

## π-ЭЛЕКТРОННАЯ СИСТЕМА В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В. З. Кресин, В. А. Литовченко и А. Г. Панасенко

Показано, что возрастание магнитного поля приводит к ослаблению корреляционных эффектов в сложных молекулах, а вместе с тем и к квадратичному уменьшению величины 0—0'-перехода. Такой знак ожидаемого эффекта (обычная теория возмущений приводит к противоположному знаку) обусловлен парной корреляцией π-электронов. Вычислены первое и второе критические поля.

Настоящая работа посвящена исследованию вопроса о влиянии сильного магнитного поля на электронные уровни в сложных молекулах, содержащих π-электронные системы. При решении вопроса о зависимости 0—0'-перехода от величины магнитного поля весьма существенным оказывается учет эффектов парной корреляции π-электронов. Вопрос об этих эффектах подробно рассмотрен в работах одного из авторов [1-3] (см. также обзор [4]). Показано, что поляризация π-электронами σ-остова или взаимодействие различных групп π-электронов приводит к корреляционным эффектам в π-электронной системе. Совокупность π-электронов представляет собой пример конечной Ферми-системы [5]. Рассмотренные в [1-4] явления аналогичны наблюдаемому в сверхпроводниках или атомных ядрах. Учет их приводит к наблюдаемому превышению величины интервала 0—0', отделяющего основной энергетический уровень от первого возбужденного, над значениями 0'—0'' и т. д., уменьшению величины 0—0'-перехода для систем с нечетным числом π-электронов. В [1-4] рассмотрен также вопрос об аномальной диамагнитной восприимчивости сложных π-электронных систем; получено соотношение, связывающее диамагнитную восприимчивость и статическую поляризуемость, заменяющее для π-электронных систем соотношение Кирквуда; рассмотрен вопрос о мультиплетной структуре спектра и о природе «мультиплетов Шпольского» (подробнее см. [3, 4]).

Если при вычислении матричных элементов, определяющих эффективное притяжение —  $g_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}^{\pi\pi} = \sum_{\mu, \mu'} A_{\lambda_1 \mu_1; \lambda_3 \mu}^{\pi\rho} A_{\mu', \lambda_2; \mu \lambda_4}^{\pi\rho} n_{\mu'} (1 - n_{\mu}) [(\epsilon_{\lambda_3} - \epsilon_{\lambda_1} - \Delta\epsilon_{\mu, \mu'}^{\rho})^{-1} + (\epsilon_{\lambda_2} - \epsilon_{\lambda_4} - \Delta\epsilon_{\mu, \mu'}^{\rho})^{-1}]$  (индекс «ρ» соответствует 2-й электронной группе; подробнее см. [3]) — и экранированное кулоновское отталкивание, воспользоваться для оценки металлической моделью для π-электронов и приближением ЛКАО для σ-электронов, то приходим к следующему условию:  $(e^2/d\Delta\epsilon) \geq 1$  ( $d$  — расстояние между соседними ионами,  $\Delta\epsilon$  — изменение электронной энергии при виртуальном переходе). При рассмотрении поляризации σ-остова  $\Delta\epsilon$  соответствует σ—π-переходу, а при исследовании взаимодействия различных групп π-электронов (например, в молекуле тетрафенилпорфина)  $\Delta\epsilon$  определяется разностью электронных уровней в малой π-системе. Легко видеть, что полученное условие выполняется в рассматриваемых сложных молекулах. Оно и определяет необходимость учета эффектов парной корреляции.

Учет корреляционных эффектов становится существенным при  $\Delta\epsilon \leq e^2 \chi_F \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\epsilon$  — изменение энергии при виртуальном переходе,

$\kappa_F$  — импульс Ферми). Это соответствует возможным электронным переходам в рассматриваемых молекулах.

В настоящей работе методами теории конечных Ферми-систем исследуется поведение  $\pi$ -электронов в сильном магнитном поле.

В сверхпроводниках, как известно, магнитное поле  $\mathcal{H}$  может полностью разрушить корреляцию электронов. Аналогичным образом действует эффект вращения на свойства атомных ядер [6]. При действии даже самых сильных из имеющихся в настоящее время магнитных полей корреляционное состояние в реальных  $\pi$ -электронных системах не разрушается (см. ниже) ввиду достаточно большого значения разности электронных уровней. Однако может наблюдаться заметное действие поля на структуру электронного спектра молекулы.

