

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.184

ТУННЕЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМАХ  
С ЭЛЕКТРОННЫМ ВЫРОЖДЕНИЕМ И ПСЕВДОВЫРОЖДЕНИЕМ

И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, И. Я. Огурцов

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	605
2. Электронно-колебательные уравнения для электронно-вырожденных состояний . . . . .	608
3. Адиабатические потенциалы электронно-вырожденных термов . . . . .	610
а) Случай $E$ -терма (611). б) $T$ -терм в линейном приближении (613). 1) Игнорирование вибронной связи с тригональными колебаниями, $B = 0$ , $C \neq 0$ ( $T - e$ -задача) (613). 2) Игнорирование вибронной связи с тетрагональными колебаниями, $C = 0$ , $B \neq 0$ ( $T - t_2$ -задача) (614). 3) Одновременный учет обоих типов колебаний, $C \neq 0$ , $B \neq 0$ ( $T - (e + t_2)$ -задача) (614). 4) Квадратичное приближение (614).	
4. Инверсионное (туннельное) расщепление . . . . .	616
а) Туннельное расщепление в случае $E$ -терма (617). б) Случай $T$ -терма (619).	
5. Случай слабой связи . . . . .	620
6. Теорема подавления . . . . .	621
7. Псевдовырождение. Дипольная неустойчивость . . . . .	624
8. Спектроскопические проявления туннельных расщеплений . . . . .	625
а) Оптические и акустические переходы (626). б) Расщепление бесфононных линий (628). в) Электронный парамагнитный резонанс (629). г) Вращательный спектр и средний дипольный момент дипольно-неустойчивых высокосимметричных систем (631).	
9. Коллективные эффекты в кристаллах . . . . .	634
а) Спонтанная поляризация и сегнетоэлектрические фазовые переходы (634). б) Структурные фазовые переходы (636).	
10. Заключение . . . . .	638
Цитированная литература . . . . .	639

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Справедливо считается, что основные закономерности строения и свойств многоатомных систем стали известны еще в 30-х годах непосредственно после создания квантовой механики. Это не относится, однако, ко всем принципиально возможным физическим эффектам, которые, хотя и вытекают из основных законов, но становятся актуальными только по достижении определенного уровня развития физики, включающего, в частности, соответствующие экспериментальные возможности. Иллюстрацией сказанного служат и эффекты электронно-колебательного (вибронного) взаимодействия в многоатомных системах в вырожденном и псевдовырожденном состоянии, которым посвящена эта статья.

В 1937 г. Ян и Теллер<sup>1</sup> доказали теорему, согласно которой в состоянии с электронным вырождением ядерная конфигурация нелинейной многоатомной системы неустойчива по отношению к смещениям ядер, снимающим это вырождение. Это утверждение впервые сформулировано Л. Д. Ландау, что было специально отмечено Теллером в «Историческом примечании»<sup>2</sup>, перевод которого, ввиду несомненного интереса для советских ученых, мы приводим здесь полностью: «В 1934 г. Ландау и я были

в Институте Нильса Бора в Копенгагене. Мы имели много дискуссий. Я рассказывал Ландау о работе моего студента Р. Реннера по вырожденным состояниям в линейной молекуле  $\text{CO}_2$ . Я объяснил, что в этом случае возникает сложная связь между расщеплением электронных состояний и колебаниями ядер, которая модифицирует применимость приближения Борна — Оппенгеймера к этим состояниям.

Ландау возражал. Он сказал, что я должен быть очень осторожным. В вырожденном электронном состоянии симметрия, на которой основано это вырождение (в данном случае линейное расположение трех атомов в равновесии), вообще говоря, нарушается. Я сумел убедить Ландау, что его сомнения необоснованны (это, может быть, единственный случай, когда я выиграл спор с Ландау).

Через год в Лондоне я спросил себя, существует ли другое исключение из постулированного Ландау утверждения. Было ясно, что электронное вырождение может расстроить симметрию, на которой оно основано. Но как часто это по необходимости произойдет? Вопрос не казался простым. Я начал обсуждать эту проблему с Яном, который, как и я, был беженцем из одного из университетов Германии. Мы просмотрели все возможные симметрии и нашли, что линейные молекулы составляют единственное исключение. Во всех остальных случаях предсказание Ландау подтвердилось.

Одна проблема оставалась нерешенной. Доказательство так называемого эффекта Яна — Теллера было получено совсем неэлегантным методом перебора всех симметрий и обсуждением каждой из них, одной за другой. Насколько я знаю, общего доказательства нет до сих пор.

В этом причина того, почему эффект должен носить имя Ландау. Он предвидел этот эффект, и никто другой не получил его доказательства, которое удовлетворило бы математика. Ян и я проделали лишь некоторую техническую работу (spade work).

Доказательство этого утверждения проводится весьма просто, при помощи методов теории групп. Действительно, перебором всех точечных групп можно показать, что в каждой из них имеются такие типы ядерных смещений, для которых матричные элементы линейного члена адиабатического потенциала на функциях вырожденного терма отличны от нуля. Эти ненулевые линейные члены и ответственны за отсутствие минимума адиабатического потенциала в направлении соответствующих ядерных смещений в рассматриваемой точке. Наглядно отсутствие минимума связано с тем, что при наличии электронного вырождения симметрия электронного распределения в отдельных состояниях ниже, чем симметрия ядерной конфигурации (приводящей к вырождению). Поэтому соответствующая минимуму адиабатического потенциала конфигурация ядер оказывается более низкой симметрии. Общее доказательство теоремы Яна — Теллера получено недавно <sup>3\*</sup>).

Отметим <sup>5</sup>, что приведенная выше формулировка теоремы недостаточно конкретна и без уточнения терминологии может ввести в заблуждение. В действительности в работе <sup>1</sup> доказывается лишь следующее утверждение: если адиабатический потенциал системы, являющийся формальным решением электронной части уравнения Шрёдингера (при фиксированных ядрах), имеет несколько ветвей, пересекающихся в одной точке, то в этой точке ни одна из ветвей потенциала не имеет минимума. Понятно, что знание этой особенности адиабатического потенциала еще недостаточно для суждения о поведении ядерной подсистемы. Последнее может быть

\* ) Сходные утверждения для линейных систем были сформулированы Реннером <sup>4</sup> и встречаются в литературе под названием эффекта Реннера.

определено лишь после решения уравнения Шрёдингера для движения ядер с указанным потенциалом. Поэтому теорема Яна — Теллера, строго говоря, не содержит определенных выводов, касающихся непосредственно наблюдаемых величин; утверждение о неустойчивости следует понимать в смысле указания на отсутствие в точке вырождения минимума адиабатического потенциала (отметим, что при наличии вырождения последний не имеет четкого физического смысла). В общем случае такой потенциал не приводит к наблюдаемому искажению ядерной конфигурации<sup>5, 6</sup>. Наиболее важное следствие из теоремы Яна — Теллера заключается в том, что к системам с вырождением (и псевдовырождением) неприменимо адиабатическое приближение и задача сводится к решению сложной системы зацепляющихся уравнений.

В 1960—1962 гг. одним из нас<sup>7-9</sup> была выдвинута идея туннельного расщепления в системах ян-теллеровского типа. Из анализа формы адиабатического потенциала таких систем, проведенного для простейших случаев еще Ван-Флеком<sup>10</sup>, а более полно Опиком и Прайсом<sup>11</sup> (с последующими уточнениями<sup>9, 12</sup>), было известно, что во всех случаях электронного вырождения многомерная поверхность потенциала имеет несколько эквивалентных по энергии и симметрии минимумов, которым формально соответствует столько же эквивалентных равновесных конфигураций с потенциальными барьерами между ними. В случае достаточно глубоких минимумов (и больших барьеров) конфигурация в каждом из них становится квазистационарной и переходы между ними носят характер заторможенных движений (туннелирований), которые приводят к слабому расщеплению электронно-колебательных уровней в каждом минимуме (инверсионное или туннельное расщепление).

В дальнейшем эти идеи получили существенное расширение и углубление. Туннельные эффекты и их влияние на оптические, магнитные, электрические, акустические и другие свойства вещества стали одним из наиболее существенных проявлений вибронных взаимодействий в системах с электронным вырождением.

Так, было показано, что туннельное расщепление приводит к существенному усложнению спектра ЭПР, при котором, во-первых, сильно подавляется орбитальная часть зеемановского взаимодействия и, во-вторых, увеличивается число наблюдаемых линий, имеющих характерные частотные и температурные зависимости. Переходы между туннельными уровнями приводят к характерному поглощению ультразвука и электромагнитных волн. Туннельное расщепление непосредственно наблюдается в расщеплении соответствующих бесфононных линий.

В высокосимметричных молекулярных системах, не обладающих дипольным моментом, вибронное взаимодействие может привести к образованию минимумов адиабатического потенциала, в которых дипольный момент отличен от нуля. Это обстоятельство приводит к изменению ряда диэлектрических свойств молекул, в частности, к появлению зависящей от температуры поляризуемости и характерного вращательного спектра, появление которого без учета вибронной связи невозможно.

В последние годы выявилось, что вибронные эффекты весьма существенны при исследовании взаимодействий молекул на малых расстояниях, определяющих механизмы химических реакций.

Крупный раздел этого направления представляет собой интенсивно развиваемый в последние несколько лет кооперативный эффект Яна — Теллера. В кристаллах, содержащих подрешетки ян-теллеровских ионов или молекул, имеют место структурные фазовые переходы: в низкотемпературной фазе кристалл искажен из-за корреляций ян-теллеровских искажений каждого узла. Это приводит к новым представлениям

о происхождении фазовых переходов в таких кристаллах, позволяет исследовать их микромеханизмы. В частности, в таком подходе удастся объяснить происхождение спонтанной поляризации и фазовых переходов в сегнетоэлектриках.

Следует подчеркнуть, что указанные эффекты носят весьма общий характер и относятся почти ко всем типам многоатомных систем. Действительно, электронное вырождение в основном или ближайших возбужденных состояниях имеет место почти во всех многоатомных образованиях, за исключением случаев систем с очень низкой симметрией. Однако и в этом случае аналогичные эффекты появляются из-за перемешивания близких (псевдовырожденных) уровней. С включением в рассмотрение систем с псевдовырождением круг объектов, для которых эффекты вибронного взаимодействия могут оказаться существенными, становится практически всеобъемлющим. К ним относятся, в частности, все типы молекулярных образований (в основном или возбужденных состояниях), комплексные и металлоорганические соединения переходных и редкоземельных элементов, в том числе и в кристаллическом состоянии, примесные центры и дефекты в кристаллах и ряд биологических систем.

В теоретическом плане интересно, что аналогичные эффекты могут возникнуть и в других многочастичных проблемах, например, в задачах экситон-фононного <sup>13a</sup>, нуклон-мезонного <sup>13б</sup>, примесно-магнонного <sup>14a</sup> взаимодействий; задача кооперативного эффекта Яна — Теллера имеет непосредственное отношение к проблеме фононной неустойчивости и фазовых переходов в полуметаллах <sup>14б</sup>.

Исчерпывающее изложение всех относящихся сюда вопросов составило бы предмет целой монографии и, таким образом, выходит за рамки данной статьи. В настоящем обзоре мы ограничимся рассмотрением состояния теории проблемы в целом и ряда ее наиболее актуальных приложений. Больше внимания уделено случаям сильной вибронной связи, когда минимумы адиабатических потенциалов вырожденных (или псевдовырожденных) термов достаточно глубоки, так что наблюдаемые эффекты лучше всего описываются на языке туннелирований. Этот аспект проблемы наиболее существен для приложений. Вместе с тем для цельности изложения рассмотрен и предельный случай слабой связи \*).

## 2. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-ВЫРОЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ \*\*)

Запишем гамильтониан многоатомной системы в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_r + \hat{\mathcal{H}}_Q + \hat{V}(r, Q), \quad (1)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_r$  содержит операторы кинетической энергии электронов и их взаимодействия между собой,  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  — то же для ядер, а  $V(r, Q)$  — оператор взаимодействия электронов и ядер (здесь и далее, где специально не оговорено,  $r$  и  $Q$  символизируют все координаты электронов  $r_v$  и все координаты ядер  $Q_\alpha$ ). В адиабатическом приближении Борна — Оппенгеймера, как известно, сначала решается электронное уравнение

$$[\hat{\mathcal{H}}_r + \hat{V}(r, Q)] \psi_i(r, Q) = W_i(Q) \psi_i(r, Q). \quad (2)$$

Затем, если полученное  $i$ -е электронное состояние невырождено (для рассматриваемых значений  $Q$ ), полная волновая функция представляется в виде

$$\Psi_{i\kappa}(r, Q) = \psi_i(r, Q) \chi_{i\kappa}(Q), \quad (3)$$

\*) Освещение ряда аспектов проблемы см. также в <sup>15</sup>.

\*\*\*) Более подробно см., например, <sup>16</sup>.

что после подстановки в уравнение Шрёдингера с гамильтонианом (1)

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_{i\kappa}(r, Q) = E_{i\kappa}\Psi_{i\kappa}(r, Q) \quad (4)$$

позволяет получить для  $\chi_{i\kappa}$  приближенное уравнение:

$$[\hat{\mathcal{H}}_Q + W_i(Q)]\chi_{i\kappa}(Q) = E_{i\kappa}\chi_{i\kappa}(Q). \quad (5)$$

Из этого уравнения, в частности, видно, что в рассматриваемом случае  $W_i(Q)$  вместе с энергией взаимодействия ядер из  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  играет роль потенциальной энергии ядер в поле электронов (адиабатический потенциал). При получении уравнения (5), помимо не очень существенных здесь диагональных матричных элементов оператора кинетической энергии на электронных функциях  $\psi_i(r, Q)$  (которые, кстати, легко могут быть учтены в виде поправки), игнорируются недиагональные элементы гамильтониана (1):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{i\kappa} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{j\kappa'} \rangle &= \int dQ \chi_{i\kappa} \left[ \int dr \left( \psi_i \sum_{\alpha} \frac{\hat{P}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \psi_j \hat{P}_{\alpha} + \psi_i \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} \psi_j \right) \right] \chi_{j\kappa'} = \\ &= \int dQ \chi_{i\kappa} \hat{A}_{ij} \chi_{j\kappa'}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\hat{A}_{ij}$  — электронные матричные элементы так называемого оператора неадиабатичности, а  $\hat{P}$  и  $M$  — импульсы и массы ядер. Поэтому критерием адиабатического приближения является малость этих недиагональных элементов по сравнению с разностями  $W_i(Q) - W_j(Q)$ . Это условие хорошо выполняется для достаточно удаленных термов и для далеких от точек пересечения (или областей сближения) термов значений  $Q$ . Для электронно-вырожденных состояний, когда несколько адиабатических потенциалов  $W_i$  в точке  $Q_0$  совпадают (или при псевдовырождении, когда они достаточно близки), адиабатическое приближение становится неприменимым.

Пусть при решении электронного уравнения (2)  $i$ -й терм в точке  $Q_0$  оказался  $f$ -кратно вырожденным:  $W_i(Q_0) = W(Q_0)$ ,  $i = 1, 2, \dots, f$ . Пренебрегая членами того же порядка, что и отброшенные в рассматриваемом выше адиабатическом приближении для невырожденного терма (члены смешивания состояний различных термов типа (6)), мы можем в разложении полной волновой функции  $\Psi(r, Q)$  по системе решений  $\psi_i(r, Q)$  сохранить лишь  $f$  членов с электронными функциями вырожденного терма

$$\Psi(r; Q) = \sum_{i=1}^f \psi_i(r, Q) \chi_i(Q); \quad (7)$$

при этом для функций  $\chi_i(Q)$  получается система уравнений

$$[\hat{\mathcal{H}}_Q + W_i(Q) - E]\chi_i(Q) + \sum_{j \neq i} A_{ij} \chi_j(Q) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (8)$$

Таким образом, колебательная задача для  $f$ -кратно вырожденного терма сводится к системе из  $f$  зацепляющихся уравнений. Однако эффекты вибронного взаимодействия в случае сильной вибронной связи, в частности, рассматриваемые ниже туннельные эффекты, обязаны не столько зацеплению этих уравнений, сколько связанному с вырождением или псевдовырождением сложному характеру адиабатических потенциалов  $W_i(Q)$ , содержащих несколько эквивалентных минимумов.

