X 的平方项中,

严格求其对本征值的影响;而对前者,当其引入哈密顿量后,严格求解是不可能的. 由于三次项对谐振子波函数的对角元全为零,所以能级中不含 k_T^{-1} 级的项,它们对能级的修正始于 k_T^{-2} 级. 重要的是,这些项引起各类声子之间的跃迁,所以 $(H'_T)^{(0)}$ 中的 x 支, u 支及 v 支声子皆是具有 k_T^2 级的有限寿命的. 再则,注意到 (42) 中 k_T^{-1} 级项都含有因子 $\sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \frac{k_{Tj}}{\omega_{Tj}^2}$, 则如果原来 T 型振动模都具有同一频率,或者与电子耦合较强的一些振动模具有大致相近的频率,则由条件 (41), k_T^{-1} 级项是严格为零或者近似为零的. 所以,导致有限寿命的原因乃是与电子有强耦合的振动模的频率不同,从而不能“调谐”而引起的.

如果存在上述“调谐”,有必要来讨论 (42) 中 k_T^{-2} 级项. 这些项中一些是含有 $x^2(V^2 + U^2)$, $(u^2 + v^2)X^2$, u^2V^2 以及 v^2U^2 等因子的,它们分别给出下列形式的能级修正项:

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{N-1} A_{ij} \left(n_{Tj} + \frac{1}{2} \right) \left(n'_{Ti} + 1 \right), \\ & \sum_{i,j=1}^{N-1} B_{ij} \left(n'_{Tj} + \frac{1}{2} \right) \left(n'_{Ti} + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

其中常数 A_{ij} 及 B_{ij} 是 k_T^{-2} 级的. 另外还有一些 k_T^{-2} 级项含有 xX , vV , uU , $xXuU$, $xXvV$, uX , vX , xU , xV , uV 及 vU 等因子,它们对于 $(H'_T)^{(0)}$ 的所有本征函数的对角元或为零,或都取同一常数,所以这些项不引起能谱的改变,只引起整个能谱的 k_T^{-2} 级的挪动. 另外,这些项引起 k_T^{-1} 级的跃迁几率.

在 k_T^{-2} 级中,有兴趣的是仅含 ϑ 及 φ 的项,它们为

$$-\frac{1}{2K'} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{1}{4 \sin^2 \vartheta} - i \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}, \quad (47)$$

注意到电子波函数中也含有角度坐标 ϑ 及 φ , 所以它们描写的正是所谓电子振动集体运动模. 描写这部分电子振动运动的波函数,是不能写成电子与振动的波函数的乘积的. 实际上,这时电子态是“跟随着”晶格振动在不断变化的.

式 (47) 的本征函数的 φ 部分,仍然具有通常的形式 $e^{im\varphi}$. 但是,现在由于当 $\varphi \rightarrow 2\pi + \varphi$ 时电子波函数反号, $|e_1\rangle \rightarrow -|e_1\rangle$, 为使电子振动全体系的波函数对 φ 为单值,只能取 $m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots$. 式 (44) 的严格本征值不容易求,其近似结果是

$$\frac{1}{2K'} \left[l(l+1) - \frac{|m|}{|m| + \frac{1}{2}} \left(l + \frac{1}{2} \right) \right]; \quad (48)$$

$$l = 1, 2, \dots,$$

$$m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots \pm \left(l - \frac{1}{2} \right).$$

总之,由式 (37), (45) 及 (48) 给出了准确到 k_T^{-2} 级的能级. 当“调谐”时,每个能级的宽度是 k_T^{-1} 级的;而当“失调”时,每个能级的宽度是 k_T^{-2} 级的. 当然,如果 k_E 与 k_T 同数量级,则为了准确到 k_T^{-2} 级,还应计入式 (32) 带来的修正. 从结果清楚地看到,能级的展开参量正是声子能量与静态畸变能之比,对低激发态是适用的.