## Влияние магнитного поля на спектр $\pi$ -электронов

1. Основные уравнения. В случае парной корреляции система описывается функциями Грина  $G$  и  $F^+$ , которые удовлетворяют следующей системе уравнений [7]:

$$\left. \begin{aligned} (i\omega - \hat{H}) G_{\omega}(\rho, \rho') + \Delta^* F_{\omega}^+(\rho, \rho') &= \delta(\rho - \rho'), \\ (i\omega + \hat{H}^*) F_{\omega}^+(\rho, \rho') + \Delta G_{\omega}(\rho, \rho') &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $\Delta(\rho)$  — параметр корреляции, определяемый соотношением

$$\Delta(\rho, \mathcal{H}) = \int \frac{d\omega}{2\pi} g F_{\omega}(\rho, \rho). \quad (2)$$

Здесь  $g$  — функция, описывающая межэлектронное взаимодействие, которое приводит к интересующим нас корреляционным эффектам [1-4].

Полный гамильтониан  $\hat{H}$   $\pi$ -электронной системы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + EF,$$

$\rho$  — плоский радиус-вектор, члены  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  описывают действие магнитного поля, причём

$$\hat{H}_1 = -\hat{H}_1^* = \mu_0 M_z \mathcal{H}, \quad \hat{H}_2 = (\mu_0 \mathcal{H})^2 \frac{m\rho^2}{2},$$

ось  $z$  выбрана так, что  $\mathcal{H}_z = \mathcal{H}$ , магнитное поле перпендикулярно плоскости молекулы. Векторный потенциал выберем в виде  $\mathbf{A} = 1/2 [\mathcal{H} \mathbf{r}]$ . Вначале мы будем предполагать, что рассматриваемая  $\pi$ -система обладает аксиальной симметрией. Затем будет показано, что учет неаксиальности приводит лишь к увеличению эффекта.

Раскладываем далее в (1) функции  $G$  и  $F^+$  по собственным функциям оператора  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_2$ . При этом получаем

$$\left. \begin{aligned} (i\omega - \mu\mathcal{H} - \xi_{\lambda}) G_{\lambda\lambda'}(\omega) + \Delta^* F_{\lambda\lambda'}^+(\omega) &= \delta_{\lambda\lambda'}, \\ (i\omega - \mu\mathcal{H} + \xi_{\lambda'}) F_{\lambda\lambda'}^+(\omega) + \Delta G_{\lambda\lambda'}(\omega) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь  $\xi_{\lambda}$  — собственные значения оператора  $\hat{H}$ ,  $\lambda$  и  $\lambda'$  — соответствующие квантовые числа. Собственные функции оператора  $\hat{H}$  являются в рассматриваемом случае и собственными функциями  $\hat{H}_1$ .  $\Delta$  можно приближенно считать зависящим только от  $\mathcal{H}$ , что соответствует приближению об однородном распределении  $\pi$ -системы [8]. Из (3) находим

$$G_{\lambda\lambda'}(\omega) = -\frac{i(\omega + i\mu\mathcal{H}) + \xi_{\lambda}}{(\omega + i\mu\mathcal{H})^2 + \xi_{\lambda}^2 + \Delta^2} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (4)$$

$$F_{\lambda\lambda'}^+(\omega) = \frac{\Delta}{(\omega + i\mu\mathcal{H})^2 + \xi_{\lambda}^2 + \Delta^2} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (5)$$

Приходим далее, согласно (2) и (5), к следующему уравнению:

$$1 = \int \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{\lambda} g(\xi) \frac{1}{(\omega + i\mu\mathcal{H})^2 + \xi_{\lambda}^2 + \Delta^2}. \quad (6)$$

Уравнение (6) содержит в неявном виде интересующую нас зависимость параметра корреляции  $\Delta$  от поля  $\mathcal{H}$ . Поскольку  $\mu_{\max} \mathcal{H} \ll \Delta$  (так как  $\mu_{\max} \sim e/mc\rho_F R \approx 10^{-19}$ , то это неравенство справедливо вплоть до  $\mathcal{H} \sim 10^7$  гаусс), то, сдвигая контур интегрирования на  $i\mu\mathcal{H}$ , приходим к уравнению

$$1 = \int \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{\lambda} \frac{g}{\omega^2 + \xi_{\lambda}^2 + \Delta^2}. \quad (7)$$