### 3. АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОННО-ВЫРОЖДЕННЫХ ТЕРМОВ

Рассмотрим систему, имеющую  $N$  колебательных степеней свободы, и пусть в точке  $Q_{\alpha 0}$ ,  $\alpha = 1, \dots, N$ , электронной терм  $f$ -кратно вырожден и преобразуется по представлению  $\Gamma$  группы симметрии задачи. В этом случае в качестве  $Q_{\alpha}$  можно взять нормальные координаты системы, преобразующиеся по неприводимым представлениям той же группы.

Разделим систему на атомные остовы и валентные электроны таким образом, что все электронно-колебательное взаимодействие в  $\hat{V}(r, Q)$  с требуемой точностью можно отнести к валентным электронам, а взаимодействие остовов аппроксимируется гармоническим членом  $(1/2) \sum_{\alpha} k_{\alpha} Q_{\alpha}^2$ , где  $k_{\alpha} = M_{\alpha} \omega_{\alpha}^2$  — силовая константа  $\alpha$ -го нормального колебания ( $M_{\alpha}$  — приведенная масса,  $\omega_{\alpha}$  — частота). Разлагая оператор  $\hat{V}(r, Q)$  в ряд по малым смещениям ядер из точки  $Q_{\alpha 0}$ , имеем:

$$\hat{V}(r, Q) = \hat{V}(r, Q_0) + \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial \hat{V}}{\partial Q_{\alpha}} \right)_{Q_0} (Q_{\alpha} - Q_{\alpha 0}) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_{Q_0} (Q_{\alpha} - Q_{\alpha 0}) (Q_{\beta} - Q_{\beta 0}) + \dots \quad (9)$$

Электронное вырождение получается при учете в уравнении (9) лишь нулевого члена этого разложения. Линейные члены (9) в соответствии с теоремой Яна — Теллера<sup>1</sup> имеют отличные от нуля матричные элементы на функциях электронного терма, хотя бы для некоторых  $Q_{\alpha}$ , так что их включение в уравнение (9) снимает вырождение терма при  $Q_{\alpha} \neq Q_{\alpha 0}$ . Существенны также члены более высоких порядков малости.

Обозначим  $\hat{V}'(r, Q) = \hat{V}(r, Q) - \hat{V}(r, Q_0)$ . Тогда поправки к энергиям уровней как функций  $Q$  при малых  $(Q - Q_0)$  найдутся из решения секулярного уравнения

$$\|V'_{ij} - \varepsilon\| = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, f), \quad (10)$$

с помощью которого адиабатические потенциалы определяются непосредственно (индекс вырожденного терма и несущественная далее константа — его энергия в точке вырождения — опущены):

$$W_i(Q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} k_{\alpha} Q_{\alpha}^2 + \varepsilon_i(Q). \quad (11)$$

Исследования (10) необходимо провести для каждого типа электронного вырождения. Многоатомные системы кубической симметрии ( $O$ ,  $O_h$ ,  $T$ ,  $T_d$ ) допускают двукратно вырожденные  $E$ -термы и трехкратно вырожденные  $T_1$ - и  $T_2$ -термы. В группах более низкой симметрии возможны только  $E$ -термы. Более высокая степень вырождения возможна лишь в группе икосаэдра, которая здесь не рассматривается.

В качестве электронного базиса  $E$ -терма в дальнейшем будут использоваться функции  $|\phi\rangle$  и  $|\varepsilon\rangle$ , преобразующиеся соответственно как  $3z^2 - r^2$  и  $x^2 - y^2$ ; для функций  $T_2$ -терма выберем  $|\xi\rangle \sim yz$ ,  $|\eta\rangle \sim xz$ ,  $|\zeta\rangle \sim xy$ . Случай  $T_1$ -терма ниже не рассматривается, так как результаты для него вполне аналогичны случаю  $T_2$ -терма.

Матрицы вибронного взаимодействия, построенные на этих функциях, можно определить, используя теорему Вигнера — Экарта: если

$\hat{F}(\bar{\Gamma}\bar{\gamma})$  — произвольный оператор, преобразующийся по строке  $\bar{\gamma}$  представления  $\bar{\Gamma}$ , то его матричные элементы на функциях базиса даются выражением<sup>17</sup>

$$\langle \Gamma\gamma_1 | \hat{F}(\bar{\Gamma}\bar{\gamma}) | \Gamma\gamma_2 \rangle = \langle \Gamma || \hat{F}(\bar{\Gamma}) || \Gamma \rangle \langle \Gamma\gamma_1 \bar{\Gamma}\bar{\gamma} | \Gamma\gamma_2 \rangle, \quad (12)$$

где  $\langle \Gamma || \hat{F}(\bar{\Gamma}) || \Gamma \rangle = A_{\bar{\Gamma}\Gamma}^{\bar{\Gamma}}$  — приведенный матричный элемент, а  $\langle \Gamma\gamma_1 \bar{\Gamma}\bar{\gamma} | \Gamma\gamma_2 \rangle$  — коэффициент Клебша — Гордана. С учетом значений последних для  $E$ -терма имеем (здесь и далее малыми буквами обозначены представления, по которым преобразуются соответствующие нормальные колебания)

$$V_E(e\theta) = A \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = A\sigma_z, \quad V_E(e\varepsilon) = A \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = A\sigma_x. \quad (13)$$

Для  $T_2$ -терма аналогично находим

$$\begin{aligned} V_{T_2}(t_2\xi) &= B \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = B\tau_{\xi}, \\ V_{T_2}(t_2\eta) &= B \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = B\tau_{\eta}, \\ V_{T_2}(t_3\zeta) &= B \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = B\tau_{\zeta}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$V_{T_2}(e\theta) = C \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C\tau_{\theta}, \quad V_{T_2}(e\varepsilon) = C \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = C\tau_{\varepsilon}, \quad (15)$$

где  $A = A_{EE}^E$ ,  $B = A_{T_2T_2}^{T_2}$ ,  $C = A_{T_2T_2}^E$  — приведенные матричные элементы, физический смысл которых выясняется ниже.

а) Случай  $E$ -терма. В этом случае в секулярном уравнении (10) отличны от нуля матричные элементы колебаний типа  $[E^2] = A_1 + E$ . Из них полносимметричные колебания типа  $A_1$  можно исключить из рассмотрения, так как соответствующим выбором начала нормальных координат и частот их вклад можно учесть в гармоническом члене выражения (11). Остаются единственно активные в эффекте Яна — Теллера для  $E$ -терма неполносимметричные  $e$ -колебания  $Q_{\theta}$  и  $Q_{\varepsilon}$  (сокращенно  $E$  —  $e$ -задача). Соответствующие этим координатам смещения ядер в случае октаэдра приведены на рис. 1.

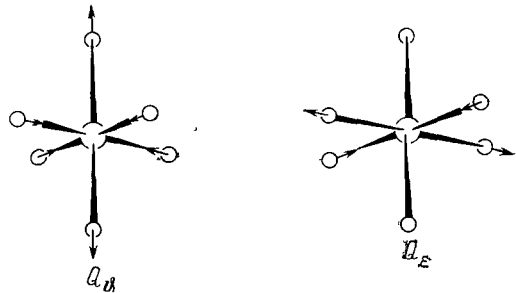


Рис. 1. Смещения ядер, соответствующие  $Q_{\theta}$ - и  $Q_{\varepsilon}$ -компонентам нормального  $e_g$ -колебания октаэдра.

С помощью (13) секулярное уравнение (10) с учетом как линейных, так и квадратичных членов разложения (9) принимает вид

$$[A_1Q_{\theta} + A_2(Q_{\theta}^2 - Q_{\varepsilon}^2)]\sigma_z - [A_1Q_{\varepsilon} - 2A_2Q_{\theta}Q_{\varepsilon}]\sigma_x - \varepsilon 1 = 0, \quad (16)$$

где  $\mathbf{1}$  — единичная матрица, а величины  $A_1 = (\partial V_{\phi\phi}/\partial Q_\phi)_0$  и  $A_2 = (1/2) (\partial^2 V_{\phi\phi}/\partial Q_\phi^2)_0$  имеют смысл констант линейной и квадратичной вибронной связи соответственно.

Решение уравнения (16) находится непосредственно. Обозначая  $Q_\phi = \rho \cos \varphi$ ,  $Q_e = \rho \sin \varphi$ , получаем

$$\varepsilon_{\pm}(\rho, \varphi) = \pm \rho \sqrt{A_1^2 + A_2^2 \rho^2 + 2A_1 A_2 \rho \cos 3\varphi} \quad (17)$$

и

$$W_{\pm}(\rho, \varphi) = \frac{1}{2} k_e \rho^2 \pm \rho \sqrt{A_1^2 + A_2^2 \rho^2 + 2A_1 A_2 \rho \cos 3\varphi}. \quad (18)$$

При малых  $A_2$  часто используется линейное приближение ( $A_2 = 0$ ), для которого потенциал (18) дается выражением

$$W_{\pm}(\rho, \varphi) = \frac{1}{2} k_e \rho^2 \pm A_1 \rho \quad (19)$$

и имеет вид фигуры вращения, получившей название «мексиканской шляпы» (сомбреро) (рис. 2).

Экстремальные точки поверхности (18) даются выражениями

$$\rho_0 = \pm A_1 [k_e \mp (-1)^n 2A_2]^{-1}, \quad \varphi_0 = \frac{n\pi}{3} \quad (n=0, 1, \dots, 5), \quad (20)$$

где верхний знак относится к случаю  $A_1 > 0$ , а нижний — к  $A_1 < 0$ . Анализ условий для вторых производных функций (18) показывает, что из шести экстремальных точек (20) три являются минимумами и три седлообразными, причем при  $A_1/A_2 > 0$  минимумами соответствуют точки

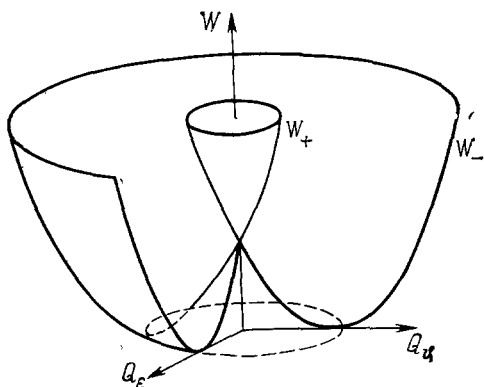


Рис. 2. Форма потенциальной поверхности в случае линейной  $E - e$ -задачи.

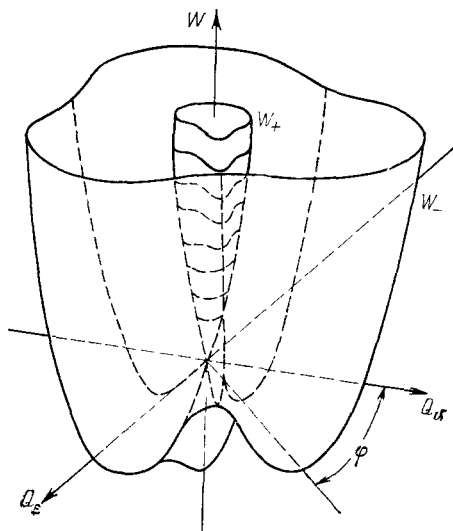


Рис. 3. Форма потенциальной поверхности  $E - e$ -задачи с учетом линейных и квадратичных членов.

$n = 0, 2, 4$  и седлообразным — точки  $n = 1, 2, 5$ , а при  $A_1/A_2 < 0$  эти два типа точек меняются местами (предполагается, что  $k_e > 2A_2$ ).

Таким образом, с учетом квадратичных членов вдоль желоба «мексиканской шляпы» (рис. 2) появляются чередующиеся минимумы и максимумы, что проиллюстрировано на рис. 3. Глубина минимумов, отсчитываемая от точки вырождения,  $E_{ЯТ}$  — энергия стабилизации в эффекте Яна — Теллера — и высота  $\Delta$  (наименьшего) барьера между ними при движении вдоль желоба даются выражениями

$$E_{ЯТ} = \frac{1}{2} \frac{A_1^2}{k_e - 2A_2}, \quad \Delta = \frac{4A_2}{k_e - 2A_2} E_{ЯТ}. \quad (21)$$



Правильные функции, диагонализующие (16), записываются в виде

$$\begin{aligned} \psi_- &= \cos \frac{\Omega}{2} |\vartheta\rangle - \sin \frac{\Omega}{2} |\varepsilon\rangle, \\ \psi_+ &= \sin \frac{\Omega}{2} |\vartheta\rangle + \cos \frac{\Omega}{2} |\varepsilon\rangle, \end{aligned} \tag{22}$$

где

$$\operatorname{tg} \Omega = \frac{A_1 \sin \varphi - A_2 \rho \sin 2\varphi}{A_1 \cos \varphi + A_2 \rho \cos 2\varphi}. \tag{23}$$

Заметим, что в соответствии с этим соотношением при  $A_2 \neq 0$   $\Omega$  не совпадает с  $\varphi$ , причем отличие между ними может оказаться весьма существенным (сильная неадиабатичность охватывает и координату  $\rho$ , а не только  $\varphi$ ). Это обстоятельство, впервые отмеченное в работе<sup>18</sup>, долгое время оставалось вне внимания многочисленных исследователей вопроса (во всех предыдущих работах принималось  $\Omega = \varphi$ ).

б)  $T$ -терм в линейном приближении. В этом случае  $[T^2] = A_1 + E + T_2$ , так что в эффекте Яна — Теллера наряду с тетрагональными  $e$ -колебаниями активны также тригональные  $t_2$ -колебания  $Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta$  (рис. 4), и секулярное уравнение (10) с учетом (14) и (15) для  $T_2$ -герма принимает вид

$$B(Q_\xi \tau_\xi + Q_\eta \tau_\eta + Q_\zeta \tau_\zeta) + C(Q_\vartheta \tau_\vartheta + Q_\varepsilon \tau_\varepsilon) - \varepsilon \mathbf{1} = 0, \tag{24}$$

где величины  $B = (\partial V_{\eta\xi} / \partial Q_\xi)_0$  и  $C = (\partial V_{\zeta\vartheta} / \partial Q_\vartheta)_0$  имеют смысл констант

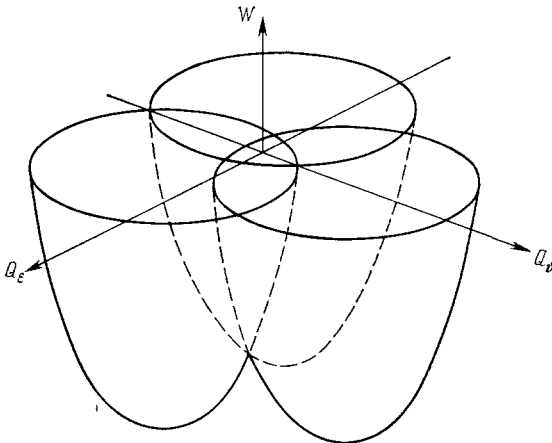


Рис. 5. Форма потенциальной поверхности в случае линейной  $T - e$ -задачи.

линейной вибронной связи с тригональными и тетрагональными колебаниями соответственно. Решение уравнения (24) в общем виде весьма сложно. Рассмотрим сначала частные случаи.

