Na_3 的杨－泰勒效应与能级分裂以及各向异性现象*

冯胜奇
（韩山师范学院物理与电子工程系，广东 潮州 521041）

摘 要：依据杨－泰勒效应理论和量子理论，利用群论与对称性分析的方法探讨了 Na_3 的杨－泰勒效应及其相关问题。构建了 Na_3 的 $E'\otimes e'$ 系统的电声耦合哈密顿量，利用么正平移变换将系统的哈密顿量分解为无声子激发部分与有声子激发部分之和，由此计算出了系统的基态与激发态及其能量。结果表明，由于电声耦合作用的缘故系统发生了杨－泰勒畸变。畸变使得系统在其势能面上形成了 4 个具有 C_{2v} 对称性势阱。无论 Na_3 处在哪一个势阱中，Na_3 原初的二重简并的基态能级都将发生分裂。畸变还导致 Na_3 从 D_{3h} 对称性降低到 C_{2v} 对称性，同时 Na_3 的振动频率发生了分解，频率的分解就意味着 Na_3 在其振动平面上的各向同性遭到破坏而呈现出各向异性。

关键词：电声耦合；杨－泰勒畸变；能级分裂；频率分解；各向异性
中图分类号：O561.1；O413.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0529－6579（2011）04－0050－06

The Jahn-Teller Effect, Energy Level Splitting and Anisotropic Phenomena of Na_3

FENG Shengqi
(Department of Physics and Electronic Engineering, Hanshan Normal University,
Chaozhou 521041, China)

Abstract: Based on the Jahn-Teller effect and quantum theory, the Jahn-Teller effect of Na_3 was studied with using the methods of group theory and symmetry analyses. The vibronic Hamiltonian of the $E'\otimes e'$ Jahn-Teller system was constructed. The Hamiltonian of the system was separated into two parts using unitary shift transformation, one part is the Hamiltonian of not having phonons excited, and the other part is the Hamiltonian of having phonons excited. The ground states and their energy of the system in each minimum were obtained, and the corresponding excited states and their energy in each minimum were also derived further. It was found that there were four potential energy minima on the potential energy surface of Na_3. No matter which minimum the system was in, the original ground energy level of the system was split into two energy levels. The distortion leaded to that the symmetry of Na_3 was lowered to C_{2v} from D_{3h} and the vibration frequency of system was split. After the distortion, the isotropy of Na_3 was destroyed and its anisotropy should appear.

Key words: vibronic coupling; Jahn-Teller distortion; energy level splitting; frequency fission; anisotropy

杨－泰勒（Jahn-Teller，下文中简写为 JT）效应是自然界中普遍存在的物理现象之一。近年来人们对这一现象进行了广泛和深入的研究。在材料的研究中人们发现，JT 效应是一个必须要考虑的因素，它对材料的性能及其几何结构都有较大的影响。比如铁电材料 $LiNbO_3$ 的结构相变就起因于 JT

* **收稿日期：**2010－09－12
基金项目：广东省自然科学基金资助项目（34613）
作者简介：冯胜奇（1962 年生），男，副教授，硕士；E-mail：fsq2002@126.com

效应[1]，激光材料红宝石晶体 Cr^{3+}：Al_2O_3 以及钨钛矿和汞锰矿铁磁材料的研究中都必须要考虑 JT 效应才能合理地解释这些材料的物理与化学特性[2-4]。JT 效应通常发生在具有一定对称性的分子与晶体等物质中。这一效应的发生将导致物质的对称性降低，同时还伴随有系统的能级分裂、频率分解与各向异性等现象发生。一些分子、离子、晶体或者杂质半导体，例如 Na_3、C_4^{2+}、Pu_4^+、C_{60}、GaAs：Cr^{3+}等物质都具有一定的对称性，在这些对称性物质中常常会发生 JT 效应。对于 C_4^{2+}、Pu_4^+、C_{60}、GaAs：Cr^{3+}等物质的 JT 效应，有多篇文章进行过深入的探讨与研究[5-9]。但是，关于 Na_3 的 JT 效应的研究还很少也不够深入[10]，文献［10］只是研究了 JT 畸变之后 Na_3 的构型及其特性，并没有探讨 Na_3 为什么会发生 JT 畸变以及畸变过程中能级分裂与频率分解等相关问题。本文着重研究 Na_3 的 JT 畸变和这些未决问题。

