

ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА В СИСТЕМЕ $t (A_{1g} + E_g + T_{2g})$

Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов и В. Н. Толстой

Рассмотрено взаимодействие в кубическом поле кристалла трижды вырожденного электронного термина t одновременно с тремя модами колебаний кристаллической решетки A_{1g} , E_g и T_{2g} при предположении равенства частот всех трех мод и одинаковой силы связи с E_g - и T_{2g} -колебаниями. Описана процедура точного квантовомеханического расчета эффекта Яна—Теллера в этой системе с использованием симметрии $U(6) \supset SU(3) \supset O(3)$ без применения адиабатического приближения. Получено качественное согласие с экспериментом для оптических $s \rightarrow p$ -переходов в F^+ -центре кристалла CaO . С математической точки зрения задача об эффекте Яна—Теллера в этом приближении эквивалентна так называемой динамической коллективной модели гигантского дипольного резонанса в атомных ядрах.

1. Введение

Теории электронно-колебательных взаимодействий в молекулах и кристаллах (в особенности эффекту Яна—Теллера) посвящено множество отдельных работ и монографий [1–3]. Обычно в прямых квантовомеханических расчетах авторы ограничиваются рассмотрением взаимодействия какого-либо электронного термина с одной колебательной модой. Следует отметить, что в полуклассическом приближении задача о взаимодействии электронного t -терма одновременно с тремя локальными A_{1g} -, E_g -, T_{2g} -модами была рассмотрена в работе [4]. Однако, как справедливо указывают авторы монографии [2], здесь остается открытым вопрос о применимости полуклассического приближения, и необходимо проведение прямых квантовомеханических расчетов. Такие расчеты для задачи о взаимодействии электронного состояния p -типа одновременно с двумя E_g и T_{2g} колебательными модами были проведены лишь в работах О'Брайен [5, 6] для анализа спектров F^+ -центров в кристаллах CaO . Для того чтобы несколько понизить порядок матриц, подлежащих диагонализации, автором [5, 6] было использовано дополнительное предположение о равенстве частот колебаний E_g и T_{2g} и одинаковой силы связи электронного движения с обеими модами. Введение в гамильтониан подобной дополнительной симметрии, которая действительно приближенно выполняется в случае CaO , позволило привлечь к расчету мощные методы теории представлений компактных групп Ли. Рассмотрение связи вырожденных электронных термов одновременно с тремя и более модами кристаллических колебаний в таком подходе не проводилось. Между тем в кристалле реально имеет место связь электронного движения с большим числом колебательных мод. Более того в работе [7] содержатся прямые экспериментальные указания на необходимость и в случае CaO учесть наряду с E_g и T_{2g} также полносимметричную моду A_{1g} . Наконец, имеется и большой общетеоретический интерес к анализу эффекта Яна—Теллера в сложных системах [8].

В связи с этим в данной работе мы хотим исследовать, как включить в расчет связь электронного движения с полносимметричными колеба-

ниями кристаллической решетки A_{1g} наряду с модами T_{2g} , E_g и как влияет подключение этой шестой степени свободы на характеристики эффекта Яна—Теллера в системе $t(E_g + T_{2g})$. Мы не преследовали цель количественно описать данные эксперимента, ибо в полном своем виде задача об эффекте Яна—Теллера в системе $t(E_g + T_{2g} + A_{1g})$ очень сложна и громоздка, и мы вынуждены в духе работ [5, 6] принять допущение, что частоты всех трех мод одинаковы. Вследствие этого приходится ограничиться обсуждением лишь качественной стороны вопроса.

Мы уже отмечали ранее [9], что задача об эффекте Яна—Теллера в приближении О'Брайен с математической точки зрения эквивалентна так называемой динамической коллективной модели гигантского дипольного резонанса в атомных ядрах [10] (см. также [11]). Включение колебаний A_{1g} в этом плане означает обобщение этой модели с учетом связи дипольных колебаний протонов относительно нейтронов ядра как с квадрупольными поверхностными колебаниями, так и с монопольными колебаниями плотности ядра. В разд. 2 описана процедура расчета эффекта Яна—Теллера в системе $t(A_{1g} + E_g + T_{2g})$ с использованием симметрии $U(6) \supset SU(3) \supset O(3)$ без применения адиабатического приближения. В разд. 3 обсуждаются результаты расчетов по этой схеме.