1) *Игнорирование вибронной связи с тригональными колебаниями,  $B = 0, C \neq 0$  ( $T - e$ -задача).* В этом случае, так как матрицы  $\tau_\vartheta$  и  $\tau_\varepsilon$  диагональны, решения уравнения (24) находятся непосредственно. Поверхность  $W(Q_\vartheta, Q_\varepsilon)$  в этом случае имеет вид трех эквивалентных параболоидов, минимумы которых в пространстве  $(Q_\vartheta, Q_\varepsilon)$  лежат в точках  $(Q_0, 0), ((-1/2)Q_0, (-\sqrt{3}/2)Q_0)$  и  $((-1/2)Q_0, (\sqrt{3}/2)Q_0)$ , где  $Q_0 = C/k_e$ . Энергия ян-теллеровской стабилизации  $E_{ЯТ}^e = C^2/k_e$ . Заметим, что характер поведения листов поверхности в точке, соответствующей электронному вырождению (рис. 5), отличается от случая  $E$ -герма (см. рис. 2 и 3). В то время как для  $T$ -герма точка  $Q_\alpha = 0$  есть точка

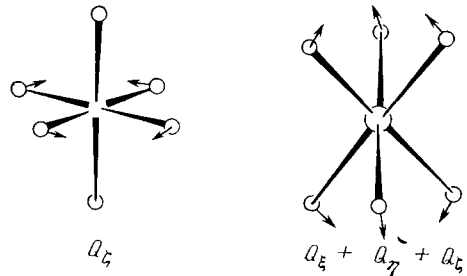


Рис. 4. Ядерные смещения, соответствующие  $Q_\xi^-$  и  $Q_\xi + Q_\eta + Q_\zeta$ -компонентам  $t_{2g}$ -колебания октаэдра.

действительного пересечения поверхностей, в случае  $E$ -терма она носит характер точки разветвления поверхностей. Соответствующие адиабатическим потенциалам волновые функции, в отличие от рассмотренного выше случая  $E$ -терма, не перемешиваются ядерными смещениями  $e$ -типа:

$$\psi_1 = |\xi\rangle, \quad \psi_2 = |\eta\rangle, \quad \psi_3 = |\zeta\rangle. \quad (25)$$

2) *Игнорирование вибронной связи с тетрагональными колебаниями*,  $C = 0$ ,  $B \neq 0$  ( $T - t_2$ -задача). В этом случае секулярное уравнение (24) сводится к алгебраическому уравнению 3-й степени. Не решая его, можно по методу Опики и Прайса<sup>11</sup> определить положение минимумов адиабатического потенциала, их глубины и высоту барьеров между ними. В трехмерном пространстве тригональных координат ( $Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta$ ) минимумы лежат на четырех осях  $C_3$  кубической системы в точках ( $m_\xi Q_0, m_\eta Q_0, m_\zeta Q_0$ ), где  $Q_0 = 2B/3k_t$  ( $k_t = M\omega_t^2$  — силовая константа тригонального смещения), а наборы ( $m_\xi, m_\eta, m_\zeta$ ) принимают значения (1, 1, 1), (-1, 1, -1), (1, -1, -1), (-1, -1, 1). Электронные волновые функции в минимумах даются выражениями  $\psi = (m_\xi |\xi\rangle + m_\eta |\eta\rangle + m_\zeta |\zeta\rangle)/\sqrt{3}$ , и глубины минимумов  $E_{JT}^t = 2B^2/3k_t$ .

3) *Одновременный учет обоих типов колебаний*,  $C \neq 0$ ,  $B \neq 0$  ( $T - (e + t_2)$ -задача). В этом случае уравнение (24) еще более усложняется, но экстремальные точки поверхности адиабатического потенциала в рассматриваемом линейном приближении находятся довольно просто<sup>11</sup>. Наряду с тремя тетрагональными (полученными выше в задаче  $T - e$ ) и четырьмя тригональными (из задачи  $T - t_2$ ) здесь возможны также экстремальные точки промежуточного типа симметрии  $C_2$ , когда смещены как тетрагональные, так и тригональные координаты. При этом, если  $C^2/2k_e > 2B^2/3k_t$ , то тетрагональные точки являются минимумами, а тригональные — седлообразными. Если же выполняется обратное неравенство, то тригональные точки становятся минимумами, а тетрагональные — седлообразными. Промежуточные точки с энергией  $E = (1/4)E_{JT}^e + (3/4)E_{JT}^t$

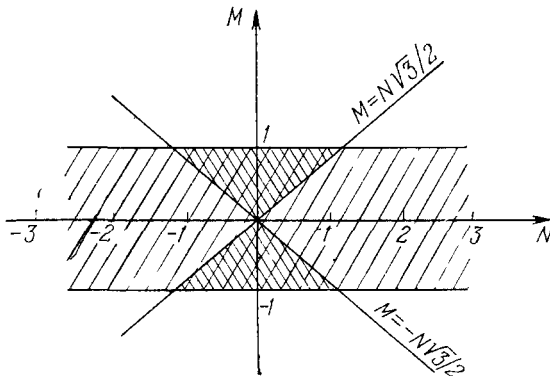


Рис. 6. Области существования тетрагональных (одинарная штриховка) и тригональных (двойная штриховка) минимумов квадратичной  $T - (e + t_2)$ -задачи.

в этом приближении остаются седлообразными во всех случаях. В частном случае  $C^2/2k_e = 2B^2/3k_t$  реализуется непрерывный лист минимумов одинаковой глубины (двумерный желоб в пятимерном пространстве), охватывающий все экстремальные точки трех типов<sup>19</sup>.

4) *Квадратичное приближение*<sup>20</sup>. По симметрии квадратичные члены вибронного взаимодействия можно отнести к трем типам:  $e \times e$ ,  $t_2 \times t_2$  и  $e \times t_2$ . Наиболее принципиальные изменения в форму поверхности адиабатического потенциала вносят члены

типа  $e \times t_2$ , перемешивающие тетрагональные и тригональные колебания. Учет этих членов приводит к появлению в левой части уравнения (24) дополнительного слагаемого

$$F \left[ Q_\xi \left( -\frac{1}{2} Q_\vartheta + \frac{\sqrt{3}}{2} Q_e \right) \tau_\xi + Q_\eta \left( -\frac{1}{2} Q_\vartheta - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_e \right) \tau_\eta + Q_\zeta Q_\vartheta \tau_\zeta \right], \quad (26)$$

где  $F = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_\Phi \partial Q_\xi} \right)_0$  — соответствующий приведенный матричный элемент, имеющий смысл константы связи с квадратичными колебаниями  $e \times t_2$ -типа. Основные характеристики поверхности (11) определяются двумя безразмерными параметрами  $M = F (k_e k_t)^{-1/2}$ ,  $N = FC/Bk_e$ . Случаю  $F = 0$  на плоскости  $MN$  (рис. 6) соответствует одна точка  $M = N = 0$ . На линиях  $M = \pm (\sqrt{3}/2) N$  энергии тетрагональных и тригональных экстремумов, глубины и положения которых не меняются с учетом квадратичного взаимодействия, совпадают. В области двойной штриховки тригональные экстремумы глубже тетрагональных, а в области одинарной штриховки, наоборот, тетрагональные экстремумы глубже тригональных. Во всех случаях для устойчивости системы необходимо, чтобы  $|M| < 1$ .

Наиболее существенно влияние учета квадратичных членов  $e \times t_2$ -типа на положение и характер шести эквивалентных промежуточных экстремумов орторомбического типа (которые в линейном приближении могут быть только седлообразными точками). Их глубины и координаты одного из них (для остальных координаты могут быть найдены из соображений симметрии) даются выражениями

$$\begin{aligned} E_{ЯТ}^{et} &= C^2 (N^2 - 4M^2 N + 4M^2) [8k_e N^2 (1 - M^2)]^{-1}, \\ Q_\xi^{(0)} &= Q_\eta^{(0)} = Q_\varepsilon^{(0)} = 0, \\ Q_\xi^{(0)} &= B (2 - N) [2k_t (1 - M^2)]^{-1}, \\ Q_\Phi^{(0)} &= -C (N - 2M^2) [2Nk_e (1 - M^2)]^{-1}. \end{aligned}$$

При приближении к точке  $F = 0$ ,  $M = N = 0$  вдоль линий  $M = \pm (\sqrt{3}/2) N$  на плоскости  $MN$  (см. рис. 6) глубина этих экстремумов

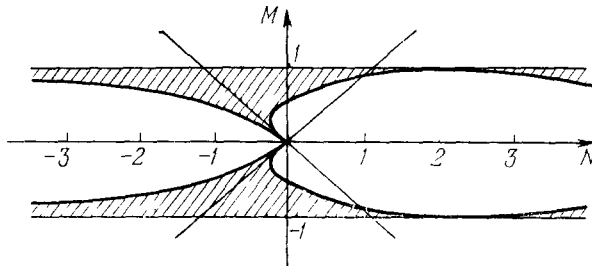


Рис. 7. Область существования орторомбических минимумов (заштрихована).

становится равной глубинам тетрагональных и тригональных,  $E_{RT}^e = E_{ЯТ}^t = E_{ЯТ}^{et}$ , и реализуется упомянутый двумерный желоб минимумов на пятимерной поверхности адиабатического потенциала. Вне этой точки  $E_{ЯТ}^{et} \neq E_{ЯТ}^{et}$ , так что с учетом квадратичных членов вибронного взаимодействия двумерный желоб минимумов «гофрируется», — вдоль желоба появляются чередующиеся холмы и впадины, в принципе вполне аналогично случаю  $E$ -терма (см. п. а)). Весьма важно, что для большей области параметров  $M$  и  $N$  орторомбические экстремумы становятся абсолютными минимумами (рис. 7).

Наряду с этими тремя типами экстремумов с учетом квадратичных членов вибронного взаимодействия на поверхности адиабатического потенциала появляются три новых типа экстремумов, в двух из которых имеется по 12 эквивалентных, а в третьем их 24. Однако область существования последнего типа экстремумов выходит за пределы значений параметров,

при которых система устойчива, а экстремумы первых двух типов нигде не становятся абсолютными минимумами. Подробные расчеты в этих случаях проведены численно<sup>20</sup>.

Теоретико-групповому исследованию формы потенциальных поверхностей при вибронном взаимодействии посвящена работа<sup>21</sup>.

#### 4. ИНВЕРСИОННОЕ (ТУННЕЛЬНОЕ) РАСЩЕПЛЕНИЕ

После определения адиабатического потенциала энергетический спектр и волновые функции системы в принципе можно получить численным интегрированием системы уравнений (8). Последнее очень сложно и проведено до сих пор достаточно полно только для двух простейших частных случаев — для линейного приближения  $E - e$ -задачи<sup>22</sup> и  $T - t$ -задачи<sup>23</sup>. Другой подход к задаче был предложен одним из нас<sup>7-9</sup>. Он позволяет сравнительно просто определить несколько нижайших уровней системы, знание которых вполне достаточно для приближенного расчета ряда наблюдаемых физических величин.

Рассмотрим случай сильной вибронной связи, когда глубины минимумов адиабатического потенциала достаточно велики, так что в точках минимумов расстояние до следующего листа адиабатического потенциала (равное, например, для  $E$ -терма  $4E_{ЯТ}$ ) становится сравнимым с обычными расстояниями между потенциалами невырожденных термов. Тогда в области вблизи минимумов система уравнений (8) расщепляется, и становится применимым обычное адиабатическое приближение для невырожденных термов.

Предположим, что в нулевом приближении состояния в минимумах независимы, и обозначим электронную функцию в  $i$ -м минимуме посредством  $\psi_i$ , колебательную  $\chi_{i\kappa}$  и полную  $\Phi_{i\kappa} = \psi_i \chi_{i\kappa}$ . Так как в системе  $r$  эквивалентных минимумов, то в этом приближении система  $r$ -кратно вырождена. Можно легко установить, какими членами гамильтониана необходимо пренебречь, чтобы получить решение  $\Phi_{i\kappa}$ . Считая эти члены малым возмущением, запишем полную волновую функцию нулевого приближения в виде линейной комбинации:

$$\Psi_{\alpha\kappa} = \sum_{i=1}^r C_{i\alpha} \Phi_{i\kappa} \quad (\alpha = 1, \dots, r). \quad (27)$$

Тогда уровни энергии  $E$  и коэффициенты  $C_{i\alpha}$  определяются из решения секулярного уравнения

$$\| \mathcal{H}_{ij}^{\kappa} - E_{\kappa} S_{ij}^{\kappa} \| = 0 \quad (i, j = 1, \dots, r), \quad (28)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}$  — полный гамильтониан, а  $S_{ij}^{\kappa} = \int \Phi_{i\kappa}^* \Phi_{j\kappa} d\tau$  — интеграл перекрывания.

Можно легко показать, что для  $i \neq j$   $\mathcal{H}_{ij}^{\kappa} = \mathcal{H}_{12}^{\kappa}$ ,  $S_{ij}^{\kappa} = S_{12}^{\kappa}$ , и уравнение (27) решается непосредственно. Полученные  $E_{\alpha}$  и  $C_{i\alpha}$  для  $r = 3, 4, 6$  приведены в таблице. Видно, что если только  $\mathcal{H}_{12}^{\kappa} \neq 0$ , то основной электронно-колебательный уровень в минимуме расщепляется на два: один невырожденный и один двукратный (в случае  $r = 3$ ) или трехкратный (для  $r = 4$ ), либо два трехкратных ( $r = 6$ ) (см. также<sup>24</sup>). По аналогии с аммиаком это расщепление было названо инверсионным<sup>8</sup>; некоторые авторы считают более удобным название «туннельное расщепление» (см. <sup>15, 25</sup>). Критерием применимости теории возмущений является малость инверсионного расщепления  $\delta_{\kappa}$  по сравнению с величиной колебательного кванта в минимуме  $\hbar\omega$ .

Коэффициенты ( $C_{1\alpha}, C_{2\alpha}, \dots, C_{r\alpha}$ ),  $\alpha=1, 2, \dots, r$ , из формулы (27) записаны в виде  $N_\alpha(m_\alpha, n_\alpha, \dots, l_\alpha)$ , где  $N_\alpha$  — нормировочный множитель

Число эквивалентных минимумов	Симметрия инверсионных уровней	Энергия уровней	Коэффициенты ( $C_{1\alpha}, C_{2\alpha}, \dots, C_{r\alpha}$ )
3	$E$	$-\frac{H_{12}}{1-s}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{\sqrt{6(1-s)}} (2, -1, -1) \\ \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} (0, 1, -1) \\ \frac{1}{\sqrt{3(1+2s)}} (1, 1, 1) \end{array} \right.$
	$A$	$\frac{2H_{12}}{1+2s}$	
4	$T$	$-\frac{H_{12}}{1-s}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2\sqrt{1-s}} (1, -1, -1, 1) \\ \frac{1}{2\sqrt{1-s}} (1, -1, 1, -1) \\ \frac{1}{2\sqrt{1-s}} (1, 1, -1, -1) \\ \frac{1}{2\sqrt{1+3s}} (1, 1, 1, 1) \end{array} \right.$
	$A$	$\frac{3H_{12}}{1+3s}$	
6	$T_1$	$\frac{2H_{12}}{1+2s}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2\sqrt{1+2s}} (1, -1, 1, 1, 0, 0) \\ \frac{1}{2\sqrt{1+2s}} (1, 0, -1, 0, 1, 1) \\ \frac{1}{2\sqrt{1+2s}} (0, -1, 0, 1, 1, -1) \\ \frac{1}{2\sqrt{1-2s}} (1, -1, 1, -1, 0, 0) \\ \frac{1}{2\sqrt{1-2s}} (-1, 0, 1, 0, 1, 1) \\ \frac{1}{2\sqrt{1-2s}} (0, -1, 0, 1, -1, 1) \end{array} \right.$
	$T_2$	$-\frac{2H_{12}}{1-2s}$	

а) Туннельное расщепление в случае  $E$ -терма. Предположим, что три минимума адиабатического потенциала (рис. 3) достаточно глубоки, так что вблизи каждого из них поверхность имеет форму параболоида, колебания в котором описываются гармоническими функциями  $\chi_{i\kappa}(Q)$ , а электронную функцию можно взять не зависящей от ядерных координат. Тогда в каждом минимуме имеется своя система нормальных координат  $Q_\Phi^{(1)}$  и  $Q_\Phi^{(2)}$  (соответствующая тетрагонально искаженной кубической системе), которая легко записывается на основе симметрии, а выражения для электронных функций определяются по (22), если подставить в  $\Omega$  координаты минимумов.