对称性原理指出：系统的对称性越高其结构就会越稳定。因为 Na_3 由 3 个 Na 原子组成，所以其最高的对称性构型应该是等边三角形构型，其对称性由 D_{3h} 群来描述。这样似乎 Na_3 具有 D_{3h} 对称性时其结构就是最稳定的，但是，我们知道对称性越高的系统就越容易发生 JT 畸变，畸变将导致系统的对称性与基态能量同时降低而达到一个稳定的构型。下面的研究表明 Na_3 就是这样一个典型的 JT 系统。

1　Na_3 的电子态与声子态以及 $E'\otimes e'$ JT 系统的哈密顿量

1.1　Na_3 的电子态与声子态及其电声耦合情况分析

对于任何一个 JT 系统而言，系统的运动既包含其电子的轨道运动也包含其原子核的振动。系统的电子轨道运动态通常称为系统的电子态，而原子核振动态通常称为系统的声子态。研究表明，系统的电子态与声子态的对称性都由系统对称群的不可约表示来描述[11]。对于具有等边三角形构型的 Na_3 而言，其对称性群是 D_{3h}，因此 Na_3 的电子基态由 D_{3h} 群的不可约表示来描述。因为 JT 系统的基态一定是简并的[12]，因此 Na_3 的电子基态必定是 D_{3h} 群下的 E' 或者 E''，它们都是二重简并的电子态。现在的问题是：Na_3 的电子基态究竟是 D_{3h} 群下的 E' 还是 E''？这就需要分析 Na_3 的基态电子结构。分析表明，具有 D_{3h} 对称性构型的 Na_3 的基态电子结构是 $a_1'^2\, e'^1$[10]，因此 Na_3 的电子基态必定是 D_{3h} 群下的 E'。

对于 Na_3 的声子态可作类似的分析。因为 Na_3 由 3 个 Na 原子构成，因此其原子核的运动具有 9 个自由度。其中 6 个自由度是描述 Na_3 的整体平移与转动。余下的 3 个自由度是描述 Na_3 原子核的振动。但是，并不是 Na_3 的所有振动频率都是互不相同的，因为 Na_3 具有 D_{3h} 对称性，因此就会有一些振动具有相同的频率。这些具有相同频率的振动就构成了所谓的简并振动态。分析表明，在 Na_3 的振动中，有 2 个振动频率是相同的，这就形成了二重简并的振动态，其对称性是 D_{3h} 群下的 e'。这一简并振动态的存在就意味着 Na_3 在某一平面（实际上就是这两个振动所在的平面）上具有各向同性。除了这一简并的振动态 e' 之外，Na_3 还存在一种非简并的振动态 a_1'。于是 Na_3 一共有两种不同的声子态 a_1' 与 e'。这里我们用小写字母表示声子态，以便与大写字母所表示的电子态相区别。

JT 效应是由系统的电声耦合作用而引起的。但是并不是系统的任何一种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 Γ_p 才能够与系统的电子态 Γ_e 发生耦合作用[12]：

$$[\Gamma_e \otimes \Gamma_e] \supset \Gamma_p \tag{1}$$

式中 $[\Gamma_e \otimes \Gamma_e]$ 表示电子态 Γ_e 的对称性直积，但 Γ_p 不包含全对称性的声子态。应用式（1）就可以分析 Na_3 的电声耦合情况，根据群论可求得

$$[E' \otimes E'] = a'_1 + e' \tag{2}$$

上式表明，在 Na_3 的声子态中，只有 e' 声子态才能够与其电子态 E' 发生耦合作用，声子态 e' 通常称为 Na_3 的活跃声子态。上述分析表明，Na_3 的电子态与声子态之间的耦合就是 E'-e' 耦合，相应的电声耦合系统就称为 $E'\otimes e'$ JT 系统。