Из (7) следует, что  $\Delta$  зависит лишь от  $\mathcal{H}^2$ . Интегрируем далее по  $\omega$

$$\nu_0(E_F) \int d\xi \frac{g(\xi)}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} = \nu(E_F, \mathcal{H}) \int d\xi \frac{g(\xi)}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(\mathcal{H})}} \quad (8)$$

( $\nu$  — плотность состояний). Это уравнение дает возможность определить квадратичную поправку к  $\Delta$ . Решение ищем в виде

$$\Delta(\mathcal{H}) = \Delta_0 + \Delta_2(\mathcal{H}^2), \quad \nu(\mathcal{H}) = \nu_0 + \nu_2(\mathcal{H}^2).$$

Получаем

$$\nu_2 \int d\xi \frac{g(\xi)}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} + \nu_0 \frac{d}{d\Delta_0} \int d\xi \frac{g(\xi)}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \Delta_2 = 0. \quad (9)$$

Функция  $g(\xi)$  является, вообще говоря, сложной функцией энергии  $\xi$ . Можно, однако, по аналогии с тем, как это делается в теории сверхпроводимости или теории ядра, положить

$$g(\xi) = \begin{cases} g_0 & 0 < \xi < \omega_m, \\ 0 & |\xi| > \omega_m, \end{cases}$$

где  $\omega_m$  — характерная энергия, равная по порядку величины энергии виртуальных переходов (см [3,4]). Например, если имеются различные группы  $\pi$ -электронов и корреляция определяется виртуальными переходами в одной из них, то  $\omega_m$  по порядку величины равно соответствующей плазменной частоте. (Для оценки можно также взять значение потенциала ионизации). Такая ситуация возможна, например, в молекуле тетрафенилпорфина [3,4]. При этом  $\omega_m$  определяется состоянием  $\pi$ -системы фенильной группы и равно  $\omega_m \approx 10^5$  см<sup>-1</sup>.

Существенно, что величина  $\omega_m$  оказывается под знаком слабо меняющейся логарифмической функции. Таким образом, решение записывается с обычной при учете парной корреляции логарифмической точностью.

С учетом сказанного из (9) находим

$$\frac{\Delta_2}{\Delta_0} = \frac{\nu_2}{\nu_0} \ln \frac{2\omega_m}{\Delta_0}. \quad (10)$$

Следовательно, задача сводится к вычислению функции  $\nu_2$ .

2. Плотность состояний. Плотность состояний может быть вычислена в квазиклассическом приближении, которое применимо для описания интересующих нас  $\pi$ -систем [9,10,4]. При этом число состояний с энергией, меньшей некоторого значения  $E$ , для исследуемой двумерной  $\pi$ -системы равно

$$N(E) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^2} \int dS \int_0^{p(p)} 2\pi p dp. \quad (11)$$

Подставляя  $E - U_{\text{эфф}}$  вместо  $p^2/2m$ , находим

$$N(E) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{p_m} p dp (E - U_{\text{эфф}}). \quad (12)$$

Здесь  $U_{\text{эфф.}}$  — равно сумме потенциальной энергии, входящей в  $\hat{H}_0$ , и величины  $\hat{H}_2$ , а  $\rho_m$  определяется из уравнения

$$U_{\text{эфф.}}(\rho_m) = E. \quad (13)$$

Легко видеть, что интересующая нас плотность состояний  $\nu = (dN/dE)_{E=E_F}$  равна

$$\nu = \frac{m \rho_{mF}^2}{\hbar^2},$$

причем  $\rho_{mF}$  определяется из уравнения  $U_{\text{эфф.}}(\rho_{mF}) = E_F$ .

В присутствии магнитного поля плотность состояний вблизи уровня Ферми меняется ( $\rho_{mF}$  — функция  $\mathcal{H}$ ). Кроме того, необходимо учитывать изменение положения самого уровня Ферми.