Для интеграла перекрытия получаем

$$S_{12}^{\kappa} = -\frac{1}{2} \gamma_{\kappa}, \quad \gamma_{\kappa} = \int dQ_{\Phi} dQ_{\epsilon} \chi_{\kappa}(Q_{\Phi}^{(1)}) \chi_{\kappa}(Q_{\epsilon}^{(1)}) \chi_{\kappa}(Q_{\Phi}^{(2)}) \chi_{\kappa}(Q_{\epsilon}^{(2)}). \quad (29)$$

Обозначая частоты двух компонент расщепленного в тетрагональном минимуме  $e$ -колебания через  $\omega_{\rho}$  и  $\omega_{\Phi}$  и  $p = \omega_{\Phi}/\omega_{\rho}$ , можно получить для

основного колебательного состояния

$$\gamma_0 = \sqrt{\frac{16p}{3p^2 + 10p + 3}} \exp\left(-6 \frac{p^2 + 3}{3p^2 + 10p + 3} \frac{E_{ЯТ}}{\hbar\omega_0}\right), \quad (30)$$

$$\mathcal{E}_{12}^0 = \frac{3}{4} E_{ЯТ} \gamma_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{A_2}{k_e - 2A_2}\right). \quad (31)$$

Из этого выражения, в частности, видно, что  $\mathcal{E}_{12}^0 > 0$  и в основном колебательном состоянии внизу будет инверсионный дублет (см. таблицу \*).

Выражения для энергий и волновых функций инверсионных (туннельных) уровней в указанном приближении являются довольно грубыми, так как не учитывают сильную зависимость электронных состояний в минимумах от ядерных координат (ср. (22)). Впоследствии задача решалась и другими методами. Например, О'Брайен<sup>26</sup>, в отличие от приведенного рассмотрения, начинает с линейного случая «мексиканской шляпы» с достаточно глубоким желобом, для которого приближенное решение (в области вблизи дна желоба) получается непосредственно:

$$\Psi(r, \rho, \varphi) = \psi_-(r, \varphi) f_n(\rho - \rho_0) e^{im\varphi} \quad \left(m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots\right), \quad (32)$$

$$E_{nm} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4E_{ЯТ}} m^2 - E_{ЯТ} \quad (n = 0, 1, \dots), \quad (33)$$

где  $f_n(\rho)$  — осцилляторные функции. Включая теперь квадратичные члены вибронного взаимодействия в виде возмущения и считая, что они не перемешивают колебательные состояния с разными  $n$ , можно получить следующее приближенное уравнение для движения вдоль желоба:

$$\left(-\alpha \frac{d^2}{d\varphi^2} + \beta \cos 3\varphi - E\right) \chi(\varphi) = 0, \quad (34)$$

где

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{3M\rho_0^2} \approx \frac{(\hbar\omega_0)^2}{E_{ЯТ}}, \quad \beta = A_2\rho_0^2.$$

Результаты численного решения этого уравнения приведены на рис. 8. Можно видеть, что уже при  $\beta/\alpha \gtrsim 2$ , т. е. когда величина квадратичного барьера становится больше кинетической энергии свободного движения в желобе, качественная картина расположения низколежащих уровней соответствует ожидаемому в теории инверсионного (туннельного) расщепления.

Рис. 8. Зависимость энергии нижайших уровней  $E$  —  $e$ -задачи от параметра квадратичной связи (в единицах  $\alpha$ ).

Приведенное рассмотрение О'Брайен<sup>26</sup> нельзя признать достаточно корректным, так как по численным оценкам, приведенным в этой же работе, в рассматриваемом случае сильной вибронной связи  $\beta$  сравнимо или больше колебательного кванта  $\hbar\omega_0$ , и, следовательно, пренебрежение перемешиванием колебательных состояний и разделение движений по  $\rho$  и  $\varphi$  необоснованно (к тому же в<sup>26</sup> волновые функции инверсионных состояний не получаются в удобном для использования виде). Недавно<sup>18</sup> (см. также<sup>27</sup>) предложено использовать вариационный принцип для решения этой задачи. Можно

\*) В первой публикации по этому вопросу<sup>8</sup> была допущена ошибка в определении знака  $\mathcal{E}_{12}^0$ .

показать, что пробные функции вида

$$\chi_E(\rho, \varphi) = N \left\{ \begin{matrix} \cos(\varphi/2) \\ \sin(\varphi/2) \end{matrix} \right\} \sqrt{q} \exp \left[ -\frac{1}{2} u (q-1)^2 + v \cos 3\varphi \right],$$

где  $N$  — константа нормировки,  $q = \rho/\rho_0$ , с двумя вариационными параметрами  $u$  и  $v$  удовлетворяют всем требованиям симметрии и поведения функции вблизи минимумов и под барьерами между ними. Минимизация полной энергии, вычисленной с помощью этих функций, позволяет определить значения энергий уровней и параметров  $u$  и  $v$  как функций параметров линейного  $\lambda = 2E_{ЯТ}/\hbar\omega_\rho$  и квадратичного  $\gamma = 2\Delta/\hbar\omega_\rho$  барьеров<sup>18</sup>.

б) С л у ч а й  $T$ -терма. В частных случаях линейных  $T-t_2$ - и  $T-e$ -задач вопрос решается относительно несложно. В  $T-t_2$ -случае

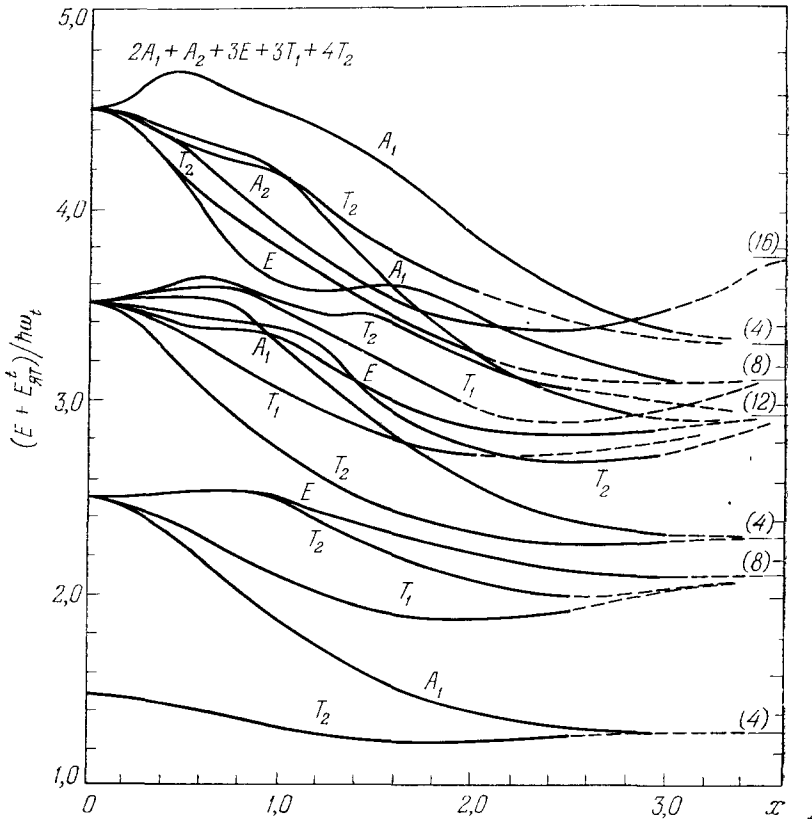


Рис. 9. Зависимость энергии нижайших уровней  $T-t_2$ -задачи от параметра  $x = \sqrt{(3/2)E_{ЯТ}^\pm/\hbar\omega_t}$ .

с четырьмя тригональными минимумами адиабатического потенциала матричный элемент  $\mathcal{H}_{12}^\kappa$  вычисляется аналогично случаю  $E$ -терма с надлежащим набором нормальных координат типа  $t_2$  в минимумах<sup>8, 9</sup>. В линейном приближении получаем

$$\mathcal{H}_{12}^\kappa = \frac{2}{3} E_{ЯТ}^t \gamma_\kappa, \tag{35}$$

причем для основного колебательного состояния

$$\gamma_0 = \exp \left( -\frac{4E_{ЯТ}^t}{3\hbar\omega_t} \right). \tag{36}$$

Более точные расчеты проведены посредством численной диагонализации гамильтониана (24) с  $C = 0$ <sup>23</sup> (рис. 9).

В случае линейной  $T - e$ -задачи электронные функции (25) ортогональны между собой, вследствие чего  $\mathcal{H}_{12}^{\kappa} = 0$  — основное триплетное состояние не расщепляется туннелированием (что непосредственно следует также из соображений симметрии).

Решения для общего случая  $T - (e + t_2)$ -задачи встречает большие трудности, связанные со сложным характером полученного выше пятимерного адиабатического потенциала. Расчеты для некоторых низколежащих уровней энергии проводились в линейном приближении при ограничивающих предположениях о характере вибронной связи с двумя типами колебаний. Сильная связь с  $e$ - и  $t_2$ -колебаниями рассматривались О'Брайен<sup>28</sup>, произвольная связь с этими колебаниями в предположении  $\omega_t = \omega_e$  и  $E_{JT}^t = E_{JT}^e$  исследовалась в работах<sup>28, 29</sup>, а сильная связь с  $e$ -колебаниями и слабая связь с  $t_2$ -колебаниями рассматривалась в работе<sup>30</sup>.

Туннельное расщепление в случае шести орторомбических минимумов адиабатического потенциала, обязанных влиянию квадратичных членов, приводит к двум вибронным триплетам типа  $T_1$  и  $T_2$ <sup>20</sup>.

### 5. СЛУЧАЙ СЛАБОЙ СВЯЗИ

В этом случае в отличие от рассматриваемого выше случае глубоких минимумов предполагается, что высоты барьеров между минимумами меньше величины кванта соответствующих колебаний. Вполне понятно, что в этом случае состояния системы, вообще говоря, не сильно отличаются от невозмущенных вибронным взаимодействием и поэтому могут быть найдены методами теории возмущения<sup>31, 32</sup>.

Начнем с рассмотрения линейной  $E - e$ -задачи. В отсутствие вибронного взаимодействия (в формуле (16)  $A_1 = 0$ ) гамильтониан задачи отвечает двумерному гармоническому осциллятору, уровни энергии которого  $E = (n + 1) \hbar \omega_e$  вырождены  $2(n + 1)$ -кратно ( $(n + 1)$ -кратность вырождения  $n$ -го уровня двумерного гармонического осциллятора, множитель 2 обязан электронному вырождению). Во втором порядке теории возмущения гамильтониан задачи можно привести к виду<sup>31</sup>

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2M} (P_{\Phi}^2 + P_{\varepsilon}^2) + \frac{1}{2} k_e (Q_{\Phi}^2 + Q_{\varepsilon}^2) - \frac{A_2^2}{2k_e} (1 + m_3 \sigma_y), \quad (37)$$

где  $m_3 = \hbar^{-1} (Q_{\Phi} P_{\varepsilon} - Q_{\varepsilon} P_{\Phi})$  — оператор момента количества движения ядер при  $e_g$ -колебании. Так как все члены этого гамильтониана коммутируют друг с другом, то их нетрудно одновременно привести к диагональному виду. Легко заметить, что член  $m_3 \sigma_y$ , описывающий расщепление на дублеты всех уровней, кроме основного ( $n = 0$ ), полностью аналогичен оператору спин-орбитального взаимодействия в двухатомных молекулах (для  $n$ -го уровня при этом  $m_3$  пробегает значения  $-n, -n + 2, \dots, \dots$ , а  $\sigma_y = \pm 1$ ). Заметим, что полное расщепление вырожденного мультиплетта равно  $A_2 \hbar \omega_e n$ , т. е. становится для достаточно больших  $n$  сравнимым с  $\hbar \omega_e$  даже при малой константе связи, откуда следует, что для  $n \gtrsim A_2^{-1}$  критерии теории возмущения нарушаются.

Для  $T - (e + t_2)$ -задачи в отсутствие вибронного взаимодействия уровни энергии трехмерного гармонического осциллятора ( $t_2$ -колебания)  $E_n = [n + (3/2)] \hbar \omega_t$  вырождены  $3(n + 1)(n + 2)/2$ -кратно, а уровни двумерного осциллятора ( $e$ -колебания)  $E_m = (m + 1) \hbar \omega_e$  вырождены  $3(m + 1)$ -кратно. Во втором порядке теории возмущения взаимодействие с  $e$ - и  $t_2$ -колебаниями дает аддитивные вклады в эффективный гамильтониан. Взаимодействие с  $e$ -колебаниями не меняет картину энергетического спектра, а лишь сдвигает его на величину ян-теллеровской энергии стабилизации. Эффективный гамильтониан  $T - t$ -задачи во втором



порядке теории возмущения принимает вид <sup>31</sup>

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2M} (P_\xi^2 + P_\eta^2 + P_\zeta^2) + \frac{1}{2} k_t (Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2) + \frac{1}{2} \frac{B^2}{k_t} (M\hat{\lambda} - 2), \quad (38)$$

где  $\hat{M} = \hbar^{-1} [QP]$  представляет собой угловой момент ядер в пространстве  $t$ -колебания, а векторная матрица  $\hat{\lambda}$ , определяемая соотношениями  $[\hat{\lambda} \hat{\lambda}] = i\hat{\lambda}$ ,  $\hat{\lambda}^2 = 2$ ,  $[\hat{\tau} \hat{\tau}] = -\hat{\lambda}$ , может рассматриваться как матрица электронного углового момента (обозначения  $\tau$  см. в (14)). В таком виде проблема вибронной связи в  $T - t$ -задаче полностью аналогична рассел-саундеровской связи спинового и орбитального момента в атомах, что позволяет сразу записать выражения для расщепленных взаимодействием уровней энергии (кроме уровня с  $n = 0$ ):

$$E = \left( n + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega_t + \frac{1}{8} \frac{B^2}{k_t} [L(L+1) - M(M+1) - 6].$$

Здесь  $M$  пробегает значения  $n, n - 2, \dots, 1$  или  $0$  и для данного  $M$   $L = M \pm 1$ ,  $M$  при  $M \geq 1$  и  $L = 1$  при  $M = 0$ .

### 6. ТЕОРЕМА ПОДАВЛЕНИЯ

Во всех рассмотренных случаях основные вибронные уровни имеют ту же симметрию, что и исходные электронные термы в максимально симметричной конфигурации ядер. Это обстоятельство позволяет в ряде случаев существенно упростить расчеты наблюдаемых величин. Еще в первой работе по расчету спин-орбитального расщепления основного вибронного уровня <sup>33</sup> было показано, что без учета перемешивания с другими уровнями это расщепление пропорционально не только константе спин-орбитальной связи, как в случае расщепления чисто электронного терма, а той же константе, умноженной на интеграл перекрывания колебательных функций в соседних минимумах  $\gamma_*$  по (29). Так как  $\gamma_* < 1$ , то это расщепление в результате учета влияния вибронного взаимодействия оказывается значительно уменьшенным, иногда на несколько порядков. Хэм <sup>34, 35</sup> обобщил эту идею и показал, что такое подавление имеет место для любых физических величин, если их операторы зависят только от электронных координат. Приведем здесь общее доказательство этого утверждения <sup>30</sup>.