1.2　Na_3 的 $E'\otimes e'$ JT 系统的电声耦合哈密顿量

对于任何一个 JT 系统，无论它是分子还是晶体，要严格地求解这种复杂的量子体系往往是非常困难的。因此在研究过程中，人们通常采用一些近似方法。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、配位场理论、群论，并利用张量概念和等价算符理论可以构建出 JT 系统的电声耦合哈密顿量为[13]

$$H = \sum_{\Gamma,\gamma}\left(\frac{P_{\Gamma\gamma}^2}{2\mu_\Gamma} + \frac{1}{2}\mu_\Gamma\omega_\Gamma^2 Q_{\Gamma\gamma}^2\right) + \sum_{\Gamma,\gamma} V_\Gamma Q_{\Gamma\gamma} L_{\Gamma\gamma} + \frac{1}{2}\sum_{\Gamma\neq A,\gamma}\sum_{\Gamma_1,\Gamma_2} V_{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma}[Q_{\Gamma_1}\otimes Q_{\Gamma_2}]_{\Gamma\gamma} L_{\Gamma\gamma} \tag{3}$$

式中第一项是系统的振动能量；第二项表示系统电

子态与声子态的线性相互作用；第三项表示系统电子态与声子态的非线性相互作用。根据式（3）就可以求出 Na_3 的 $E'\otimes e'$ 系统的电声耦合哈密顿量 H，结果为

$$H = H_{vib} + H_{int}^{(1)} + H_{int}^{(2)} \tag{4}$$

式中 H_{vib}、$H_{int}^{(1)}$ 与 $H_{int}^{(2)}$ 分别为：

$$H_{vib} = \frac{1}{2\mu}(P_1^2 + P_2^2) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(Q_1^2 + Q_2^2) \tag{5}$$

$$H_{int}^{(1)} = V_E(Q_1L_1 + Q_2L_2) \tag{6}$$

$$H_{int}^{(2)} = V_{EE}[(Q_1^2 - Q_2^2)L_1 - 2Q_1Q_2L_2] \tag{7}$$

其中 μ、ω 表示 Na_3 的振动态 e' 的有效质量与有效圆频率；Q_1、Q_2 是振动态 e' 的两个简正坐标，P_1、P_2 是其对应的正则动量。V_E、V_{EE} 是系统的电声耦合系数。式（5）中的 H_{vib} 是系统的振动哈密顿量，其 Schrödinger 方程容易求解，能级就是已知的谐振子能级 $(n_1+n_2+1)\hbar\omega$，是叠加到系统简并电子能级上的振动能级，对电子能级的分裂并不产生影响。式（6）、（7）中的 $H_{int}^{(1)}$ 与 $H_{int}^{(2)}$ 分别表示系统的一次电声耦合作用与二次电声耦合作用，正是这两项导致了系统的能级分裂与 JT 效应的发生。依据配位场理论与等价算符理论，轨道等价算符 L_1 与 L_2 可表示为：

$$L_1 = \frac{\sqrt{3}(l_x^2 - l_y^2)}{2}; \qquad L_2 = \frac{\sqrt{3}(l_xl_y + l_yl_x)}{2} \tag{8}$$

式中 l_x、l_y 是轨道角动量算符的 x、y 分量。用 $|x>$、$|y>$ 表示系统基态 E' 的两个态矢量，并引入和这两个态矢量相关联的第三个态矢量 $|z>$，这三个态矢量共同构成了轨道角动量 $l=1$ 的完备子空间。定义轨道运动态的产生算符 c_1^+、c_2^+ 与 c_3^+ 为[7]：

$$c_1^+|0\rangle = |x\rangle; \qquad c_2^+|0\rangle = |y\rangle; \qquad c_3^+|0\rangle = |z\rangle \tag{9}$$

式中 $|0>$ 是轨道真空态，另外还可以定义轨道运动态的湮灭算符 c_1、c_2 与 c_3：

$$c_1|x\rangle = |0\rangle; \qquad c_2|y\rangle = |0\rangle; \qquad c_3|z\rangle = |0\rangle \tag{10}$$

选用原子单位 $\hbar=1$，利用轨道运动态的产生与湮灭算符可以得到：

$$L_1 = -\sqrt{3}\,\frac{(c_1^+c_1 - c_2^+c_2)}{2}; \qquad L_2 = -\sqrt{3}\,\frac{(c_1^+c_2 + c_2^+c_1)}{2} \tag{11}$$