2. Симметрия $U(6) \supset SU(3) \supset O(3)$ и ее применение к эффекту Яна—Теллера в системе $t(A_{1g} + E_g + T_{2g})$

Рассмотрим систему $t(A_{1g} + E_g + T_{2g})$, в которой имеет место связь электронной подсистемы в трехкратно вырожденном (триплетном) состоянии t_{1u} (p -подобное состояние кубического центра) с колебаниями решетки типа T_{2g} , E_g и A_{1g} . Как и в работах О'Брайен [5, 6], мы предполагаем, что частоты T_{2g} , E_g и A_{1g} -колебаний одинаковы и константы взаимодействия электронной степени свободы с T_{2g} и E_g равны.

С учетом этих приближений гамильтониан системы принимает вид

$$H = H_e + H_{\text{кол.}} + H_{\text{вз.}}, \quad (1)$$

где H_e — гамильтониан электронов локализованного центра в поле атомного остатка и статическом кристаллическом поле;

$$H_{\text{кол.}} = \hbar\omega \left(\sum_{m=-2}^2 a_{2m}^+ a_{2m} + a_{00}^+ a_{00} \right) \quad (2)$$

гамильтониан свободных T_{2g} , E_g - и A_{1g} -колебаний; член

$$H_{\text{вз.}} = (V^{(2)} q^{(2)}) + (V^{(0)} q^{(0)}) \quad (3)$$

описывает взаимодействие электронной подсистемы с колебаниями T_{2g} , E_g и A_{1g} .

Оператор $H_{\text{кол.}}$ обладает симметрией $U(6)$. Гамильтониан H общего вида должен иметь только кубическую симметрию O_h . Однако при выбранной форме (1)–(3) он обладает и более высокой симметрией $O(3)$. В связи с этим в (3) операторы $V_m^{(2)}$, $V_0^{(0)}$, действующие на электронные переменные, было целесообразно представить в виде неприводимых тензорных операторов нулевого и второго ранга группы $O(3)$. Аналогичным образом из нормальных колебательных координат q_{T_i} , q_{E_j} типа T_{2g} и E_g нужно составить неприводимый тензор второго ранга q_m^2 . Координата $q_0^0 = q_A$ колебания A_{1g} представляет собою скаляр.

В гамильтониан (2) входят обычные бозонные операторы рождения и уничтожения фононов a_{2m}^+ , a_{2m} ($m = -2, -1, 0, 1, 2$) для колебаний типа E_g , T_{2g} и a_{00}^+ , a_{00} — для колебаний типа A_{1g} . Эти операторы являются

соответственно неприводимыми тензорами второго и нулевого рангов и связаны с нормальными координатами q_m^2 и q_0^0 стандартным образом

$$q_m^k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(2k+1)}} [a_{km}^+ + (-1)^{k-m} a_{k,-m}]. \quad (4)$$

Как уже отмечалось, наш гамильтониан (1) является инвариантным относительно группы $O(3)$ и, следовательно, его собственным векторам ψ_{JM} можно сопоставить некоторый квазимомент J и его проекцию M . Поскольку в данной работе нас будут интересовать только те состояния, которые возбуждаются при электрических дипольных оптических переходах из основного невырожденного электронного состояния ($s \rightleftharpoons p$ -переходы), то мы должны рассматривать только функции ψ_{JM} с $J=1$.

Мы будем искать решение электронно-колебательного уравнения Шредингера с гамильтонианом (1)–(3) путем разложения его собственных функций ψ_{JM} по произведениям электронных функций p -типа $\chi_{1\mu p}$ ($\mu_p = 0, \pm 1$) и колебательных функций с разными числами фононов N . Фононы типа E_g, T_{2g} несут квазимомент 2, их условно можно назвать «квадрупольными» фононами, а фононы типа A_{1g} («монополярные») имеют квазимомент 0. Поэтому целесообразно колебательные функции также выбрать так, чтобы они характеризовались общим квазимоментом L , а последний векторно сложить с квазимоментом $j=1$ электронного p -состояния в полный квазимомент J .

В связи с этим рассмотрим более подробно вопрос о классификации собственных векторов оператора $H_{\text{кол}}$. От полной группы симметрии оператора $H_{\text{кол}}$ $U(6)$ можно прийти к группе $O(3)$ двумя способами: через группу $U(5)$ — группу симметрии колебаний $E_g + T_{2g}$, которую использовала О'Брайен, или через группу $SU(3)$. Мы предпочли использовать последнюю цепочку $U(6) \supset SU(3) \supset O(3)$, поскольку техника вычислений для нее детально разработана в теории ядра (схема Эллиота для ядер sd -оболочки [12–15]).