Пусть необходимо вычислить матричный элемент оператора  $\bar{F}_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}(r)$ , преобразующегося по строке  $\bar{\gamma}$  неприводимого представления  $\bar{\Gamma}$  точечной группы симметрии, на функциях основного вибронного мультиплетта  $\Psi_{\Gamma\gamma}(r, Q)$ . На базисных функциях исходного электронного мультиплетта  $\psi_{\Gamma\gamma}(r)$  такой матричный элемент в соответствии с теоремой Вигнера — Эккарта можно записать в виде (см. <sup>17</sup>)

$$\langle \psi_{\Gamma\gamma_1} | \bar{F}_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}(r) | \psi_{\Gamma\gamma_2} \rangle = \langle \psi_{\Gamma} | \bar{F}_{\bar{\Gamma}} | \psi_{\Gamma} \rangle \langle \Gamma\gamma_1 \bar{\Gamma}\bar{\gamma} | \Gamma\gamma_2 \rangle. \quad (39)$$

С другой стороны, для волновой функции вибронного мультиплетта в самом общем виде имеем:

$$\Psi_{\Gamma\gamma}(r, Q) = \sum_{\lambda M \mu} \psi_{\Gamma\lambda}(r) \chi_{M\mu}(Q) \langle \Gamma\lambda M \mu | \Gamma\gamma \rangle, \quad M \in \Gamma \times \Gamma, \quad (40)$$

где функции только ядерных координат  $\chi_{M\mu}(Q)$  преобразуются по строке  $\mu$  неприводимого представления  $M$  и удовлетворяют соотношениям ортогональности и нормировки

$$\langle \chi_{M_1\mu_1} | \chi_{M_2\mu_2} \rangle = \langle \chi_{M_1}^2 | \delta_{M_1 M_2} \delta_{\mu_1 \mu_2} \rangle, \quad \sum_M \langle \chi_M^2 \rangle = 1.$$

С учетом (39) и (40) можно легко записать для матричного элемента  $\hat{F}_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}(r)$  на функциях (40) выражение

$$\langle \Psi_{\Gamma\gamma_1}(r, Q) | \hat{F}_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}(r) | \Psi_{\Gamma\gamma_2}(r, Q) \rangle = \langle \Psi_{\Gamma}(r) | \hat{F}_{\bar{\Gamma}}(r) | \Psi_{\Gamma}(r) \rangle \times \\ \times \sum_M \langle \chi_M^2 \rangle \sum_{\mu\lambda_1\lambda_2} \langle \Gamma\lambda_1 M \mu | \Gamma\gamma_1 \rangle \langle \Gamma\lambda_1 \bar{\Gamma}\bar{\gamma} | \Gamma\lambda_2 \rangle \langle \Gamma\lambda_2 M \mu | \Gamma\gamma_2 \rangle. \quad (41)$$

Последнюю сумму можно свернуть при помощи  $6\Gamma$ -коэффициентов<sup>17, 36</sup>. Опуская несложные промежуточные преобразования, получаем:

$$\langle \Psi_{\Gamma\gamma}(r, Q) | \hat{F}_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}(r) | \Psi_{\Gamma\gamma_2}(r, Q) \rangle = \\ = \langle \Psi_{\Gamma}(r) | \hat{F}_{\bar{\Gamma}}(r) | \Psi_{\Gamma}(r) \rangle \langle \Gamma\gamma_1 \bar{\Gamma}\bar{\gamma} | \Gamma\gamma_2 \rangle [\Gamma] \sum_M (-1)^{j(M)} \left\{ \begin{matrix} \Gamma & \bar{\Gamma} & \Gamma \\ \Gamma & M & \Gamma \end{matrix} \right\} \langle \chi_M^2 \rangle,$$

где  $[\Gamma]$  — размерность представления  $\Gamma$ ,  $j(M)$  — момент представления  $M$ , а  $\left\{ \begin{matrix} \Gamma & \bar{\Gamma} & \Gamma \\ \Gamma & M & \Gamma \end{matrix} \right\}$  —  $6\Gamma$ -символ.

Сравнивая это выражение с соотношением (39), мы видим, что

$$\langle \Psi_{\Gamma\gamma_1}(rQ) | \hat{F}_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}(r) | \Psi_{\Gamma\gamma_2}(r, Q) \rangle = \langle \Psi_{\Gamma\gamma_1}(r) | \hat{F}_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}(r) | \Psi_{\Gamma\gamma_2}(r) \rangle K_{\Gamma}(\bar{\Gamma}), \\ K_{\Gamma}(\bar{\Gamma}) = [\Gamma] \sum_M (-1)^{j(M)} \langle \chi_M^2 \rangle \left\{ \begin{matrix} \Gamma & \bar{\Gamma} & \Gamma \\ \Gamma & M & \Gamma \end{matrix} \right\}. \quad (42)$$

Отсюда видно, что искомый матричный элемент на вибронных функциях отличается от матричного элемента на исходных электронных функциях коэффициентом  $K_{\Gamma}(\bar{\Gamma})$ , зависящим не от конкретного вида оператора  $\hat{F}_{\bar{\Gamma}\bar{\gamma}}$ , а только от представления  $\bar{\Gamma}$ , по которому он преобразуется (и от вибронных параметров, входящих в  $\chi_M$ ). Так как  $6\Gamma$ -коэффициенты в формуле (42) известны<sup>17, 36</sup>, то для конкретной симметрии операторов в каждой точечной группе нетрудно получить выражения для параметров  $K_{\Gamma}(\bar{\Gamma})$ . Из этой теоремы следует, что если только константы  $K_{\Gamma}(\bar{\Gamma})$ , называемые константами подавления, известны, то для определения электронных характеристик основного состояния системы нет необходимости решать вибронную задачу — достаточно вычислить матричные элементы на исходных электронных функциях вырожденного терма. В частности, можно определить константы  $K_{\Gamma}(\bar{\Gamma})$  из одного эксперимента и использовать их для предсказания результатов во всех других.

При решении вибронной задачи можно получить и выражения для констант подавления через константы вибронной связи. В частности, для линейной  $E$  —  $e$ -задачи получаются значения  $K_E(A_2)$  и  $K_E(E)$ , приведенные на рис. 10. Для линейной  $T$  —  $e$ -задачи можно приближенно принять<sup>34</sup>

$$K_T(T_1) \approx K_T(T_2) \approx \exp(-3E_{JT}/2\hbar\omega_e), \quad (43) \\ K_T(E) = 1.$$

Более точные значения этих констант с учетом влияния  $t_2$  колебаний получены численно<sup>28, 30</sup>. Для случая линейной  $T$  —  $t_2$ -задачи известны следующие приближенные выражения<sup>34</sup>:

$$K_T(T_1) \approx K_T(E) \approx \exp\left(-\frac{9E_{JT}^t}{4\hbar\omega_t}\right), \quad (44) \\ K_T(T_2) \approx \frac{1}{3} \left[ 2 + \exp\left(-\frac{9E_{JT}^t}{4\hbar\omega_t}\right) \right],$$

которые согласуются с результатами численного расчета<sup>35</sup> (см. рис. 10). Для случая орторомбических минимумов при  $k_e = k_t = k$  и  $\omega_e = \omega_t = \omega$

имеем <sup>20</sup>

$$\left. \begin{aligned} K_T(E) &= (1 + 8s + 6\bar{s})(4 + 8s)^{-1}, \quad K_T(T_1) = (3s + \bar{s})(1 + 2s)^{-1}, \\ K_T(T_2) &= (1 + 6s)(2 + 4s)^{-1}, \\ s &= \frac{1}{2} \exp \left[ -\frac{k}{4\hbar\omega} (3Q_6^{(0)2} + 2Q_5^{(0)2}) \right], \\ \bar{s} &= \frac{1}{2} \exp \left( -\frac{\hbar Q_5^{(0)2}}{\hbar\omega} \right). \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Из приведенных формул видно, что подавление электронных характеристик, обязанное вибронному взаимодействию, экспоненциально зависит от отношения  $E_{JT}/\hbar\omega$ , определяющего величину эффекта Яна — Теллера, и поэтому в случае сильной вибронной связи весьма велико.

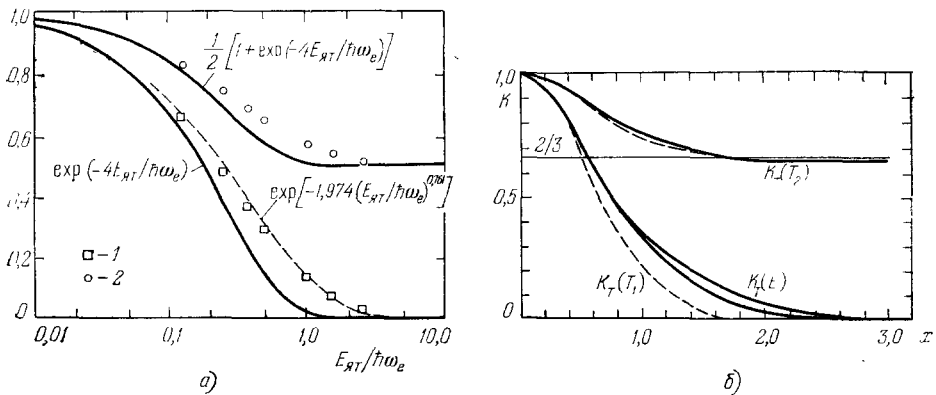


Рис. 10. а) Факторы подавления  $K_E(E)$  и  $K_E(A_2)$  линейной  $E - e$ -задачи как функции параметра  $E_{JT}/\hbar\omega_e$  (1 и 2 указывают значения соответственно  $K_E(E)$  и  $K_E(A_2)$ , вычисленные по данным <sup>22</sup>; сплошные линии описывают приближенные выражения, штриховая линия выбрана удовлетворяющей рассчитанным значениям в пределе  $0,1 \leq E_{JT}/\hbar\omega_e \leq 3$ ). б) Факторы подавления  $K_T(E)$ ,  $K_T(T_1)$  и  $K_T(T_2)$  линейной  $T - t_2$ -задачи как функции параметра  $x = V(3/2)E_{JT}^{1/2}/\hbar\omega_t$  (сплошные линии изображают результаты численного расчета <sup>35</sup>, штриховые соответствуют приближенным выражениям (44).)

В частности, во всех случаях сильнее всего подавляются операторы типа  $T_1$  к которым принадлежит орбитальный момент электронов и, следовательно, спин-орбитальное взаимодействие. Существенное подавление спин-орбитального расщепления основного состояния (иногда на 1—2 порядка, см., например, <sup>33</sup>) — одно из наиболее ярких проявлений эффекта Яна — Теллера в системах с  $T$ -термом ( $E$ -терм не расщепляется спин-орбитальным взаимодействием в первом порядке). Другие подавляемые величины — это, например, анизотропная (орбитальная) часть зеемановского расщепления, все виды взаимодействия электронной оболочки с ядром (диполь-дипольные, квадрупольные и др.), кулоновские и обменные взаимодействия между электронными оболочками ян-теллеровских центров в кристалле <sup>37</sup> и др. Необходимо отметить, что представления о подавлении теряют описанную выше простоту и принципиальность, как только физические величины перестают определяться только основным состоянием. В частности, при сильном вибронном взаимодействии к основному вибронному мультиплету близко подходит следующий уровень туннельного расщепления (рис. 8), так что при определении физических

наблюдаемых очень часто приходится учитывать его существенное влияние (см. ниже).

В случаях, когда  $K(\Gamma) \ll 1$ , оказывается существенным учет поправок второго порядка теории возмущения на базе вибронных функций исходного электронного мультиплета. В случае слабой связи влияние членов второго порядка, например, по спин-орбитальному расщеплению  ${}^2T$ -терма, проявляется только в нарушении правил интервалов Ланде и в расщеплении мультиплетов с  $J \geq 2$ . В случае сильного эффекта Яна — Теллера поправки второго порядка описываются обычными формулами теории возмущения, где в качестве расстояния между уровнями выступает величина ян-теллеровской энергии, т. е. результат совпадает с ожидаемым для статического предела эффекта Яна — Теллера, когда переходами между минимумами можно пренебречь<sup>34, 35</sup>.

Обсуждая использование факторов подавления для расчета физических наблюдаемых, следует еще раз подчеркнуть, что они сохраняют смысл только для операторов, не зависящих от ядерных координат. В частности, если электронный оператор вычисляется во втором порядке теории возмущений, в котором учитываются возбужденные электронные состояния (например, при расчете зеemanовского расщепления  $E$ -терма октаэдрических систем), то он с учетом вибронного взаимодействия оказывается, вообще говоря, зависящим от ядерных координат и, следовательно, приведенные соотношения для параметров подавления становятся неприменимыми<sup>38</sup>.

## 7. ПСЕВДОВЫРОЖДЕНИЕ. ДИПОЛЬНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ

Как уже отмечалось, критерием применимости адиабатического приближения и возможности исследования физических свойств системы в каждом электронном состоянии в отдельности является малость недиагональных матричных элементов гамильтониана  $\mathcal{H}_{ij}$  по (6) по сравнению с разностями энергий адиабатических потенциалов  $W_i(Q) - W_j(Q)$ . Это условие не выполняется не только в случае точного вырождения, когда в точке  $Q_0$   $W_i(Q_0) = W_j(Q_0)$ , но также если в этой точке разность  $W_i(Q_0) - W_j(Q_0)$  достаточно мала (квазивырождение). В этом случае возникают вибронные эффекты, формально аналогичные рассмотренным выше для случая точного вырождения (псевдоэффект Яна — Теллера), но в принципе содержащие некоторые новые качественные особенности.

Рассмотрим сначала простой случай двух близких невырожденных электронных состояний  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , разделенных интервалом энергии  $2\Delta$ <sup>11</sup>. Учитывая, как и ранее, линейные члены вибронного взаимодействия (9) в виде возмущения, мы приходим к секулярному уравнению (10), которое для рассматриваемого случая приобретает вид

$$\begin{vmatrix} -\Delta - \varepsilon & aQ \\ aQ & \Delta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (46)$$

где  $a = \langle \psi_1 | \left( \frac{\partial V}{\partial Q} \right)_0 | \psi_2 \rangle$  — константа линейной вибронной связи (энергия  $\varepsilon$  отсчитывается от середины интервала  $2\Delta$ ).

Решения уравнения (46) — вибронные поправки к электронным энергиям находятся непосредственно:

$$\varepsilon_{\pm} = \pm \sqrt{\Delta^2 + a^2 Q^2}, \quad (47)$$

что с учетом энергии упругой связи в остове по (11) (которая для простоты предполагается одинаковой в обоих состояниях) дает

$$W_{\pm}(Q) = \frac{1}{2} kQ^2 \pm \sqrt{\Delta^2 + a^2 Q^2}. \quad (48)$$

Из этого выражения видно, что с учетом вибронного взаимодействия два адиабатических потенциала меняются по-разному: в верхнем кривизна (частота колебаний) увеличивается, а в нижнем уменьшается и при  $a^2 = k\Delta$  становится равной нулю.

При выполнении условия

$$\Delta \ll \frac{a^2}{k} \tag{49}$$

система (в состоянии нижнего листа) становится неустойчивой по отношению к смещениям  $Q$ . Минимумы адиабатического потенциала расположены в точках (рис. 11)

$$\pm Q_0 = \sqrt{\frac{a^2}{k^2} - \frac{\Delta^2}{a^2}}. \tag{50}$$

Вполне понятно, что если эти минимумы достаточно глубоки, так что в них образуются локальные состояния, то соответствующие уровни энергии вследствие туннелирования окажутся расщепленными аналогично рассмотренному выше случаю нескольких минимумов адиабатического потенциала, обаянных точному вырождению.

Отличительной особенностью псевдовырождения является то, что смешиваемые колебаниями электронные состояния  $\Gamma$  и  $\Gamma'$  могут принадлежать к разным представлениям группы симметрии задачи (в то время как в случае вырождения  $\Gamma = \Gamma'$ ). Это обстоятельство существенно меняет пространство нормальных смещений ядер, в котором проявляются неустойчивость системы и сложный характер адиабатического потенциала. В частности, для систем с центром инверсии  $\Gamma$  и  $\Gamma'$  могут обладать противоположной четностью, вследствие чего константа  $a$  отлична от нуля только для нечетных ядерных смещений  $Q$ , снимающих центр инверсии и приводящих к образованию дипольного момента (дипольная неустойчивость<sup>39, 40</sup>). В этом случае в каждом из минимумов адиабатического потенциала система будет обладать дипольным моментом. Вполне очевидно, что этот эффект невозможен в случае взаимодействия электронных состояний вырожденного терма, так как в этом случае  $\Gamma = \Gamma'$  и активные смещения могут быть только четными.

Дипольная неустойчивость представляет весьма интересный качественно новый аспект задачи многоатомных систем с электронным вырождением и псевдовырождением. В частности, он непосредственно приводит к объяснению происхождения дипольных моментов симметричных многоатомных систем и спонтанной поляризации кристаллов (см. ниже п. г) гл. 8 и п. б) гл. 9).