在本节最后,简短地谈一下当 E 型模耦合较强,即 $\sum_j k_{Ej}^2/\omega_{Ej}^2 > \sum_j k_{Tj}^2/\omega_{Tj}^2$ 时的计算结果. 这时,准确到 k_E^{-2} 级的能级由下式给出:

$$-\frac{1}{2} \sum_j \frac{k_{Ej}^2}{\omega_{Ej}^2} + \sum_{j=1}^N \left(n_{Tj} + \frac{3}{2} \right) \omega'_{Tj} + \sum_{j=1}^N \left(n_{Ej} + \frac{1}{2} \right) \omega_{Ej} + \sum_{j=1}^{N-1} \left(n'_{Ej} + \frac{1}{2} \right) \omega'_{Ej} + \frac{1}{2I'} j^2, \quad (49)$$

其中

$$n_{Tj}, n_{Ej}, n'_{Ej} = 0, 1, 2, \dots,$$

$$j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots,$$

$$1/I' = \sum_j k_{Ej}^2 / \left(\sum_j k_{Ej}^2 / \omega_{Ej}^2 \right)^2;$$

并且 ω'_{Tj} 及 ω'_{Ej} 分别是方程(36)及(44)做了 $E \rightleftharpoons T$ 代换之后所得到的解.

当“调谐”时,上述能级的宽度是 k_E^{-4} 级的,否则是 k_E^{-2} 级的. 如果令诸 $k_{Tj} = 0$, 且只保留一对 E 型模 ($N = 1$), 就回到了文献[4]所讨论过的特殊情况. 这时由(49)所给出的能级与文献[4]用另外方法所求得的结果是全同的.

六、讨 论

前节给出 T_g 态的强耦合 Jahn-Teller 效应的动力学方面的性质,它在两方面区别于弱耦合 Jahn-Teller 效应的动力学性质^[2-4]. 第一、按照弱耦合理论,振动频率将不会因 Jahn-Teller 畸变而改变,但是按照式(37)及(40)或(49),当强耦合时模的简并性及频谱都会改变;第二、电子振动集体运动行为更加明了, θ 及 φ 所描述的运动相应于一个由电子振动体系构成的空间转子. 当然能级(48)只能当“调谐”时才会出现,否则是观察不到的. 尽管如此,这种运动仍然是很重要的,这在于它使得: 虽然是在强耦合情况,但是却没有静态畸变,因为静态平衡坐标(7)或(11)的期待值常为零.

如果 Jahn-Teller 效应是属于强耦合的,则第一点性质可能对于电声子体系的动力学性质,例如简并电子态的吸收线宽,有较大的影响;至于电子振动集体模,更可能直接在分子体系中观察到,晶体中存在“调谐”的可能性是小的.

现在简短地讨论一下 Weinstock 等人^[7-9]所做的关于 $4d$ 及 $5d$ 过渡族的六氟化物的红外谱及 Raman 谱的实验. 其中, TcF_6 ($4d^1$) 及 ReF_6 ($5d^1$) 的电子基态是 T_g 四重态. 他们发现,对于上述两个分子的特点是: 1) E_g 振动频率(ν_2)变得反常的低(相对于各族中的正常变化趋势而言); 2) ν_2 线的强度是弱的,并且较宽. 他们已经指出,这一现象是不能用静态畸变去解释,事实上这时并未发生 $O_h \rightarrow D_{4h}$ 的静态畸变. 同样,用弱耦合的动力学理论也是无法解释的,因为当弱耦合时振动频率是不变的.

利用强耦合理论是可以解释上述实验现象的. 对于六氟化物,参与 Jahn-Teller 效应的是一个 E_g 模及一个 T_{2g} 模;对于 TcF_6 或 ReF_6 , T_{2g} 模的频率低于 E_g 模的频率. 所以,如果是强耦合,则最可能是属于第五节所讨论的情况 ($k_T^2/\omega_T^2 > k_E^2/\omega_E^2$). 由式(36),这时 E_g 模的频率的确有显著的降低,而能级的有限寿命就是谱线变宽的原因. 另外,按式

(43), 这时 ($N = 1$) 只有 x 支, 所以 T_{2g} 的振动频率仍然取原来值. 在他们的实验中确也未曾观察到 T_{2g} 模 (ν_5) 的频率有任何反常的变化. 再则, 虽然是在强耦合情况, 但未观察到分子的静态畸变, 这一点也恰如我们理论的预料. 当然, 从方法论角度说, 对于这种特殊情况 ($N = 1$), 为了得到上述各点结论, 可以用比本文所发展的一般方法较为简单的方式得到. 但是, 重要的是, 这个例子表明用强耦合模型解释 Weinstock 等的实验, 比之其他理论要好得多.