Колебательные состояния, отвечающие этой схеме классификации, обозначим символом

$$|[N](\lambda\mu) \chi L M_L\rangle, \quad (5)$$

где $[N] = [N 0 0 0 0 0]$ — индекс неприводимого представления (НП) группы $U(6)$ (N — число колебательных квантов), $(\lambda\mu)$ — индексы НА группы $SU(3)$ [12] и L, M_L — квазимомент системы фононов и его проекция. Индекс χ в (5) различает кратные НП группы $O(3)$, входящие в НП $(\lambda\mu)$.

Базисные функции, по которым раскладывается решение $\psi_{J=1 M}$, имеют вид

$$|[N](\lambda\mu) \chi L; p: J=1 M\rangle = \sum_{\mu_p M_L} (L M_L 1 \mu_p | J=1 M) |[N](\lambda\mu) \chi L M_L\rangle \chi_{1\mu_p}. \quad (6)$$

Здесь $\langle L M_L 1 \mu_p | J=1 M \rangle$ — обычные коэффициенты Клебша—Гордана. Следует отметить, что L в (6) может принимать только значения $L=0, 2$. Состояние с $L=1$ отсутствует, поскольку все НП $(\lambda\mu)$, которые входят в НП $[N]$, имеют четные λ и μ [13], а в этом случае состояние с $L=1$ отсутствует [12].

Приближенное решение $\psi_{J=1 M}$ гамильтониана (1) ищем в виде разложения

$$\psi_{J=1 M} = \sum_{[N](\lambda\mu) \chi L} B_{[N](\lambda\mu) \chi L} |[N](\lambda\mu) \chi L; p: J=1 M\rangle \quad (7)$$

по конечному набору базисных функций (6). Чем большее число членов включено в это разложение, тем ближе функций (7) к точному решению. В формуле (7) предполагается суммирование по всем повторяющимся индексам. Для нахождения собственных значений и функций необходимо рассчитать секулярную матрицу оператора (1) по базисным состоя-

ниями (6). При этом имеем

$$\begin{aligned} & \langle [N'] (\lambda' \mu') \kappa' L'; p : J = 1M | H | [N] (\lambda \mu) \kappa L; p : J = 1M \rangle = \\ & = [\varepsilon_e + (N+3) \hbar \omega] \delta_{[N'] (\lambda' \mu') \kappa' L', [N] (\lambda \mu) \kappa L} + \langle [N'] (\lambda' \mu') \kappa' L'; p : J = \\ & = 1M | H_{\text{вв.}} | [N] (\lambda \mu) \kappa L; p : J = 1M \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

С помощью стандартной алгебры тензорных операторов [16] получим

$$\begin{aligned} & [N'] (\lambda' \mu') \kappa' L'; p : J = 1M | H_{\text{вв.}} | [N] (\lambda \mu) \kappa L; p : J = 1M \rangle = \\ & = \sum_{k=0,2} C_k \begin{Bmatrix} 1 & 1 & L' \\ k & L & 1 \end{Bmatrix} \langle [N'] (\lambda' \mu') \kappa' L' \| a_k^\pm \| [N] (\lambda \mu) \kappa L \rangle + \\ & + \langle [N] (\lambda \mu) \kappa L \| a_k^\pm \| [N'] (\lambda' \mu') \kappa' L' \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $\langle \| \rangle$ означают приведенные матричные элементы; $\{ \}$ — 6j-символ; $C_k = [\hbar/2 \omega (2k+1)!]^{1/2} \langle p \| V^{(k)} \| p \rangle$.

Приведенные матричные элементы от операторов рождения квантов по многофононным состояниям выражаются через одночастичные генеалогические коэффициенты [13]

$$\begin{aligned} \langle [N'] (\lambda' \mu') \kappa' L' \| a_k^\pm \| [N] (\lambda \mu) \kappa L \rangle &= \sqrt{N'} \langle [N] (\lambda \mu); [1] (20) | \{ [N'] (\lambda' \mu') \rangle \times \\ & \times \langle (\lambda \mu) \kappa L; [1] (20) \| (\lambda' \mu') \kappa' L' \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Величина $\langle (\lambda \mu) \kappa L; [1] (20) \| (\lambda' \mu') \kappa' L' \rangle$ называется изоскалярным фактором коэффициентов Клебша—Гордана для группы $SU(3)$ по отношению к подгруппе $O(3)$. Численные значения необходимых нам генеалогических коэффициентов и изоскалярных факторов можно найти в работах [13–15].