### 8. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ТУННЕЛЬНЫХ РАСЩЕПЛЕНИЙ

Обсуждение проявлений туннельных эффектов мы начнем с замечания о влиянии малых возмущений, вызванных воздействием окружения, которые представляют собой интерес ввиду малости туннельного расщепления. В кристаллическом состоянии такими возмущениями могут быть колебания решетки и дефекты кристаллической структуры (дислокации, примеси, вакансии и др.).

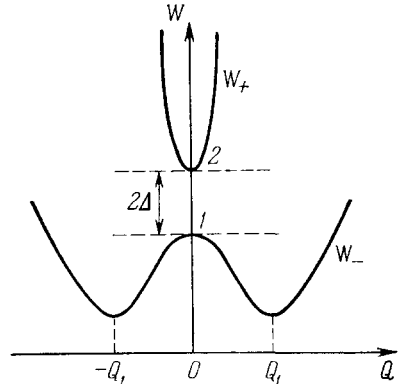


Рис. 11. Потенциальные кривые в случае псевдовырождения.

Проблема влияния колебаний окружения комплекса или примесного центра на динамику туннелирований и туннельные состояния в общем случае до сих пор не решена (хотя известны отдельные попытки ее решения<sup>15, 41</sup>). В случае выделенного комплекса в кристалле, когда его внутренние частоты колебаний значительно больше кристаллических, систему можно качественно представить в виде комплекса в вязком континууме. В этом случае переходы комплекса из одной конфигурации в другую затормаживаются не только внутренними барьерами, но и вязкостью среды. Так как с ростом температуры вязкость уменьшается, то в такой модели величина туннельного расщепления растет с ростом температуры<sup>53</sup>.

Качественно такой же вывод, получается, если рассмотреть указанную систему в приближении «тройной адиабатики», в котором выделяются три подсистемы: быстрая — электронное движение, медленная — колебания комплекса и самая медленная — колебания кристалла<sup>42</sup>. В этом приближении величина туннельного расщепления растет с ростом температуры по степенному закону  $c^n$ , где  $n = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$  — числа заполнения фононных состояний решетки ( $\omega$  — частоты кристаллических колебаний). Более конкретное и достаточно полное решение этого вопроса — весьма сложная и очень актуальная задача.

Влияние дефектов кристаллической структуры становится особенно существенным, когда величина вызываемых ими расщеплений в комплексе порядка или больше туннельного. Можно показать, что под влиянием деформации  $e$  в рассматриваемых системах происходит сдвиг нормальных координат  $Q \sim eR$ , где  $R$  — расстояние между атомами. Это дает для константы связи электронов с деформацией  $V_e$  соотношение  $V_e \sim A_1 R$ , что для ионов переходных металлов в свою очередь дает  $V_e \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Отсюда следует, что даже под влиянием слабых деформаций  $e \sim 10^{-4}$  (которые практически всегда присутствуют в реальных кристаллах) можно ожидать расщеплений  $\Delta \sim 1 \text{ см}^{-1}$ <sup>35</sup>. Однако эти деформации носят случайный характер (как по величине, так и по направлению), вследствие чего усреднение по ним во многих случаях оставляет в основном неизменной качественную картину ожидаемых туннельных эффектов даже в том случае, когда  $\Delta > \delta$ . Однако это имеет место не всегда, что должно быть принято во внимание при сравнении теории с экспериментом.

Как уже отмечалось, вопросы, связанные с проявлениями вибронных взаимодействий в электронно-вырожденных и псевдовырожденных состояниях многоатомных систем, в литературе объединяемые под названием эффекта Яна — Теллера, в настоящее время составляют целое направление в физике молекул и кристаллов. Изложение в данном параграфе имеет целью проиллюстрировать лишь некоторые наиболее интересные проявления этих эффектов в аспекте инверсионного (туннельного) расщепления, рассмотренного выше. При этом мы, естественно, не претендуем на полноту охвата литературных источников, особенно экспериментального материала.

а) Оптические и акустические переходы. Переходы между близкими инверсионными уровнями под влиянием электромагнитного возмущения разрешены как магнитно-дипольные при наличии центра инверсии в системе, а в отсутствие центра инверсии могут быть и электрически дипольными (например, в тетраэдрических системах)<sup>43, 44</sup>. Наблюдаемые дипольные микроволновые потери при введении ионов  $Mn^{3+}$  ( $E$ -терм) в иттрий-железных гранатах<sup>45</sup>, имеющие ясно выраженную частотную зависимость с максимумом, могут рассматриваться как обязанные таким переходам. Об этом свидетельствует также зависимость

$v_{\max}$  от температуры ( $v_{\max} = 15$  кмс при  $37^\circ\text{K}$  и  $v_{\max} = 56$  кмс при  $58^\circ\text{K}$ ), которая качественно согласуется с отмеченной выше сильной зависимостью величины туннельного расщепления от температуры кристалла.

Переходы между туннельными уровнями под влиянием акустических колебаний можно получить непосредственно<sup>46</sup>, так как эти уровни, будучи электронно-колебательными, сильно связаны с колебаниями окружения. Если предположить, что собственные частоты колебаний выделенного комплекса в кристалле (локальные колебания) намного больше акустических, то можно считать, что в процессе взаимодействия последние модулируют первых. Соответствующее преобразование гамильтониана комплекса позволяет выделить возмущение, под влиянием которого осуществляются переходы между туннельными уровнями с поглощением одного кванта колебаний кристалла. Например, для  $A \leftrightarrow E$ -перехода в случае  $E$ -терма (приближение модели трех минимумов в п. а) гл. 4) можно получить следующее выражение для коэффициента поглощения звука (в предположении  $\hbar\omega \ll kT$ <sup>46</sup>):

$$\sigma = \frac{\pi}{3} \frac{NR^2A_1^2\omega^2}{kTv^3d} g(\omega) L, \quad (51)$$

где  $N$  — число поглощающих центров в единице объема,  $R$  — кратчайшее межатомное расстояние в комплексе,  $A_1$  — вибронная константа линейной  $E$  —  $e$ -задачи,  $v$  — скорость звука,  $d$  — плотность кристалла,  $g(\omega)$  — фактор формы линии поглощения,  $\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 1$ , а  $L$  — фактор направления распространения и поляризации волны:

$$L = \sum_i m_i^2 n_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} m_i n_i m_j n_j \quad (i, j = x, y, z), \quad (52)$$

$m_i$  и  $n_i$  — направляющие косинусы, соответственно, направления поляризации и скорости звуковой волны.

Оценки  $\sigma$  по формуле (51) показывают, что он на несколько порядков больше магнитного акустического поглощения, обязанного переходам между спиновыми уровнями (это и понятно, так как последние связаны с колебаниями лишь косвенно, через спин-орбитальное и орбитально-решеточные взаимодействия). Так, например, для водных комплексов меди с  $A_1 = 2,5 \cdot 10^{-4}$  дн в обычного типа кристаллах можно получить<sup>46</sup>:  $\sigma \sim 10^{-11} \omega^2 L (4\pi^2 T)^{-1}$  (ед. CGS). Заметим, что в этих же условиях вероятность чисто релаксационных прямых переходов под влиянием тепловых колебаний решетки дается выражением<sup>46</sup>:  $W = 4 \cdot 10^{-13} T \omega^2 / 4\pi^2$ . Из этого следует, что по крайней мере при низких температурах ширина туннельных уровней достаточно мала по сравнению с частотой перехода.

Если ввести время релаксации  $\tau$ , то можно записать:

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2},$$

где  $\hbar\omega_0 = \delta$  — туннельное расщепление. Ввиду сильного роста  $\tau$  с ростом температуры выражение (51) имеет максимум как функция  $T$ . Если пренебречь зависимостью  $\delta$  от  $T$  (по сравнению с  $\tau(T)$ ), то этот максимум определится из соотношения  $(\omega - \omega_0) \tau(T) = 1$ .

Поглощение ультразвука ян-теллеровскими центрами в кристалле наблюдали Стэрж с сотрудниками<sup>25, 47</sup>. Однако эти авторы считают, что такое поглощение является скорее релаксационным, чем резонансным. При этом они ссылаются на то, что случайные искажения, обязанные несовершенству кристаллической решетки, имея большой разброс,

оцениваются как приводящие к расщеплениям уровней в среднем  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ , что гораздо больше туннельного расщепления, и поэтому резонансное поглощение могло бы быть лишь на таких больших частотах. Покажем, что это утверждение необоснованно.

Для простоты рассмотрим случай двух эквивалентных минимумов, вибронные состояния которых описываются функциями  $\Psi_I = (1/\sqrt{2}) \times (\Phi_1 + \Phi_2)$  и  $\Psi_{II} = (1/\sqrt{2}) (\Phi_1 - \Phi_2)$  ( $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — функции в минимумах). Вероятность перехода между ними под влиянием акустического возмущения пропорциональна квадрату матричного элемента

$$\langle \Psi_I | \sum_{\alpha} Q_{\alpha} | \Psi_{II} \rangle \approx Q_0,$$

где  $Q_0$  — абсолютное значение смещения нормальной координаты в минимуме. С учетом искажающих возмущений туннельное расщепление увеличивается  $\delta' = \sqrt{\delta^2 + \Delta^2}$ , волновые функции принимают вид

$$\begin{aligned} \Psi'_I &= N \left( \Psi_I - \frac{\delta' - \delta}{\Delta} \Psi_{II} \right), \\ \Psi'_{II} &= N \left( \Psi_{II} + \frac{\delta' + \delta}{\Delta} \Psi_I \right) \end{aligned} \quad (53)$$

и вероятность акустического перехода пропорциональна

$$\left| \langle \Psi'_I | \sum_{\alpha} Q_{\alpha} | \Psi'_{II} \rangle \right|^2 \approx \left( \frac{\delta}{\delta'} \right)^2 Q_0^2,$$

где  $\Delta$  — изменение глубин минимумов, обязанное внешнему возмущению.

Отсюда видно, что вероятность переходов между переопределенными состояниями меньше, чем для невозмущенных состояний в отношении  $\delta^2/(\delta^2 + \Delta^2)$ . Иными словами, большие искажения  $\Delta \gg \delta$  подавляют акустическое поглощение, в результате чего в кристалле резонансно поглощающими остаются только мало искаженные центры (т. е. дефекты в кристаллах лишь уменьшают интенсивность резонансного поглощения, не снимая его).

**б) Расщепление бесфононных линий.** В узких линиях бесфононных переходов в примесных центрах и комплексах в кристаллах могут проявиться даже весьма малые расщепления вибронных уровней. Однако в большинстве случаев, если один из переходов на близкие уровни туннельного расщепления в каком-то приближении разрешен, то второй переход в том же приближении запрещен и становится разрешенным лишь с учетом следующего приближения (или под влиянием дополнительных возмущений). Поэтому случаи непосредственного наблюдения инверсионного расщепления в расщепленной бесфононной линии немногочисленны.

Каплянский и Пржевуский<sup>48</sup> наблюдали возгорание второй бесфононной линии вблизи первой под влиянием внешнего давления в переходе  $A \rightarrow E$  в системах  $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ ;  $\text{Eu}^{2+} : \text{SrF}_2$ ;  $\text{Sm}^{2+} : \text{CaF}_2$ ;  $\text{Sm}^{2+} : \text{SrF}_2$  (величины расщепления соответственно 15,3; 6,5; 27; 26  $\text{см}^{-1}$ ), а Чейз<sup>49</sup> интерпретировал эти две близкие бесфононные линии как обязанные переходам на туннельно-расщепленные вибронные уровни. Подавление расщеплений бесфононных линий кристаллическим полем рассматривалось в работе<sup>50</sup>.

Более сложный случай расщеплений бесфононной линии  $A \rightarrow T_2$  перехода в  $\text{V}^{2+} : \text{MgO}$  наблюдал Стэрж<sup>51</sup>. Рассматриваемая система в  $T_2$ -состоянии претерпевает тетрагональные искажения, а в тетраго-



нальных минимумах  $T - e$ -задачи туннельное расщепление отсутствует (п. б) гл. 4). Однако, как было показано выше (п. б) гл. 3), с учетом квадратичных членов вибронного взаимодействия абсолютны минимумы адиабатического потенциала, в которых локализовано ядерное движение, могут оказаться орторомбическими, что открывает новые возможности для объяснения экспериментов Стэржа<sup>51</sup>. Действительно, в этих минимумах, с одной стороны, имеются требуемые тетрагональные смещения (наряду с тригональными), а с другой стороны, состояния в них подвержены инверсионному расщеплению<sup>20</sup>.

в) Электронный парамагнитный резонанс. Электронно-вырожденные термы, образующиеся при неполном заполнении электронами орбитально-вырожденных состояний, в подавляющем большинстве случаев обладают эффективным спином  $S \neq 0$ . В сочетании с малой величиной туннельного расщепления (очень часто попадающего в радиообласть) это предопределяет актуальность использования метода ЭПР для исследования туннельных эффектов. Эффекту Яна — Теллера в ЭПР посвящено большое число работ, исчисляющихся в настоящее время сотнями (см. обзоры<sup>25, 35</sup> и соответствующие главы в монографиях<sup>6, 52</sup>). В аспекте туннельных эффектов физическая картина явления становится понятной из приводимого ниже обсуждения случая  $E$ -терма.

Решая задачу эффекта Зеемана на инверсионных (туннельных) уровнях  $E_g$ -терма (например, иона  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом окружении) во втором приближении теории возмущений по спин-орбитальному и зеемановскому взаимодействию, можно получить следующие выражения для энергий этих уровней в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel Oz$  (расчеты проведены в модели трех минимумов<sup>53</sup>):

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{1\kappa}^{\pm} &= \frac{1}{6} \delta_{\kappa} \pm \left(1 - \frac{5}{2} \frac{\lambda}{\Delta}\right) \beta H - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\delta_{\kappa} \pm \frac{\lambda}{\Delta} \beta H\right)^2 + \frac{8\lambda^2}{\Delta^2} \beta^2 H^2}, \\ \epsilon_{2\kappa}^{\pm} &= \frac{1}{6} \delta_{\kappa} \pm \left(1 - \frac{5}{2} \frac{\lambda}{\Delta}\right) \beta H + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\delta_{\kappa} \pm \frac{\lambda}{\Delta} \beta H\right)^2 + \frac{8\lambda^2}{\Delta^2} \beta^2 H^2}, \\ \epsilon_{3\kappa}^{\pm} &= \frac{1}{3} \delta_{\kappa} \pm \left(1 - \frac{5}{2} \frac{\lambda}{\Delta}\right) \beta H; \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

здесь  $\lambda$  — константа спин-орбитальной связи,  $\Delta$  — энергетическое расстояние до возбужденного терма  $T_{2g}$ , а  $\delta_{\kappa}$  определяется таблицей и формулами (29) — (31).

Зависимость  $\epsilon_{i\kappa}^{\pm}$  от  $H$  проиллюстрирован на рис. 12. Возможные переходы между этими уровнями удобнее охарактеризовать, разделив область изменения  $H$  на три части:  $I$  — низкочастотная ( $(\lambda/\Delta) \beta H \ll \delta_{\kappa}$ ),  $II$  — промежуточная ( $(\lambda/\Delta) \beta H \sim \delta_{\kappa}$ ) и  $III$  — высокочастотная ( $(\lambda/\Delta) \beta H \gg \delta_{\kappa}$ ). В областях  $I$  и  $III$  зависимость  $\epsilon_{i\kappa}^{\pm}$  от  $H$  — приближенно линейная, так что для характеристики электромагнитного поглощения можно пользоваться  $g$ -факторами. Расчеты показывают<sup>53</sup>, что в области  $I$  с обычной вероятностью разрешены три перехода, показанные на рис. 12

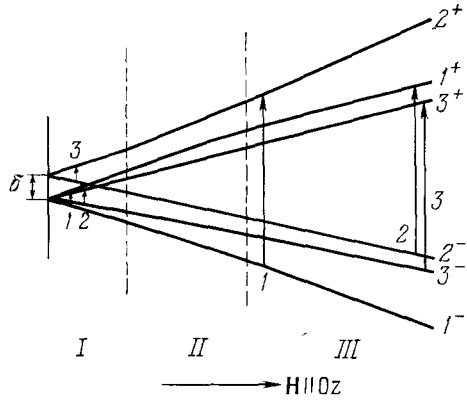


Рис. 12. Спин-инверсионные уровни  $E - e$ -задачи в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel Oz$ .