Записывая  $\rho_{mF}$  в виде  $\rho_{mF} = \rho_0 + \rho_2$ , находим ( $\nu_0$  соответствует  $\mathcal{H} = 0$ )

$$\nu_2(\mathcal{H})/\nu_0 = 2\rho_2/\rho_0.$$

Уравнение (13) приобретает вид

$$E_F = E_{0F} + E_2 \simeq U(\rho_0 + \rho_2) + \frac{m\omega_c^2}{2} \rho_0^2. \quad (14)$$

Здесь  $E_2$  — смещение уровня Ферми. Условие постоянства числа частиц позволяет выразить  $E_2$  из соотношения

$$\int_0^{\rho_{mF}} \left( E_2 - \frac{m\omega_c^2}{2} \right) \rho d\rho = \frac{\rho_{mF}^2}{2} \left( E_2 - \frac{m\omega_c^2}{4} \rho_0^2 \right) = 0, \quad (15)$$

откуда получаем

$$E_2 = m\omega_c^2 \rho_0^2 / 4,$$

и, подставляя в (14), находим

$$\rho_2 = - \frac{m\omega_c^2 \rho_0^2}{2} \left( \frac{dU}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_0}. \quad (16)$$

Окончательно приходим к следующему выражению для добавки к плотности состояний:

$$\frac{\nu_2}{\nu_0} = - \frac{m}{2\hbar^2} \frac{(\mu_0 \mathcal{H}) \rho_0}{(dU/d\rho)_{\rho=\rho_0}}, \quad (17)$$

причем  $\rho_0$  определяется из условия  $U(\rho_0) = E_F$ .

3. Параметр корреляции  $\Delta(\mathcal{H})$ . На основании (17), (10) приходим к следующей формуле для изменения параметра корреляции в магнитном поле:

$$\Delta_2 = -\Delta_0 \frac{m}{2\hbar^2} \frac{(\mu_0 \mathcal{H})^2 \rho_0}{(dU/d\rho)_{\rho=\rho_0}} \ln \frac{2\omega_m}{\Delta_0}. \quad (18)$$

Формула (18) и описывает искомое уменьшение величины  $0-0'$ -перехода в магнитном поле. Как видно из (18), величина  $\Delta_2$  зависит от производной  $dU/d\rho$  и определяется характером одночастичного потенциала  $U(\rho)$ . Точный расчет может быть произведен, таким образом, лишь в определенных моделях. В модели осциллятора, например,  $U(\rho) = m\omega^2 \rho^2 / 2$ . При этом частота выбирается так, чтобы  $\hbar\omega = \Delta E$ ,  $\Delta E$  — разность одночастичных электронных уровней без спаривания (она приближенно равна величине  $0'-0''$  или разности уровней соответствующих радикалов). В этом случае, как легко видеть,

$$\Delta_2 = -\Delta_0 \left( \frac{\mu_0 \mathcal{H}}{\Delta E} \right)^2 \ln \frac{2\omega_m}{\Delta_0}. \quad (19)$$

Расчет в модели потенциальной ямы с диффузным краем приводит к аналогичной формуле.

Общая оценка величины  $\Delta_2$ , не связанная с конкретным видом потенциала, может быть произведена на основе квазиклассического метода [9]. Полагая  $(dU/d\rho)_{\rho=\rho_0} \sim U(\rho_0)/\rho_0 \sim E_F/\rho_0$  и учитывая, что  $E_F \sim N\hbar^2/m\rho_0^2$ , получим

$$\Delta_2 \approx -\Delta_0 \frac{(\mu\mathcal{H})^2}{2E_F^2} N \ln \frac{2\omega_m}{\Delta_0}.$$

Учтем далее [3, 4], что  $E_F/N^{1/2} \simeq \Delta E$ , где  $\Delta E$  — расстояние между уровнями с соседними значениями главных квантовых чисел. Тогда окончательно находим

$$\Delta_2 \simeq -\Delta_0 \left( \frac{\mu_0\mathcal{H}}{\Delta E} \right)^2 \ln \frac{2\omega_m}{\Delta_0}.$$

Таким образом, приближенный квазиклассический расчет приводит к той же зависимости (19).