根据上式可得轨道等价算符 L_1、L_2 的矩阵表示为：

$$L_1 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}; \qquad L_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \tag{12}$$

2 Na_3 的 JT 效应与能级分裂以及频率分解

任何一个 JT 系统的能量既有其电子运动的贡献也有其原子核振动的贡献。因此系统的能量 E 是其电子运动能量 E_e 与原子核振动能量 E_p 之和，即 $E=E_e+E_p$。在 JT 效应的研究中，我们关心的往往只是系统的基态，而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 均应为最小值。显然，E_p 为最小值就意味着系统的声子数为 0 亦即系统没有声子激发。这样，系统的基态就是没有声子激发的状态 $|X_{e0};0>$。其中 $|X_{e0}>$ 表示电子运动能量为最小值的系统电子基态，而 $|X_{e0};0>$ 中的 0 是指系统的声子数为 0。显然 Na_3 的电声耦合作用一定会导致 Na_3 发生 JT 效应，这就是 Na_3 的 JT 畸变。在许多情况下，系统的一些特性仅仅只需考虑系统的电声耦合线性作用项（即只考虑式（4）中的前两项）就能够得到合理的解释，系统的能级分裂等现象就是如此。其实，这就是微扰论的思想与方法，此时我们将式（4）中的前两项作为系统的哈密顿量 H_0，而将最后一项 $H_{int}^{(2)}$ 作为微扰项。在数量级上，$H_{int}^{(2)}$ 正比于原子核的振动位移 Q（微小量）的平方，而由式（4）的前两项所构成的系统哈密顿量 H_0 中的最小项也只是正比于 Q 的一次方，这样微扰项 $H_{int}^{(2)}$ 就会远远小于 H_0，因此完全符合微扰论方法的要求。下面我们首先考虑由（4）式的前两项构成的 H_0 所导致的系统 JT 效应（即一级 JT 效应），然后再计入微扰项 $H_{int}^{(2)}$ 的影响（即二级 JT 效应）。Na_3 的一级 JT 效应的哈密顿量 H_0 为：

$$H_0 = \frac{1}{2\mu}(P_1^2 + P_2^2) + \frac{1}{2}\mu\omega^2\cdot(Q_1^2 + Q_2^2) + V_E(Q_1L_1 + Q_2L_2) \tag{13}$$

如上所述，在 JT 畸变后，系统的基态是没有声子激发的状态 $|X_{e0};0>$。而由（13）式所表示的系统哈密顿量通常是有声子激发的，为了求得没有声子激发的系统基态，需要将系统的哈密顿量 H_0 分解为两部分，其中一部分是没有声子激发的，而另一部分是有声子激发的。在量子理论中，这就相当于对系统作一个幺正变换，在下面的讨论中，我们发现这是一个平移变换。现在探讨如何通过一个幺正平移变换来确定系统的基态。

2.1 系统哈密顿量的二次量子化以及 Na_3 的基态与激发态及其能量

为了简化计算并方便讨论，我们引入声子产生

算符 a_m^+ 与声子湮灭算符 a_m （$m=1, 2$）。选用原子单位 $\hbar=1$，其定义为：

$$a_1^+=\frac{1}{\sqrt{2\mu\omega}}(\mu\omega Q_1-iP_1);\quad a_1=\frac{1}{\sqrt{2\mu\omega}}(\mu\omega Q_1+iP_1) \tag{14}$$

$$a_2^+=\frac{1}{\sqrt{2\mu\omega}}(\mu\omega Q_2-iP_2);\quad a_2=\frac{1}{\sqrt{2\mu\omega}}(\mu\omega Q_2+iP_2) \tag{15}$$

利用声子产生与湮灭算符可以将系统哈密顿量 H_0 表示为二次量子化的形式：

$$H_0=\hbar\omega(a_1a_1^++a_2^+a_2)+W_E[(a_1^++a_1)L_1+(a_2^++a_2)L_2] \tag{16}$$

式中 $W_E=V_E\ (2\mu\omega)^{-1/2}$ 是等效电声耦合系数。引入如下的幺正平移变换[8,14]：

$$S(\lambda)=S(\lambda_1,\lambda_2)=\exp[\sum_{m=1}^{2}\lambda_m(a_m-a_m^+)] \tag{17}$$