стрелками ( $\lambda < 0$ ):

$$g_1 = 2 - \frac{6\lambda}{\Delta} \left( 1 + \frac{1}{2} \gamma_{\kappa} \right), \quad g_2 = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta} \left( 1 - \frac{3}{2} \gamma_{\kappa} \right), \quad g_3 = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta}, \quad (55)$$

в то время как в области III разрешены другие переходы:

$$g_1 = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta}, \quad g_{2,3} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta} \left( 1 \pm \frac{3}{2} \gamma_{\kappa} \right), \quad (56)$$

где  $\gamma_{\kappa}$  дается формулой (29). В промежуточной области вероятности перехода одного типа постоянно ослабевают, а другого — усиливаются по мере смещения от одной области к другой. Для угловой зависимости, например, низкочастотного спектра можно получить (члены с  $\gamma_{\kappa}$  для простоты опущены)<sup>54</sup>:

$$g_{1,2} = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta} \pm \frac{2\lambda}{\Delta} \sqrt{1 - 3(l^2 m^2 + l^2 n^2 + m^2 n^2)}, \quad (57)$$

$$g_3 = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta},$$

где  $l$ ,  $m$  и  $n$  — направляющие косинусы  $H$ .

Характерная частотная и угловая зависимость спектра явились предметом неоднократной экспериментальной проверки. Заметим, что в предположении роста  $\delta$  с ростом температуры переход от одного вида спектра к другому можно наблюдать, осуществляя измерения на одной частоте, но при разных температурах. При этом низкочастотной области I соответствует высокотемпературный спектр ( $\delta \gg (\lambda/\Delta) \beta H$ ), а высокочастотной области III — низкотемпературный спектр. Разумеется, если область I достигается при слишком высоких температурах, для которых скорости релаксационных переходов велики, соответствующий ей спектр окажется изотропным. Такие температурные переходы в спектрах ЭПР наблюдались еще до выявления туннельных эффектов<sup>55</sup>, но смогли найти полное объяснение только на основе туннельных эффектов. Весьма существенно также влияние туннелирования на сверхтонкую структуру спектров<sup>35, 56</sup>.

При очень больших туннельных расщеплениях  $\delta$ , когда заселен только нижний вибронный дублет (в случае  $E$ -терма) или триплет (в случае  $T$ -терма), задача ЭПР легко решается с помощью параметров подавления (гл. 6). Для частот ЭПР переходов в вибронном дублете  $E$ -терма можно получить<sup>35</sup> ( $\nu$  — квантовое число сверхтонкого расщепления):

$$\hbar\omega_{\pm} = (g_1 \beta H + P_1 \nu) \pm K(E) (g_2 \beta H + P_2 \nu) \sqrt{1 - 3(l^2 m^2 + l^2 n^2 + m^2 n^2)} \quad (58)$$

где

$$g_1 = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta}, \quad g_2 = -\frac{4\lambda}{\Delta},$$

$P_1$  и  $P_2$  — константы контактного и диполь-дипольного сверхтонкого взаимодействия. Приведенные выше формулы (54) — (57) получаются из (58) для случая сильной вибронной связи, при которой  $K(E) \approx 1/2$  (гл. 5). Как показали Хэм<sup>34</sup> и Чейз<sup>49</sup>, достаточно сильное влияние случайных деформаций, обязанных дефектной структуре кристалла, приводит в случае ЭПР лишь к изменению формы линий поглощения (но не к смещениям их положений). Аналогично (58) получены формулы для частот ЭПР в случае вибронного триплета<sup>34</sup>.

Туннелирование существенно сказывается и на вероятностях релаксационных переходов<sup>42, 57-59</sup>, проявляющихся в ширинах линий ЭПР. Этот эффект связан, во-первых, с наличием нескольких (вместо двух в отсутствие туннелирования) близких уровней, что увеличивает число

каналов релаксации. Во-вторых, релаксационные переходы между различными орбитальными состояниями значительно более вероятны, чем между крамерсово сопряженными. Первое из этих обстоятельств приводит к тому, что вероятности релаксации в зависимости от соотношения между параметрами могут быть пропорциональны не только первой (прямые процессы) и седьмой (рамановские процессы) степеням температуры, но зависеть от температуры как  $e^{-\delta/kT}$  или  $T^5$ . Второе из указанных выше обстоятельств приводит к значительному увеличению вероятностей релаксационных переходов.

Из качественных соображений следует, что туннельные эффекты должны приводить к динамическим изменениям градиента электрического поля и сверхтонкого магнитного поля на ядрах и, следовательно, к соответствующим проявлениям в сверхтонкой структуре мессбауэровского спектра<sup>60-62</sup>. Применительно к эффекту Мёссбауэра задача о влиянии туннельных эффектов на форму линии решалась для случаев, когда мессбауэровский атом является ян-теллеровским с вырожденными электронными термами  ${}^1T_2$ ,  ${}^2T_2$ <sup>60</sup>,  ${}^5T_2$ <sup>61</sup> и  ${}^1E$ <sup>62</sup>. В последнем случае форма линий рассчитывалась с учетом релаксационных переходов, вызванных связью туннельных состояний с колебаниями решетки.

г) Вращательный спектр и средний дипольный момент дипольно-неустойчивых высокосимметричных систем. Интересные следствия из туннельных расщеплений получаются в случае, когда в минимумах адиабатического потенциала симметричная система обладает дипольным моментом (дипольная неустойчивость<sup>39, 40</sup>). Такая ситуация, как уже отмечалось, реализуется в системах с центром инверсии при наличии псевдовырождения между основным и близким возбужденным состоянием противоположной четности (гл. 7), а также в случае вырожденного электронного  $T$ -состояния в высокосимметричных системах без центра инверсии. Покажем, что благодаря дипольной неустойчивости такие системы, вообще говоря, не обладающие собственным дипольным моментом, имеют, вопреки существующим представлениям, чисто вращательный спектр поглощения и проявляют свойства, присущие системам с собственным дипольным моментом<sup>40, 63, 65</sup>.

Рассмотрим многоатомную систему с четырьмя достаточно глубокими минимумами адиабатического потенциала дипольного типа (как, например, в  $T-t$ -задаче тетраэдра; п. б) гл. 4). Благодаря туннелированию нижайшими вибранными уровнями будут  $T_2$  и  $A_1$  (для определенности положим  $E_{A_1} > E_{T_2}$ ), волновые функции которых в модели четырех минимумов приведены в (27) и таблице. С учетом вращения (но без учета вибронио-вращательного взаимодействия) к каждому вибранныму уровню примыкает серия вращательных с энергиями

$$E_{T_2J} = BJ(J+1), \quad E_{A_1J} = BJ(J+1) + \delta \quad (59)$$

(где  $B$  — вращательная константа), причем для каждого из них волновая функция может быть записана в виде произведения функции  $|\Gamma_\nu\rangle$  по (4) на вращательную функцию сферического волчка  $\varphi_{JKM}$ :

$$|\Gamma_\nu JKM\rangle = |\Gamma_\nu\rangle \varphi_{JKM} \quad (K, M = 0, \pm 1, \dots, \pm J, \Gamma = A_1, T_2). \quad (60)$$

Зная волновые функции, можно определить вероятности переходов и вычислить интенсивность вынужденного дипольного перехода  $\Gamma J \rightarrow \Gamma' J'$ , приходящегося на единицу плотности излучения, вызывающего переход<sup>63</sup>:

$$\alpha_{\Gamma J \rightarrow \Gamma' J'} = \frac{8\pi^3 p_0^2}{9\hbar^2 c^2} \frac{N}{Z} (E_{\Gamma' J'} - E_{\Gamma J}) \left[ \exp\left(-\frac{E_{\Gamma J}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_{\Gamma' J'}}{kT}\right) \right] C_{JJ'} g_{\Gamma J}^I, \quad (61)$$

где  $Z$  — статистическая сумма:

$$Z = \sum_J (2J+1)^2 \left[ 3g_{T_2J}^I + g_{A_1J}^I \exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right) \right] \exp\left[-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}\right],$$

$$C_{JJ'} = \begin{cases} (2J+1)(2J+3), & J' = J+1, \\ (2J+1)^2, & J' = J, \\ (2J+1)(2J-1), & J' = J-1. \end{cases} \quad (62)$$

В этих формулах  $p_0$  — абсолютное значение дипольного момента системы в минимуме,  $N$  — число поглощающих центров в единице объема, а  $g_{IJ}^I$  — статистический вес, зависящий от спина ядра  $I$ .

Из соотношения (61) видно, что переходы с  $J' = J+1$  ( $R$ -переходы) возможны трех типов:  $T_2J \rightarrow T_2(J+1)$  ( $R$ ),  $A_1J \rightarrow T_2(J+1)$  ( $R'$ ) и  $T_2J \rightarrow A_1(J+1)$  ( $R''$ ), в то время как  $Q$ -переходы ( $J' = J$ ) и  $P$ -переходы ( $J' = J-1$ ) разрешены только как  $T_2J \rightarrow A_1J$  ( $Q$ ) и  $T_2J \rightarrow A_1(J-1)$  ( $P$ ). Анализ условий появления этих серий линий, их частот и интенсивностей в зависимости от соотношения констант  $\delta$ ,  $B$  и температуры приведен в работе <sup>63</sup>. В частности, при  $\delta > B$  и достаточно больших  $\delta$  могут появиться все серии (заметим, что в обычных чисто вращательных спектрах систем с собственным дипольным моментом проявляется только одна  $R$ -серия, а во вращательной структуре колебательной полосы — три ветви  $R$ ,  $P$  и  $Q$ ). Интенсивность этого нового спектра в соответствии с (61) пропорциональна  $p_0^2$  и, следовательно, слабее обычного вращательного спектра в  $(p_0/p_m)^2$  раз, где  $p_m$  — дипольный момент твердодипольной молекулы. Хотя численные оценки в настоящее время затруднительны, можно полагать, что в системах с сильной дипольной неустойчивостью  $p_0 \sim 0,1$  в дебаевских единицах, что дает оценку  $(p_0/p_m)^2 \sim 10^{-2}$ . Такое поглощение (и даже на много порядков более слабое) вполне наблюдаемо (в настоящее время рассматривается возможность наблюдения вращательного спектра симметричной молекулы, обязанного кориолисову взаимодействию, который в  $10^{10}$  раз слабее обычного <sup>64</sup>).

Вполне естественно ожидать, что высокосимметричные системы с дипольной неустойчивостью будут себя вести необычно в электрическом поле <sup>40, 65</sup>. Как известно, твердодипольные молекулы отличаются от высокосимметричных (не обладающих собственным дипольным моментом) температурной зависимостью поляризуемости типа  $\alpha = p_m^2/3kT$  (симметричные молекулы обладают лишь индуцируемой поляризуемостью с  $\alpha = \text{const}$ ). Для определения поляризуемости дипольно-неустойчивых систем необходимо вычислить их средний дипольный момент в электрическом поле  $E$ . В случае системы типа симметрического волчка в двукратных минимумах и туннельным расщеплением  $2\delta$  энергии вибронных уровней

$$E_{ГJKM} = \pm \delta + E_{JK} = \pm \delta + BJ(J+1) + (A-B)K^2,$$

где  $A$  и  $B$  — вращательные константы, а средний дипольный момент (при условии  $p_0E \ll \delta - B$ ) дается выражением <sup>65</sup>

$$\bar{p} = \frac{p_0^2 E}{3Z} \sum_{J, K} \left\{ \frac{[(J+1)^2 - K^2] [\delta \operatorname{th}(\delta/kT) - B(J+1)]}{(J+1) [\delta^2 - B^2(J+1)^2]} + \frac{(J^2 - K^2) [\delta \operatorname{th}(\delta/kT) + BJ]}{J(\delta^2 - B^2J^2)} + \frac{(2J+1)K^2}{J(J+1)} \frac{\operatorname{th}(\delta/kT)}{\delta} \right\} \exp\left(-\frac{E_{JK}}{kT}\right), \quad (63)$$

$$Z = \sum_{J, K} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_{JK}}{kT}\right).$$

Если подобно ланжевеновской теории учитывать вращение молекул под влиянием электрического поля классически, то можно получить для этого случая значительно более простую формулу

$$\bar{p} = \frac{p_0^2 E}{3\delta} \operatorname{th} \frac{\delta}{kT}. \quad (64)$$

Численные расчеты по формуле (63) и их сравнение с выражением (64) показали, что в рассматриваемом случае пренебрежение квантованием

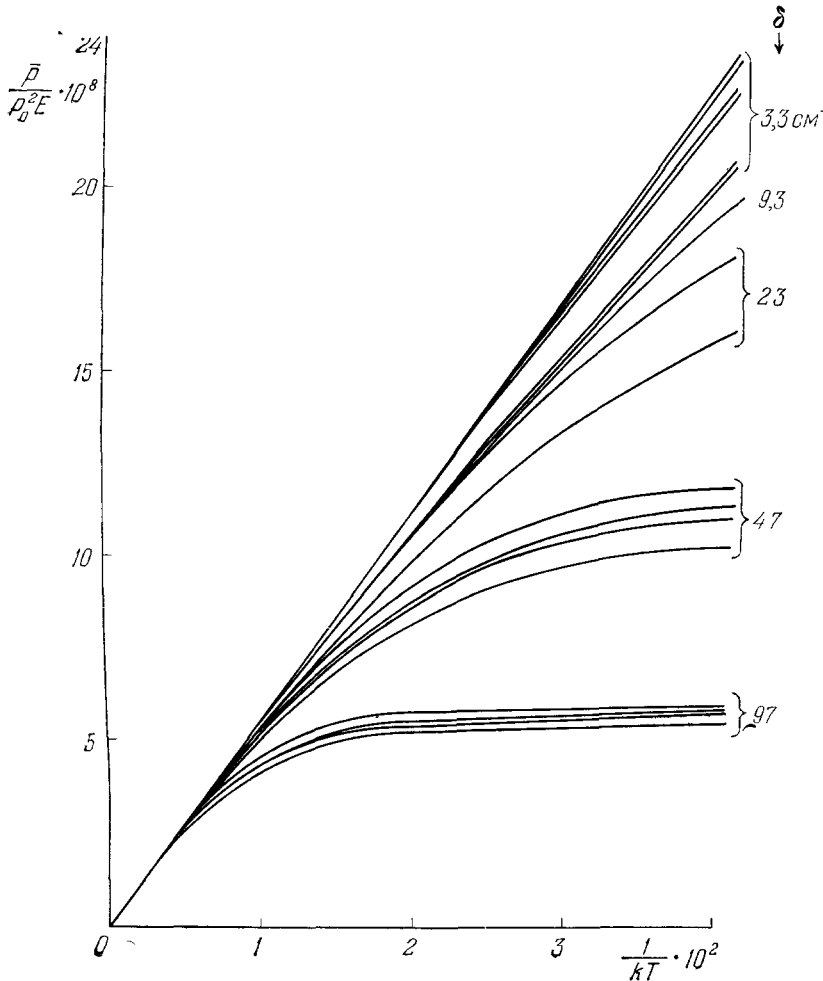


Рис. 13. Температурная зависимость среднего дипольного момента системы с двумя минимумами для различных значений параметров инверсионного расщепления  $\delta$  (указаны справа в  $\text{см}^{-1}$ ) и вращательной постоянной  $B$  ( $0 \leq B \leq 10 \text{ см}^{-1}$ ).  
 Подробности см в работе <sup>65</sup>.