4. Энергетическая щель. Выше мы определили, строго говоря, не поправку к величине  $0-0'$ -перехода (отметим, что  $\varepsilon_{0-0'}^2 = \Delta E_{0-0'}^2 + \delta^2$ ,  $\Delta E_{0-0'}$  — разность одночастичных уровней без учета парной корреляции [1],  $\delta$  — щель в энергетическом спектре), а изменение параметра корреляции  $\Delta$ . Однако легко видеть, что  $\Delta_2$  и определяет интересующее нас смещение энергетической щели и соответственно величины  $\varepsilon_{0-0'}$ . В самом деле энергетическая щель определяется, как известно, значением частоты, при которой плотность состояний

$$\nu(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\lambda} G_{\lambda}(i\omega)$$

становится отличной от нуля [11]. Подставляя выражение для функции Грина, находим

$$\nu(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\lambda} \frac{\omega + \mu\mathcal{H} + \xi_{\lambda}}{(\omega + \mu\mathcal{H})^2 - \xi_{\lambda}^2 - \Delta^2}. \quad (20)$$

Переходя к интегрированию по  $\xi$ , приходим к выражению

$$\nu(\omega) = -\nu(E_F, \mathcal{H}) \operatorname{Im} \frac{\omega + \mu\mathcal{H}}{\sqrt{\Delta^2 - (\omega + \mu\mathcal{H})^2}}. \quad (21)$$

Из (21) непосредственно видно, что искомая щель равна

$$\omega_0 = \Delta - \mu\mathcal{H}.$$

Таким образом, щель в спектре описывается формулой

$$\omega_0 = \Delta_0 - \mu\mathcal{H} + \Delta_2, \quad (22)$$

причем  $\Delta_2 \sim \mathcal{H}^2$ , эта величина вычислялась нами выше, см. (19). Линейное смещение, описываемое членом  $\mu\mathcal{H}$ , в случае сверхпроводников малых размеров приводит к уменьшению щели и появлению бесщелевой сверхпроводимости [12]. Аналогичный эффект возможен и в ядерной физике за счет члена, пропорционального угловой скорости вращения [6]. В рассматриваемых молекулах линейный член также приводит к уменьшению величины  $0-0'$ -перехода. Однако это уменьшение имело бы место и в отсутствие эффекта парной корреляции (молекулы в отличие от сверхпроводников характеризуются дискретными электронными уровнями). Парная корреляция проявляется в дополнительном, квадратичном по полю уменьшении величины  $0-0'$ -перехода, описываемого формулой (22).

Следует отметить, что величина  $\Delta E_{0-0'}$  [см. формулу (22)] также зависит квадратично от поля. Действительно, обычный учет члена  $\hat{H}_2$  в гамильтониане, который может быть произведен по теории возмущений, приводит к смещению  $0-0'$ -перехода. Однако это смещение мало по сравнению с  $\Delta_2$  и, кроме того, имеет знак, противоположный вкладу (22), вносимому парной корреляцией.

Таким образом, если бы не было эффектов парной корреляции, то имело бы место на фоне линейного убывания некоторое квадратичное возрастание величины  $0-0'$ -перехода, связанное с учетом  $\hat{H}_2$ . Парная корреляция приводит, наоборот, к экспериментально наблюдаемому уменьшению величины  $0-0'$ -перехода (численные оценки см. дальше).

5. Отклонение от аксиальной симметрии. Выше мы предположили, что молекула имеет круговую симметрию. Выясним теперь, к чему приводит отклонение от аксиальной симметрии. При этом система уравнений для функций Грина имеет вид

$$(i\omega - \xi_\lambda) G_{\lambda\lambda'} - \sum_{\lambda_1} G_{\lambda_1\lambda'} \hat{H}_{1\lambda\lambda_1} + \Delta^* F_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (23)$$

$$(i\omega + \xi_\lambda) F_{\lambda\lambda'} + \sum_{\lambda_1} F_{\lambda_1\lambda'} \hat{H}_{1\lambda\lambda_1} + \Delta G_{\lambda\lambda'} = 0 \quad (24)$$

(недиагональные члены  $\hat{H}_{1\lambda\lambda'}$  отличны от нуля, так как собственные функции  $\psi_\lambda$  оператора  $\hat{H}_0 + \hat{H}_2$  не являются теперь собственными функциями оператора  $\hat{M}_z$ ).