3. Результаты расчета

Описанным выше методом была рассчитана матрица гамильтониана (1)–(3) с включением в базис полного набора состояний (6) с числом квантов $N \leq 4$. Полная размерность получившейся при этом матрицы равняется 22×22 . Матрица была диагонализирована на ЭВМ для нескольких вариантов значений констант связи C_0 (связь с A_{1g} -модой) и C_2 (связь с E_g - и T_{2g} -модами ($C_0, C_2 \leq 12, 8$)). На рис. 1 приведены спектры поглощения $s \rightarrow p$ при $T=0$ К для некоторых из этих вариантов. Вероятность перехода с основного невырожденного состояния на электронно-колебательное состояние пропорциональна квадрату коэффициента $B_{[10](00)0}$ в разложении (7). Для более наглядного сравнения с экспериментом на рис. 1 отдельные электронно-колебательные линии спектра поглощения были размыты по закону Гаусса с полушириной 2.4 (той же, что и в работах [5, 6]). Спектр поглощения резко неэквидистантен, и число электронно-колебательных линий с заметной интенсивностью много меньше, чем общее число электронно-колебательных уровней. При росте сил связи электронной подсистемы с кристаллическими колебаниями интенсивность бесфононной линии уменьшается.

Предполагая, что при $T=0$ К люминесценция происходит с основного электронно-колебательного p -уровня, находим, что вероятность перехода на s -уровень с числом квантов N пропорциональна $\sum_{(\lambda \mu) \kappa L} B_{[N] (\lambda \mu) \kappa L}^2$, где коэффициенты $B_{[N] (\lambda \mu) \kappa L}$ соответствуют волновой функции $\psi_{J=1M}$ (7) с наименьшим собственным значением энергии. Спектры люминесценции $p \rightarrow s$ для тех же констант связи C_0 и C_2 , что и на рис. 1, представлены на рис. 2. В отличие от спектра поглощения спектр люминесценции при $T=0$ К эквидистантен.

Как видно из рис. 1 и 2, включение A_{1g} -моды (увеличение C_0 от 0 до 5) заметно меняет форму полос поглощения и люминесценции и приводит к уширению полос поглощения.

Это можно продемонстрировать также и на значениях энергетических моментов M_n кривой поглощения. Влияние связи с колебаниями A_{1g}

сказывается в том, что включение этой моды ($C_0=2.5=0.5 C_2$) приводит к росту M_2 на 8% и M_3 на 18% по сравнению с моделью О'Брайен, в которой эта связь отсутствует ($C_0=0, C_2=5$). Одинаковая связь с модами A_{1g} , E_g и T_{2g} ($C_0=C_2=5$) увеличивает значение M_2 на 88%, а M_3 на 143% по сравнению со случаем $C_0=0$.

Таким образом, можно сделать вывод, что связь с A_{1g} -модой может оказать существенное влияние на форму и ширину кривой поглощения и на форму кривой люминесценции. При равной силе связи с модами A_{1g} , E_g и T_{2g} (рис. 1, C) в наших расчетах получается трехгорбая кривая, качественно согласующаяся с кривыми, вычисленными Чо (см. рис. 10 работы [4] или рис. 28 и 30 в монографии [2]), при близких значениях параметров. Следует отметить, что точность наших численных результа-

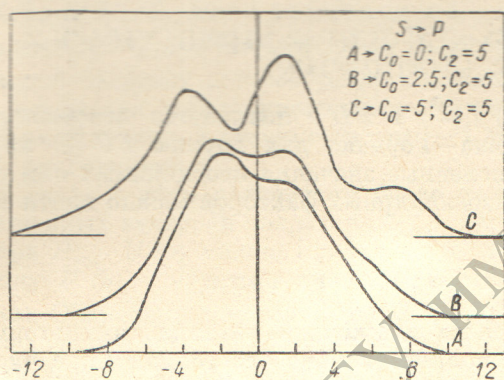


Рис. 1.

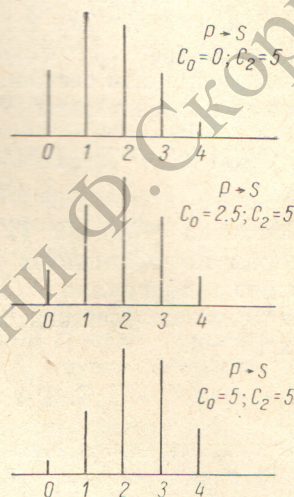


Рис. 2.

тов уменьшается при усилении электронно-колебательного взаимодействия, а точность полуклассического приближения увеличивается, что естественно ведет к различию наших результатов и результатов Чо [4] в предельном случае сильной связи. В пределе слабой связи полуклассическое приближение вообще не работает. Более того полуклассическое приближение в принципе не может дать структуру электронно-колебательной полосы, обусловленной дискретностью электронно-колебательных уровней.