最后, 在哈密顿量(1)中, 我们只考虑了最低次的振动坐标项 (H_E 及 H_T 为二次的, H' 中为一次的), 没有计入高次项. 这样的近似在处理上述问题时是合理的. 因为, 在强耦合情况下, 如果再计入高次项, 则将导致静态畸变, 但实验并未观察到. 当然, 并非说一定没有高次项, 而是说在一般室温情况下它是不重要的. 实际上, 只在低温下这种高次项的效应才是重要的. 实验已指明^[15,16], Y^{2+} : CaF_2 (它与 TcF_6 类似, 具有 F 立方晶场中的 $4d^1$ 电子组态) 以及 La^{2+} : CaF_2 (它与 ReF_6 类似, 具有 F 的立方晶场中的 $5d^1$ 电子组态) 只在低于 4°K 时才观察到了高次项导致的静态畸变所引起的一些量的各向异性.

关于束缚态电子与声子耦合这一工作方向, 是承李荫远先生指出的, 作者深致谢意.

参 考 文 献

- [1] Jahn, H. A. Teller, E., *Proc. Roy. Soc.*, **A161** (1937), 220.
- [2] Moffitt, W. Liehr, A. D., *Phys. Rev.*, **106** (1957), 1195.
- [3] Moffitt, W. Thorson, W., *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1251.
- [4] Longuet-Higgins, H. C., Öpik, U., Pryce, H. L., Sack, R. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A244** (1958), 1.
- [5] Child, M. S., Longuet-Higgins, H. C., *Phil. Tran. Roy. Soc.*, **A254** (1961), 259.
- [6] McCumber, D. E., *Jour. Math. Phys.*, **5** (1964), 508.
- [7] Weinstock, B., Claassen, H. H., *J. Chem. Phys.*, **31** (1959), 262.
- [8] Weinstock, B., Claassen, H. H., Maln, J. G., *J. Chem. Phys.*, **32** (1960), 181.
- [9] Weinstock, B., Claassen, H. H., Chernick, C. L., *J. Chem. Phys.*, **38** (1963), 1470.
- [10] Höchli, U., Müller, K. A., *Phys. Rev. Letters*, **12** (1964), 730.
- [11] Slonczewski, J. C., *Phys. Rev.*, **131** (1963), 1596.
- [12] Пекар, С. И., *ЖЭТФ*, **30** (1956), 304.
- [13] 李荫远、褚克弘, *物理学报*, **21** (1965), 481.
- [14] 方励之、顾世杰, *物理学报*, **21** (1965), 1951.
- [15] O'Connor, J. R., Chen, J. H., *Appl. Phys. Letters*, **5** (1964), 100.
- [16] Hayes, W., Twidell, J. W., *Proc. Phys. Soc.*, **82** (1963), 330.

THEORY OF THE DYNAMICAL JAHN-TELLER EFFECT IN STRONG COUPLING

FANG LI-ZHI, OU ZHI

ABSTRACT

The dynamical Jahn-Teller effect has been treated in the case of strong coupling for which the static distortional energy of electrons is larger than the energy of a typical vibrational quantum. A perturbation method which applies to strong coupling is developed. The eigenfunction and eigenvalue are expanded as power series of the ratio of the vibrational quantum to the static distortional energy. We have dealt explicitly with the Jahn-Teller effect of the T_8 state of an O_h point group; the energy levels of electronic-vibration system are obtained. The characteristics of strong coupling as compared with weak coupling are: 1) although no static distortion actually appears, the degeneracy and frequency spectra of vibrational modes are changed; 2) the collective modes of electronic-vibration system will appear, if the vibrational modes coupled to the electrons are "tuned". The theory is employed to interpret the experimental results obtained by Weinstock et al. on TcF_6 and ReF_6 from the infra-red and Raman spectra.