Подставим  $\hat{H}_1 = -M_z \mathcal{H}$ ,  $\hat{H}_1^* = M_z \mathcal{H}$  и запишем (23), (24) в виде

$$(i\omega - \xi_\lambda + M_{z\lambda\lambda} \mathcal{H}) G_{\lambda\lambda'} + A_{\lambda\lambda'} + \Delta^* F_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (25)$$

$$(i\omega + \xi_\lambda + M_{z\lambda\lambda} \mathcal{H}) F_{\lambda\lambda'} + B_{\lambda\lambda'} + \Delta G_{\lambda\lambda'} = 0, \quad (26)$$

$$A_{\lambda\lambda'} = \mathcal{H} \sum_{\lambda_1 \neq \lambda} G_{\lambda_1\lambda'} M_{z\lambda\lambda_1}, \quad B_{\lambda\lambda'} = \mathcal{H} \sum_{\lambda_1 \neq \lambda} F_{\lambda_1\lambda'} M_{z\lambda\lambda'}$$

причем  $\xi_\lambda = \xi_\lambda^0 + \alpha \mathcal{H}^2$  (см. выше).

Систему уравнений (25), (26) будем решать по теории возмущений, полагая малы величины  $A_{\lambda\lambda'}$  и  $B_{\lambda\lambda'}$ . Малость их определяется неравенством  $\mu \mathcal{H} \ll \Delta E$  ( $\Delta E$  — разность электронных уровней), справедливым и при наличии достаточно сильных магнитных полей. В нулевом приближении

$$G_\lambda^{(0)}(\omega) = \frac{i\omega + \xi_\lambda + M_{\lambda\lambda} \mathcal{H}}{(i\omega + M_{\lambda\lambda} \mathcal{H})^2 - \xi_\lambda^2 - \Delta^2}, \quad (25')$$

$$F_\lambda^{(0)}(\omega) = -\frac{\Delta}{(i\omega + M_{\lambda\lambda} \mathcal{H})^2 - \xi_\lambda^2 - \Delta^2}. \quad (26')$$

В следующем приближении находим

$$G_{\lambda\lambda'}^{(1)}(\omega) = -\mathcal{H} M_{\lambda\lambda'} \frac{(i\omega + \xi_\lambda + M_{\lambda\lambda} \mathcal{H})(i\omega + \xi_{\lambda'} + M_{\lambda'\lambda'} \mathcal{H}) + \Delta^2}{[(i\omega + M_{\lambda\lambda} \mathcal{H})^2 - \xi_\lambda^2 - \Delta^2][(i\omega + M_{\lambda'\lambda'} \mathcal{H})^2 - \xi_{\lambda'}^2 - \Delta^2]}, \quad (27)$$

$$F_{\lambda\lambda'}^{(1)}(\omega) = \mathcal{H} M_{\lambda\lambda'} \Delta \frac{i\omega - \xi_\lambda + M_{\lambda\lambda} \mathcal{H} + i\omega + \xi_{\lambda'} + M_{\lambda'\lambda'} \mathcal{H}}{[(i\omega + M_{\lambda\lambda} \mathcal{H})^2 - \xi_\lambda^2 - \Delta^2][(i\omega + M_{\lambda'\lambda'} \mathcal{H})^2 - \xi_{\lambda'}^2 - \Delta^2]}, \quad (28)$$

причем  $\lambda \neq \lambda'$ ,  $G_{\lambda\lambda}^{(1)} = F_{\lambda\lambda}^{(1)} = 0$ .

Нас будет интересовать квадратичная по полю функция  $F_{\lambda\lambda}^{(2)}$ . Система уравнений для величин  $E_{\lambda\lambda}^{(2)}$  и  $G_{\lambda\lambda}^{(2)}$  имеет вид

$$(i\omega - \xi_\lambda + M_{\lambda\lambda} \mathcal{H}) G_{\lambda\lambda}^{(2)} + \mathcal{H} \sum_{\lambda_1 \neq \lambda} G_{\lambda_1\lambda}^{(1)} M_{\lambda\lambda_1} + \Delta^* F_{\lambda\lambda}^{(2)} = 0, \quad (29)$$

$$(i\omega + \xi_\lambda + M_{\lambda\lambda} \mathcal{H}) F_{\lambda\lambda}^{(2)} + \mathcal{H} \sum_{\lambda_1 \neq \lambda} E_{\lambda_1\lambda}^{(1)} M_{\lambda\lambda_1} + \Delta G_{\lambda\lambda}^{(2)} = 0. \quad (30)$$

Из (29), (30) с учетом (27), (28) легко может быть получена интересующая нас величина  $F_{\lambda\lambda}^{(2)}$ .