В конкретном случае F^+ -центра в кристалле CaO из сравнения с экспериментом [7] видно, что наиболее сходной с экспериментальной кривой оказывается наша теоретическая кривая B (рис. 1). Следовательно, для описания $s \rightarrow p$ -полосы F^+ -центра в кристалле CaO необходимо кроме E_g - и T_{2g} -мод учитывать также и полносимметричную моду A_{1g} . Значения параметров $C_0=2.5$ и $C_2=5$ для кривой B (рис. 1) находятся в согласии с выводами работ [7, 18], где на основе анализа первых четырех моментов $s \rightarrow p$ -полосы и их температурной зависимости было показано, что в этом случае имеет место связь также и с A_{1g} -модой и эта связь в 2 раза слабее, чем с модами E_g и T_{2g} .

Следует отметить, что оптические полосы F^+ -центров в кристалле CaO формируются кристаллическими, а не локальными колебаниями. При учете этого факта форма кривых поглощения и люминесценции может несколько измениться за счет особенностей фононного спектра кристалла [17]. Однако мы не рассматривали это усложнение и использовали стандартный для теории электронно-колебательного взаимодействия подход [1-6], когда каждая кристаллическая мода заменяется одной частотой, а не интегралом по фононному спектру.

Заметим также, что в $s \rightarrow p$ -полосе F^+ -центров в кристалле CaO фактически имеет место довольно сильное электронно-колебательное взаимодействие и для аккуратного учета этого взаимодействия необходимо, вообще говоря, использовать в численных расчетах состояния с большим числом колебательных квантов N . В данной работе мы ограничились полуколичественным анализом эффекта Яна—Теллера в системе $t(A + +E + T)$. Поэтому в заключение коснемся вопроса о сходимости приближенного решения (7) к точному решению уравнения Шредингера с гамильтонианом (1).

Поскольку наше рассмотрение является непосредственным обобщением метода О'Брайен, то очевидно, что в нашем подходе следует ожидать такой же сходимости решения по числу учитываемых колебательных возбуждений, как и в работах О'Брайен [5, 6]. Простая возможность увеличить N существует для неприводимых представлений (λ_μ) группы $SU(3)$ с $\lambda + 2\mu = N$ [14, 15]. Все необходимые генеалогические коэффициенты такого типа можно найти без особого труда. Если же $\lambda + 2\mu < N$, то нужна некоторая дополнительная работа по вычислению соответствующих генеалогических коэффициентов. В перспективе можно учесть состояния с достаточно большими значениями N и, таким образом, провести более детальное сравнение с экспериментом и полуклассическим приближением, в частности с численными расчетами Чо [4].

Литература

- [1] И. Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. «Химия», Л., 1976.
- [2] Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. «Штиинца», Кишинев, 1974.
- [3] R. Engleman. The Jahn—Teller Effect in Molecules and Crystals. Wiley, N—Y, 1972.
- [4] K. Cho. J. Phys. Soc. Japan, 25, 1372, 1968.
- [5] M. C. M. O'Brien. J. Phys. C: Solid St. Phys., 4, 2524, 1971.
- [6] M. C. M. O'Brien. J. Phys. C: Solid St. Phys., 9, 3153, 1976.
- [7] C. Escribe, A. E. Hughes. J. Phys. C: Solid St. Phys., 4, 2537, 1971.
- [8] И. Б. Берсукер. Докл. на Всесоюз. конф. по квант. химии. Кишинев, 1975.
- [9] В. А. Кныр, Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, В. Н. Толстой. V Всесоюз. симп. по спектроскопии кристаллов, активированных редкими землями и элементами группы железа, 123. Тез. докл. Казань, 1976.
- [10] И. Айзенберг, В. Грайнер. Модели ядер. Коллективные и одночастичные явления. Атомиздат, М., 1975.
- [11] B. R. Judd, E. E. Vogel. Phys. Rev. B, 11, 2417, 1975.
- [12] Y. P. Elliott. Proc. Roy. Soc., A245, 128, 562, 1958.
- [13] K. T. Hecht, D. Braunschweig. Nucl. Phys., A244, 365, 1975.
- [14] J. D. Vergados. Nucl. Phys., A177, 681, 1968.
- [15] I. S. Gurbanovich, Yu. F. Smirnov, V. N. Tolstoy. Czech. J. Phys., B21, 236, 1971.
- [16] А. Эдмондс. В сб.: Деформация атомных ядер, 305. ИЛ, 1958.
- [17] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. «Наука», М., 1968.
- [18] C. H. Henry, S. E. Schnatterly, C. P. Slichter. Phys. Rev., 137, A 583, 1965.

Поступило в Редакцию 29 июня 1977 г.