式中 λ_1、λ_2 是两个待定物理参量，它们描述了系统的势阱位置。利用声子产生与湮灭算符 a_m、a_n^+ 的对易关系 $[a_m, a_n^+]=\delta_{mn}$ （$m, n=1, 2$），可以证明：

$$S^{-1}a_mS=a_m-\lambda_m;\qquad S^{-1}a_m^+S=a_m^+-\lambda_m \tag{18}$$

上式表明，幺正平移变换后的声子产生与湮灭算符等于变换前的算符减去参量 λ_m。这就相当于将声子空间中的坐标轴平行移动一个 λ_m 的距离。正是因为这一特性，我们把这一变换称为幺正“平移”变换。将幺正平移变换（17）应用到由式（16）所表示的系统哈密顿量 H_0 中可得：

$$H'_0=S^{-1}(\lambda)H_0S(\lambda)=H'_1+H'_2 \tag{19}$$

式中 H'_1 与 H'_2 分别为：

$$H'_1=\hbar\omega(\lambda_1^2+\lambda_2^2)-2W_E(\lambda_1L_1+\lambda_2L_2) \tag{20}$$

$$H'_2=\hbar\omega(a_1a_1^++a_2^+a_2)-\hbar\omega\sum_m\lambda_m(a_m^++a_m)+W_E\sum_m(a_m^++a_m)L_m \tag{21}$$

因为 H'_1 不含有声子产生与湮灭算符，因此 H'_1 就是没有声子激发的系统哈密顿量。而 H'_2 含有声子的产生与湮灭算符，故 H'_2 就是有声子激发的系统哈密顿量。如上所述，系统的基态是没有声子激发的状态，因此系统的基态就完全由 H'_1 确定。这样通过求解由 H'_1 所决定的 Schrödinger 方程就可以得知 JT 畸变后系统的基态及其能量，从而就能了解系统的能级分裂情况与系统的 JT 效应强弱。注意到 H'_1 中存在我们所引入的待定物理参量 λ_1、λ_2，因此系统的基态对应着的 λ_1、λ_2 必定使得系统的能量 E（λ_1, λ_2）应该为最小值，即满足下面的条件：

$$\frac{\partial E(\lambda_1,\lambda_2)}{\partial\lambda_1}=\frac{\partial E(\lambda_1,\lambda_2)}{\partial\lambda_2}=0 \tag{22}$$

由此求得的不同的（λ_1, λ_2）对应着系统不同位置的势阱。利用式（12）可以得到没有声子激发的系统哈密顿量 H'_1 的矩阵表示为：

$$H'_1=\begin{pmatrix}\hbar\omega(\lambda_1^2+\lambda_2^2)+\sqrt{3}\lambda_1W_E & \sqrt{3}\lambda_2W_E\\ \sqrt{3}\lambda_2W_E & \hbar\omega(\lambda_1^2+\lambda_2^2)-\sqrt{3}\lambda_1W_E\end{pmatrix} \tag{23}$$

求解式（23）所对应的久期方程可得到系统的能量为：

$$E_{\mp}=\hbar\omega(\lambda_1^2+\lambda_2^2)\mp W_E\sqrt{3(\lambda_1^2+\lambda_2^2)} \tag{24}$$

其中 E_- 与 E_+ 分别表示系统的基态与激发态能量，依据上述讨论，系统的真正基态能量应该是 E_- 的最小值。这样，按照式（22）－（24）就可以求出系统的基态及其能量，结果列于表 1 中。在此基础之上，我们还可以进一步求出系统的激发态及其能量，结果也列于表 1 中。

表 1　各个势阱中 $E'\otimes e'$ JT 系统的基态与激发态及其能量[1)]

Table 1　The ground states and excited states and their energies of the $E'\otimes e'$ JT system in each minimum