Параметр корреляции  $\Delta$ , который мы считаем зависящим только от  $\mathcal{H}$ , определяется уравнением

$$\Delta = g \sum_{\lambda} \int d\omega F_{\lambda\lambda}^{(0)}(\omega) + g \sum_{\lambda} \int d\omega F_{\lambda\lambda}^{(2)}(\omega). \quad (31)$$

Подставляя согласно (29), (30) и (26'), выражения  $F_{\lambda\lambda}^{(0)}$  и  $F_{\lambda\lambda}^{(2)}$ , приходим к уравнению, определяющему  $\Delta(\mathcal{H})$  с точностью до членов второго порядка,

$$\frac{1}{g} = \sum_{\lambda} \int \frac{d\omega}{\omega^2 + \xi_{\lambda}^2 + \Delta^2} -$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda_1} \int d\omega \frac{(3\omega^2 + \xi^2)(\omega^2 + \varepsilon_1^2) + (3\omega^2 + \xi_1^2)(\omega^2 + \varepsilon^2)}{(\omega^2 + \varepsilon^2)^2 (\omega^2 + \varepsilon_1^2)^2} |M_{\lambda\lambda_1}|^2 \mathcal{H}^2.$$

Второе слагаемое положительно. Это означает, что поправка к щели за счет недиагональных элементов  $|M_{\lambda\lambda_1}|^2$  отрицательна. Следовательно, понижение симметрии приводит к тому, что рассмотренное выше уменьшение в магнитном поле величины  $0-0'$ -перехода оказывается более заметным.

Выражение для  $\Delta_2$  можно записать в виде

$$\Delta_2 = -\Delta_0 (f_0 + f_1), \quad f_0 = \left( \frac{\mu_0 \mathcal{H}}{\Delta E} \right)^2 \ln \frac{2\omega_m}{\Delta_0},$$

выражение в скобках, содержащее  $f_1$ , соответствует второму слагаемому в правой части (31).

Для оценки второго слагаемого в (31) применим квазиклассический метод оценки матричных элементов [5, 3, 4].

В сумме, содержащей матричные элементы  $M_{\lambda\lambda'}$ , основную роль играют слагаемые, соответствующие значениям  $\xi_{\lambda}$  и  $\xi_{\lambda'}$ , удовлетворяющие условию [3, 4]  $|\xi_{\lambda'} - \xi_{\lambda}| \leq E_F/N^{1/2}$ . Обычно выполняется условие  $E_F/N^{1/2} \ll 2\Delta$ . Легко видеть, что в этом случае

$$f_1 \sim \left( \frac{\mu \mathcal{H}}{\Delta_0} \right)^2 \frac{\Delta E}{\Delta_0} = \left( \frac{\mu \mathcal{H}}{\Delta E} \right)^2 \left( \frac{\Delta E}{\Delta_0} \right)^3.$$

Если использовать приведенную выше оценку для  $\mu$  и учесть, что обычно значения  $\Delta_0$  и  $\Delta E$  таковы, что  $(\Delta E/\Delta_0)^3 \sim 10^{-2}$ , то видно, что  $f_1$  численно имеет тот же порядок величины, что и  $f_0$ .

Таким образом, учет асимметрии приводит лишь к увеличению интересующего нас смещения.

## Выводы

Корреляционные эффекты в системе  $\pi$ -электронов проявляются в появлении своеобразной зависимости величины электронного перехода от магнитного поля. Зависимость  $\omega_0$  описывается формулами (22), (19). Должно наблюдаться отклонение от линейного характера убывания величины  $0-0'$ -перехода, причем соответствующие квадратичные поправки также уменьшают величину  $\omega_0$  с ростом поля. Заметим, что в отсутствие рассмотренных корреляционных эффектов эти поправки имели бы противоположный знак.

Следует отметить, что линейные смещения основного и первого возбужденного уровней могут быть одинаковыми. В этом случае остается квадратичное смещение, рассмотренное выше. Естественно, эффект при этом более заметен.