势阱	λ_1	λ_2	基态	基态能量 E_g	激发态	激发态能量 E_e
1	χ	0	(0, 1)	$-3W_E^2/4\hbar\omega$	(1, 0)	$9W_E^2/4\hbar\omega$
2	$-\chi$	0	(1, 0)	$-3W_E^2/4\hbar\omega$	(0, 1)	$9W_E^2/4\hbar\omega$
3	0	χ	(1, −1)	$-3W_E^2/4\hbar\omega$	(1, 1)	$9W_E^2/4\hbar\omega$
4	0	$-\chi$	(1, 1)	$-3W_E^2/4\hbar\omega$	(1, −1)	$9W_E^2/4\hbar\omega$

1）表中 $\chi=\sqrt{3}W_E/2\hbar\omega$，符号（$a$, b）是系统电子态 $a\,|\,x>+b\,|\,y>$ 的缩写形式

从表 1 中可以看出，$E'\otimes e'$ JT 系统存在 4 个势阱，系统在这 4 个势阱中的基态与激发态的能量都是相同的，这表明这 4 个势阱应该具有相同的对称性，在下一节中我们将得知这 4 个势阱都具有 C_{2v}对称性。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，因此它反映了系统的 JT 畸变。从这些结果中我们可以得到下面的结论：系统的电声耦合作用导致系统发生了 JT 畸变，畸变使得系统在其势能面上形成了 4 个对称性为 C_{2v}的势阱。无论系统处于哪一个势阱中，系统原初的二重简并的能级都将发生分裂，分裂后的两条能级分别为基态 E_g 与激发态 E_e。能级分裂的大小 $\Delta E = E_e\text{-}E_g = 3W_E{}^2/\hbar\omega$，这表明系统的电声耦合越强烈（即 W_E 越大）则系统的能级分裂就会越大。需要指出的是，这里计算出来的能量是以系统畸变之前的能量作为参考点的，因此它反映了畸变前后系统能量的变化。表 1 中的系统基态能量 E_g 是负值，这说明畸变后系统的基态能量比畸变前的基态能量降低了$|E_g| = 3W_E{}^2/4\hbar\omega$，正是能量的这一降低使得系统经过 JT 畸变就达到了一个稳定的构型。以上只是考虑由式（4）中的前两项所引起的系统一级 JT 效应。利用微扰论的方法，计入式（4）中最后一项 $H_{int}^{(2)}$（即微扰项）的影响，可计算出 4 个势阱中系统的能量修正值分别为：

$$E'_{g1} = -E'_{g2} = \frac{3\sqrt{3}}{8}\left(\frac{V_E^2}{\mu\omega^2}\right)^2\frac{V_{EE}}{V_E^2};$$
$$E'_{g3} = E'_{g4} = 0 \qquad (25)$$
$$E'_{e1} = -E'_{e2} = -\frac{3\sqrt{3}}{8}\left(\frac{V_E^2}{\mu\omega^2}\right)^2\frac{V_{EE}}{V_E^2};$$
$$E'_{e3} = E'_{e4} = 0 \qquad (26)$$

式中 E'_{gn}与 E'_{en}分别表示在第 n 号势阱中系统的基态与激发态能量修正值。式（25）与（26）表明，计人式（4）中的最后一项，即考虑系统哈密顿量所有项的影响之后，上述关于系统 JT 效应的定性结论仍然成立。当然，计入微扰项 $H_{int}^{(2)}$ 后的系统二级 JT 效应与一级 JT 效应的能级位置及能级分裂大小会有一些微小的差别。

2.2 Na_3 的 JT 畸变方向与能级分裂的群论分析

当系统的电子态与声子态发生耦合作用时，系统就一定会发生 JT 畸变。系统能够发生 JT 畸变的必要条件是式（1）。但是由式（1）并不能确定系统的 JT 畸变方向。Jotham 与 Kettle[15] 经过仔细的分析与研究，指出系统的 JT 畸变方向应该满足如下的两条定则：①系统畸变后的子群必定是系统的活跃声子成为该子群的全对称性表示的子群。②不存在满足定则①的中间过渡子群（即从初始点群到中间过渡点群再到最终点群存在一个对称性的有序降低）。利用群论与上述两条定则可以得知，Na_3 的 JT 畸变方向应该是 $D_{3h}\rightarrow C_{2v}$。也就是说 JT 畸变将导致 Na_3 从具有等边三角形对称性的 D_{3h}构型降低到只有等腰三角形对称性的 C_{2v}构型。至于对称性破缺之后，Na_3 的能级如何分裂则需要作进一步的分析与探讨。研究表明[5,13]，在 JT 畸变后，Na_3 的电子基态应该是 D_{3h}群下的系统原初电子基态 E'到畸变后系统的终态群 C_{2v}的对称性分解态。依据群论，E'的对称性分解为 $E'\rightarrow A_1 + B_2$。因此，经过 JT 畸变，Na_3 的基态 E'将分裂为两条能级，这两条能级分别是 C_{2v}群下的 A_1 与 B_2。这里还有一个未决的问题就是：JT 畸变之后系统的电子基态究竟是 A_1 还是 B_2？分析表明，系统的电子基态有可能是 A_1 也有可能是 B_2。利用表 1 就可以得出这一结论，这是因为系统在势阱 1 中的基态与激发态恰好就是势阱 2 中的激发态与基态，因此，假如畸变后 Na_3 在势阱 1 中的基态是 A_1 而激发态是 B_2，则在势阱 2 中 Na_3 的基态就是 B_2 而激发态则是 A_1。Na_3 在势阱 3、4 中的情况是完全相似的。这就表明畸变后 Na_3 的电子基态有可能是 A_1 也有可能是 B_2，需视具体情况才能决定。

2.3 Na_3 的频率分解与各向异性

1.1 节中的分析告诉我们：Na_3 的振动自由度是 3。在这 3 个自由度的振动中，有两个振动频率是相同的，这两个频率相同的振动就构成了二重简并的振动态 e'。二重简并振动态 e'的形成就意味着在其振动平面上 Na_3 具有各向同性。但是，系统的电声耦合作用导致 Na_3 发生了 JT 畸变，畸变使得 Na_3 从 D_{3h}对称性降低到 C_{2v}对称性。通过分析不难发现，畸变后的 Na_3 一共有 3 个不同频率的振动，它们对应的声子态是 C_{2v}群下的 $2a_1$ 与 b_2。因此对称性破缺后，Na_3 的振动频率就由原来的 2 种增加到现在的 3 种，故其频率发生了分解。频率分解的原因就是畸变后系统的对称性降低，因此其简并振动态减少，而非简并振动态则相应增加，因而系统的频率就发生了分解。研究表明，畸变后系统的声子态（即振动态）应该是 D_{3h}群下的系统原初的声子态 a'_1、e'到系统畸变后的终态群 C_{2v}的对称性分解：

$$a'_1 \rightarrow a_1\ ; \qquad e' \rightarrow a_1 + b_2 \qquad (27)$$

上式表明，JT 畸变之后，Na_3 原来的全对称性声子 a'_1 仍然是 Na_3 的全对称性声子，只是 a'_1 现在变

成了 C_{2v} 群下的 a_1，而 Na_3 原来的二重简并的声子态 e' 分解为两种非简并的声子态，它们具有 C_{2v} 群下的 a_1 与 b_2 对称性。因此 JT 畸变之后，Na_3 就由原来的 2 种振动态 a_1'、e' 分解为现在的 3 种振动态 $2a_1$、b_2，这 3 种振动频率在 Na_3 的红外光谱与拉曼光谱中都能够观测到。振动态 $2a_1$ 是指 Na_3 的这 2 种振动态都具有 C_{2v} 群下的 a_1 对称性，但是需要指出的是：尽管这两种振动态的对称性是相同的，但是它们的振动频率通常是不相同的，实验上也证实了这一论断[10]。由此可见，系统的 JT 畸变导致 Na_3 的振动频率发生了分解，而振动频率的分解就意味着 Na_3 的各向同性遭到破坏，亦即 Na_3 表现出了各向异性。

3　结　　论

本文依据 JT 效应理论和量子理论，利用群论与对称性分析的方法探讨了 Na_3 的 JT 效应。文中不仅对 Na_3 的 JT 效应进行了静态分析，而且还对其动态过程进行了理论计算。从这些分析与计算中可以得到如下的结论：

1）Na_3 的电子基态具有 D_{3h} 群下的 E' 对称性，这是一个二重简并的电子态。Na_3 的声子态具有 D_{3h} 群下的 a_1'、e' 对称性，其中只有声子态 e' 是 Na_3 的活跃声子态。Na_3 的电声耦合模式是 $E'-e'$ 耦合，所形成的电声耦合系统就是 $E'\otimes e'$ 系统。