Ясно, что рассмотренный эффект тем больше, чем сильнее магнитное поле и чем меньше величина  $\Delta E$ , которая убывает по мере усложнения  $\pi$ -системы. Если, например, исследуется молекула со значениями параметров:  $\Delta \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_m \sim E_F \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta E \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$  и приложено сильное магнитное поле  $\mathcal{H} \sim 3 \cdot 10^5$  гаусс, то для квадратичного сдвига находим  $\Delta_2 \sim 5 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что применение импульсного режима, при котором возможны еще большие значения напряженности поля, приводят к увеличению сдвига.

Разумеется, достаточно четкое экспериментальное наблюдение явления возможно в том случае, если величина смещения превосходит ширину

линии. Для этого наиболее удобен метод квазилинейчатых спектров Шпольского [13, 14]. В работах [15, 16] измерялась ширина линий 1-12-бензперилена, которая оказалась порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ . В недавно опубликованной работе [17] отмечается, что спектры, полученные при лазерном возбуждении электронных линий, характеризуются еще меньшими ширинами линий. Разумеется, что методика, развитая в этих работах, наиболее удобна для наблюдения смещения уровня в магнитном поле.

Представляет интерес в связи с этим постановка соответствующих экспериментов.

Итак, получаемые значения  $\Delta_2$  вполне доступны для экспериментального обнаружения. На зависимости величины  $0-0'$ -перехода от магнитного поля должно наблюдаться отклонение от линейного хода в сторону дополнительного уменьшения величины  $\delta\varepsilon_{0-0'}$ .

В работе [18] исследовались спектры порфина цинка в сильном магнитном поле. С ростом поля величина  $\delta\varepsilon_{0-0'}$  уменьшалась по квадратичному закону, хотя, как отмечалось выше, обычная теория возмущений должна приводить к противоположному знаку изменения  $\delta\varepsilon_{0-0'}$ . В полях, достигающих  $75 \cdot 10^3$  гаусс, наблюдалось смещение порядка  $0.7 \div 1 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с приведенными выше оценками, полученными на основании формул (19), (22). Если увеличить напряженность поля, то, естественно, эффект будет более заметным. Наблюдаемое в [18] уменьшение  $0-0'$ -перехода, по-видимому, обусловлено рассмотренными выше корреляционными эффектами.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Б. Т. Гейлиману, Р. И. Персонову и д-ру Кантерсу за полезные обсуждения.

#### Литература

- [1] В. З. Кресин. ДАН СССР, 177, 1306, 1967.
- [2] W. Z. Kresin. Phys. Lett., A24, 749, 1967.
- [3] В. З. Кресин. ЖЭТФ, 61, 989, 1971.
- [4] В. З. Кресин. Ж. структ. химии, 12, 745, 1971.
- [5] А. Б. Мигдал. Теория конечных Ферми-систем и свойства атомных ядер. Изд. «Наука», М., 1965.
- [6] Ю. Т. Гриць, А. И. Ларкин. Ядерная физика, 2, 40, 1965.
- [7] Л. П. Горьков. ЖЭТФ, 34, 735, 1958.
- [8] А. Б. Мигдал. ЖЭТФ, 37, 249, 1959.
- [9] А. Б. Мигдал, В. П. Крайнов. Приближенные методы квантовой механики. Изд. «Наука», М., 1966.
- [10] Л. А. Боровинский. Автореф. канд. дисс., Л., 1951.
- [11] А. Б. Мигдал, В. М. Галицкий. ЖЭТФ, 34, 139, 1958.
- [12] А. И. Ларкин. ЖЭТФ, 48, 232, 1965.
- [13] Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова. ДАН СССР, 87, 935, 1952.
- [14] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 71, 215, 1960.
- [15] Р. И. Персонов, В. В. Солодунов. ФТТ, 10, 1848, 1968.
- [16] Р. И. Персонов, В. В. Солодунов. Опт. и спектр., 24, 142, 1968.
- [17] Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Бьковская. Письма в ЖЭТФ, 15, 609, 1972.
- [18] G. W. Canters, J. van Emond, T. J. Schaafsma, J. H. van der Wals. Molecul. Phys., 24, 1203, 1972.

Поступило в Редакцию 15 августа 1973 г.