2）由于电声耦合作用的缘故，在 Na_3 的势能面上形成了 4 个对称性为 C_{2v} 的势阱。

3）无论 Na_3 处在哪一个势阱中，Na_3 原初的二重简并的能级都将发生分裂。因此 JT 畸变导致 Na_3 的能级简并性完全被消除。显然，Na_3 的能级分裂与能级简并性的消除就意味着 Na_3 的对称性一定会降低。

4）JT 畸变导致 Na_3 从具有等边三角形对称性的 D_{3h} 构型降低到只有等腰三角形对称性的 C_{2v} 构型。亦即 Na_3 的 JT 畸变方向是 $D_{3h}\to C_{2v}$。

5）JT 畸变使得 Na_3 的基态能量相对于畸变前降低了 $|E_g| = 3W_E^2/4\hbar\omega$。正是能量的这一降低使得 Na_3 在畸变后就形成了稳定的等腰三角形对称性构型。

6）JT 畸变导致 Na_3 的能级发生分裂，能级的分裂大小为 $\Delta E = 3W_E^2/\hbar\omega$。因此系统的电声耦合越强则系统的能级分裂就越大。

7）JT 畸变导致 Na_3 的振动频率发生了分解。频率的分解就意味着 Na_3 在其振动平面上的各向同性遭到破坏而呈现出各向异性。

参考文献：

[1] 吴建斌，王志成. Jahn-Teller 效应和 $LiNbO_3$ 的结构相变(Ⅲ)[J]. 物理学报，1991，40(8)：1320 - 1328.

[2] 殷春浩，张雷，赵纪平，等. 红宝石晶体的基态能级分裂及 Jahn-Teller 效应[J]. 物理学报，2006，55(11)：6055 - 6060.

[3] ROUT G C, NILIMA P, BEHERA S N. Model study of physical properties of manganite system [J]. Physica B, 2007, 387: 259 - 270.

[4] ZHENG G H, MA Y Q, ZHU X B, et al. Effects of Cr doping in electron-doped manganites $La_{0.9}Te_{0.1}MnO_3$ [J]. Solid State Communications, 2007, 142: 217 - 222.

[5] 汪蓉，朱正和，杨传路. C_4^{2+} 的几何构型和 Jahn-Teller 效应[J]. 物理学报，2001，50(9)：1675 - 1680.

[6] 黄辉，李权. Pu_4^+ 的几何构型和 Jahn-Teller 效应 [J]. 原子与分子物理学报，2003，20(7)：409 - 412.

[7] BATES C A, DUNN J L, SIGMUND E. An analysis of the $T\otimes(e+t_2)$ Jahn-Teller system with strong coupling [J]. J Phys C: Solid State Phys, 1987, 20: 1965 - 1983.

[8] DUNN J L. Strongly coupled orbital triplet Jahn-Teller systems[J]. J Phys C: Solid State Phys, 1988, 21: 383 - 399.

[9] ZHOU Y Y. Optical absorption spectra and dynamic Jahn-Teller effect of V^{2+} ions in ZnSe[J]. Z Naturforsch, 2008, 63a: 830 - 838.

[10] 张培鸿，杨金龙，刘磊，等. Na_3 的电子结构与构型[J]. 物理学报，1997，46(5)：0870 - 0877.

[11] BISHOP D M. Group Theory and Chemistry [M]. London: Oxford University Press, 1973: 151 - 160.

[12] 朗道，栗弗席茨. 量子力学（下册）[M]. 北京：高等教育出版社，1981：128 - 134.

[13] 冯胜奇，方海，邱庆春. 在群论框架下，电子三重态与声子耦合的理论研究[J]. 物理学报，2011，60(1)：0544 - 0551.

[14] 邱庆春. $T_{1u}\otimes h_g$ 杨 - 泰勒系统：D_{5d} 势阱中的各向异性现象[J]. 物理学报，2003，52(4)：958 - 969.

[15] PEARSON R G. Symmetry rules for chemical reactions: Orbital topology and elementary processes [M]. New York: Wiley, 1976: 76 - 87 .