вращения вполне допустимо. Аналогичные расчеты для случая четырех минимумов адиабатического потенциала приводят к выражению

$$\bar{p} = \frac{p_0^2 E}{3kT} \frac{\exp(-\delta/kT) + (kT/\delta) \operatorname{sh}(\delta/kT)}{\exp(-\delta/kT) + \operatorname{ch}(\delta/kT)}. \quad (65)$$

Температурные зависимости поляризуемости по формулам (63) — (65) приведены на рис. 13. Мы видим, что на кривой имеются две предельные

области: 1) больших  $T$ , где зависимость от  $T^{-1}$  — линейная и совпадает с температурной зависимостью поляризуемости твердодипольных молекул, и 2) малых  $T$ , где поляризуемость перестает зависеть от  $T$ , т. е. ведет себя как в случае высокосимметричных молекул, не обладающих собственным дипольным моментом. Положение переходной области на границе между этими предельными областями зависит от величины туннельного расщепления  $\delta$ : чем меньше  $\delta$ , тем дальше в область низких температур (больших  $T^{-1}$ ) отодвигается область высокосимметричного поведения.

Таким образом, одни и те же молекулы могут вести себя в электрическом поле и как твердодипольные, и как высокосимметричные в зависимости от области температур измерения. Тем самым снимается принципиальное различие между двумя типами молекул по их поляризуемости: они получаются лишь как предельные случаи молекул с малыми и большими  $\delta$  соответственно.

### 9. КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

Рассмотрим кристалл, содержащий большое число ян-теллеровских центров. При наличии сильного взаимодействия между центрами искажения и туннелирования на каждом из них не независимы, и с понижением температуры должен произойти структурный фазовый переход в состояние, в котором ян-теллеровские искажения упорядочены и туннелирование на каждом центре подавлено (кооперативный эффект Яна — Теллера).

Первые работы по кооперативному эффекту Яна — Теллера, относящиеся к концу 50-х годов <sup>66-68</sup>, были выполнены в полуклассическом приближении, в котором движение ядер вдоль поверхностей адиабатического потенциала рассматривалось классически (без учета туннелирования), а взаимодействия центров — в приближении молекулярного поля. Более подробные расчеты, как и общее быстрое развитие исследований в этой области, относятся лишь к последним годам.

а) Спонтанная поляризация и сегнетоэлектрические фазовые переходы. В 1965 г. одним из нас было обращено внимание на тот факт, что упорядочение дипольно-неустойчивых центров в кристалле приводит к его спонтанной поляризации, а соответствующий фазовый переход носит сегнетоэлектрический характер <sup>39</sup>. Впоследствии эта идея получила дальнейшее развитие и дополнение <sup>69-71</sup> (сходные идеи были предложены также в <sup>72, 73</sup> и развивались в <sup>74</sup>). Для кристаллических решеток со структурой перовскита (типа  $\text{BaTiO}_3$ ) и каменной соли (типа  $\text{GeTe}$ ) были рассчитаны энергии состояний электронов валентной зоны с учетом их перемешивания с состояниями зоны проводимости под влиянием ядерных смещений дипольного типа (предельных оптических колебаний), приводящих к спонтанной поляризации <sup>70</sup>, или антиполяризации <sup>75</sup> (случай псевдовыврождения с учетом дисперсии). Это позволило определить адиабатический потенциал решетки в пространстве соответствующих ядерных смещений и получить (аналогичный (49)) критерий неустойчивости решетки по отношению к этим смещениям, т. е. критерий возможности соответствующего упорядочения в кристалле. Оценки температур фазовых переходов в такой системе в полуклассическом приближении <sup>71</sup> (в предположении о классическом движении кристалла по поверхности адиабатического потенциала и учете остальных колебаний кристалла как статистического резервуара) позволили получить хорошее количественное согласие с опытными данными для  $\text{BaTiO}_3$ .

При развитии такой «микротeorии» сегнетосвойств кристаллов (многие численные результаты получены посредством ЭВМ) был выявлен ряд интересных эффектов и закономерностей. Так, например, оказалось, что в адиабатическом потенциале кристалла  $\text{BaTiO}_3$  в точках минимумов поверхности атомы титана смещены по направлениям тригональных осей, что соответствует низкотемпературной ромбоэдрической фазе наблюдаемого сегнетоэлектричества. Остальные особенности поверхности — седлообразные точки и максимум — соответствуют ядерным конфигурациям следующих орторомбической, тетрагональной и параэлектрической фаз. Из этого был сделан вывод о том, что только низкотемпературная ромбоэдрическая фаза является полностью упорядоченной, остальные фазы получаются благодаря тому, что по мере роста температуры система сначала преодолевает (температурными флуктуациями или туннелированием) барьер вдоль наиболее низкой седлообразной точки (при этом наблюдаемые смещения — средние между двумя соседними минимумами), затем при более высокой температуре — следующую седлообразную точку и т. д. Экспериментальные данные по диффузному рассеянию рентгеновских лучей <sup>76</sup> подтверждают факт неполной упорядоченности высокотемпературных сегнето- и пара-фаз и выявляют характер разупорядочения системы при переходе из одной фазы в другую (см. также <sup>77</sup>).

Другой большой класс сегнетоэлектриков может быть выделен по признаку содержания в них тетраэдрических структурных единиц. В п. г) гл. 8 было отмечено, что тетраэдрическая система может оказаться дипольно-неустойчивой благодаря электронному вырождению ( $T$ -терм) или псевдовырождению (см. также <sup>78</sup>), и, следовательно, такие тетраэдры могут оказаться источником фазовых переходов в кристаллах. Проиллюстрируем сказанное на примере хорошо изученного кристалла  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  <sup>79, 80</sup>. Происхождение спонтанной поляризации в этом кристалле не может быть объяснено только упорядочением в системе водородных связей, так как направление такого упорядочения почти перпендикулярно наблюдаемому направлению спонтанной поляризации. В то же время из изотопического эффекта следует, что роль водорода весьма существенна в фазовом переходе. Чтобы примирить эти два факта, обычно предполагают определенный вид взаимодействия между водородом и другими элементами кристалла <sup>81</sup>. С учетом неустойчивости групп  $\text{PO}_4$ , при которой они обладают четырьмя минимумами адиабатического потенциала, картина спонтанной поляризации и фазовых переходов существенно меняется. Гамильтониан системы можно записать в виде <sup>82</sup>

$$\hat{\mathcal{H}} = -\zeta \sum_{m\mu} a_{m\mu}^+ a_{m\mu} + \Omega \sum_m \sum_{\mu\mu'} a_{m\mu}^+ a_{m\mu'} + \omega \sum_{\mu\mu'} b_{\mu\mu'}^+ b_{\mu\mu'} - E \sum_{m\mu} p_{m\mu} a_{m\mu}^+ a_{m\mu} - \sum_{ml} \sum_{\mu\mu'} V_{\mu\mu'}(m, l) a_{m\mu}^+ a_{m\mu} b_{l\mu}^+ b_{l\mu}, \quad (66)$$

где  $\zeta$  — химический потенциал,  $\Omega$  и  $\omega$  — частоты туннелирований для  $\text{PO}_4$ -группы и для водородной связи соответственно,  $E$  — напряженность внешнего поля вдоль направления поляризации,  $p_\mu$  — дипольный момент  $\text{PO}_4$ -группы в  $\mu$ -м минимуме адиабатического потенциала. Записав уравнение движения для функции Грина и используя расщепление, эквивалентное приближению молекулярного поля, можно получить систему трансцендентных уравнений относительно чисел заполнения минимумов групп  $\text{PO}_4$  и водородных связей, позволяющую определить температурную зависимость заселенностей и установить наличие в системе фазового перехода. Температура фазового перехода зависит от частоты туннелирования как для водородных связей, так и для групп  $\text{PO}_4$ . Поэтому можно ожидать появления двух типов изотопических эффектов в KDP — при замещении

водорода и при замещениях в группах  $PO_4$ . Первый из них широко известен — дейтерирование повышает  $T_K$  в 1,7 раз<sup>79, 80</sup>. Второй тип изотопического эффекта, по-видимому, обнаружен недавно в работе<sup>83</sup>, где показано, что замещение в KDP  $O^{16}$  на  $O^{18}$  меняет температуру Кюри на несколько градусов.

б) Структурные фазовые переходы. Как уже отмечалось, в системах с центром инверсии ян-теллеровские искажения центров не являются дипольными и не приводят к спонтанно-поляризованным состояниям. Поэтому в большинстве случаев кооперативный эффект Яна — Теллера (или псевдоэффект Яна — Теллера) приводит к структурным фазовым переходам несегнетоэлектрического типа (см., однако,<sup>84</sup>). Важным и относительно новым классом таких систем являются сегнетоэластики<sup>85, 86</sup>, для которых параметром порядка служит деформация и которые ведут себя по отношению к внешнему давлению аналогично сегнетоэлектрикам во внешнем электрическом поле (в частности, они могут «переполяризоваться», т. е. переориентировать деформацию под влиянием давления). Исследуемый ниже пример модельного кристалла с ян-теллеровскими центрами иллюстрирует происхождение структурного фазового перехода в общем случае.

Рассмотрим ионный кристалл, локальная симметрия катионных узлов которого  $D_{4h}$ , а их основное электронное состояние двукратно вырождено. В эффекте Яна — Теллера для  $E$ -герма в этом случае активны колебания  $b_{1g}$  и  $b_{2g}$  типа ( $[E^2] = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g}$ ). Так как валентным колебаниям  $b_{1g}$  соответствует изменение длин связи с катионом, а деформационным колебаниям  $b_{2g}$  отвечает изменение углов, взаимодействие с первыми, как правило, преобладает. Запишем это взаимодействие в виде  $\sum_m A \sigma_z^m Q_m(b_{1g})$  где  $m$  нумерует узлы,  $A$  — константа вибронной связи,  $\sigma_z$  — матрицы Паули на электронном базисе, диагонализующем вибронное взаимодействие с  $b_{1g}$  колебаниями. Переходя обычным образом<sup>87</sup> к фоновым операторам  $Q_m = \sum_{\kappa} a_{m\kappa} (b_{\kappa}^+ + b_{\kappa})$ , можно получить для гамильтониана электрон-фононной системы кристалла следующее выражение:

$$H = \epsilon_0 \sum_m n_m + \sum_{m\kappa} A_{m\kappa} \sigma_z^m (b_{\kappa}^+ + b_{\kappa}) + \sum_{i\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left( b_{\kappa}^+ b_{\kappa} + \frac{1}{2} \right), \quad (67)$$

где  $n_m$  — оператор числа электронов на узле  $m$ . Далее унитарным сдвиговым преобразованием можно исключить линейные по фоновым операторам члены гамильтониана (67). Преобразованный гамильтониан  $\mathcal{H} = e^{iR} H e^{-iR}$ , где

$$R = \sum_m f_m \sigma_z^m, \quad f_m = i \sum_{\kappa} A_{m\kappa} (b_{\kappa}^+ - b_{\kappa}) (\hbar \omega_{\kappa})^{-1}, \quad (68)$$

принимает вид<sup>88</sup>

$$\mathcal{H} = \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left( b_{\kappa}^+ b_{\kappa} + \frac{1}{2} \right) + (\epsilon_0 - \Delta) \sum_m n_m - \sum'_{m\kappa} A_{m\kappa} A_{n\kappa} (\hbar \omega_{\kappa})^{-1} \sigma_z^m \sigma_z^n, \quad (69)$$

где  $\Delta = \sum_{\kappa} A_{m\kappa}^2 (\hbar \omega_{\kappa})^{-1}$  есть ян-теллеровская энергия стабилизации на каждом узле. Последний член в (69) описывает обязанное искажениям взаимодействие электронных состояний различных узлов. В рассматриваемом случае это взаимодействие приводит, как видно из (69), к гамильтониану Изинга.



При исследовании структурных переходов, сопровождающихся деформацией кристалла, необходимо включить в гамильтониан (67) энергию деформации и взаимодействие электронов с деформацией<sup>68</sup>. Если выполняется условие

$$A \equiv g_0^2 - \sum_{m\kappa} \frac{A_{m\kappa} A_{n\kappa}}{\hbar \omega_\kappa} > 0,$$

где  $g_0$  — константа связи электронов с деформацией, то при температурах ниже температуры фазового перехода  $kT_{кр} = A$  возникает деформация кристалла  $u = g_0 \sqrt{\Omega/cN} \bar{\sigma}_z$ , обязанная кооперативному эффекту Яна — Теллера. Здесь  $\Omega$  — объем кристалла,  $N$  — число элементарных ячеек,  $c$  — упругий модуль кристалла,  $\bar{\sigma}_z$  — среднее значение оператора  $\sigma_z$ . Спонтанные искажения кристалла при  $T < T_{кр}$  можно представить себе как результат размягчения кристалла по отношению к соответствующим деформациям. Действительно, для модуля упругости можно получить выражение

$$c = c_0 \frac{1 - (A/kT) \operatorname{sech}^2(A\bar{\sigma}_z/kT)}{1 - [(A - g_0^2)/kT] \operatorname{sech}^2(A\bar{\sigma}_z/kT)}, \quad (70)$$

из которого следует, что при  $T \rightarrow T_{кр}$   $c \rightarrow 0$ .

Интересны особенности кооперативного эффекта Яна — Теллера в таком кристалле во внешнем магнитном поле<sup>68</sup>. Дело в том, что в низкосимметричной фазе компоненты расщепленного основного дублета не обладают собственным магнитным моментом. Наоборот, формируемые магнитным полем состояния, обладающие собственным магнитным моментом, реализуются лишь в неискаженном кристалле. Отсюда следует, что магнитное упорядочение противодействует структурному и наоборот, что приводит к характерной связи магнитных и структурных свойств. В приближении молекулярного поля для  $\bar{\sigma}_z$ , определяющей относительную ян-теллеровскую деформацию кристалла, получаем трансцендентное уравнение

$$\frac{E}{A} = \operatorname{th} \frac{E}{kT}, \quad E = \sqrt{A^2 \bar{\sigma}_z^2 + g^2 \mu^2 \gamma^2 H^2}, \quad (71)$$

где  $g$  — фактор спектроскопического расщепления основного дублета,  $\mu$  — магнетон Бора,  $\gamma = \langle \cos 2f \rangle$  — среднестатистический фактор вибронной редукции орбитального момента. При заданной температуре  $E$  не зависит от  $H$ , если  $\bar{\sigma}_z \neq 0$ . По мере увеличения  $H$   $\bar{\sigma}_z$  уменьшается таким образом, что  $E$  сохраняет постоянное значение. Как следует из (71), кристалл находится в низкосимметричной структурно-упорядоченной фазе при  $T < T_{кр}$ , где температура структурного фазового перехода дается формулой

$$kT_{кр} = \frac{1}{2} g\mu\gamma H \operatorname{arc th}^{-1} \left( \frac{g\mu\gamma H}{A} \right).$$

Видно, что наложение магнитного поля вызывает понижение  $T_{кр}$ , и при полях  $H > H_0 = A (g\mu\gamma)^{-1}$  структурный фазовый переход отсутствует; другими словами, такие магнитные поля стабилизируют неискаженную конфигурацию решетки. Магнитный момент узла дается выражением  $\bar{\mu} = g^2 \mu^2 \gamma^2 H E^{-1} \operatorname{th} (E/kT)$ , откуда следует, что при  $H < H_0$  магнитный момент пропорционален полю:  $\bar{\mu} = g^2 \gamma^2 \mu^2 H A^{-1}$ , а при  $H > H_0$  в неискаженном кристалле  $\bar{\mu} = g\mu \operatorname{th} (g\mu H/kT)$ . Это поведение магнитного момента как функции приложенного поля при различных температурах

изображено на рис. 14. На рис. 15 изображена температурная зависимость магнитной восприимчивости.

Ян-теллеровская природа структурных фазовых переходов установлена со всей очевидностью для широкого класса кристаллов. Собран большой экспериментальный и теоретический материал<sup>89-93</sup>, свидетельствующий о ян-теллеровском происхождении структурных фазовых переходов в ортованадатах редких земель типа  $\text{MeVO}_4$ , где Me — редкоземельный элемент, ион которого  $\text{Me}^{3+}$  обладает электронным вырождением.

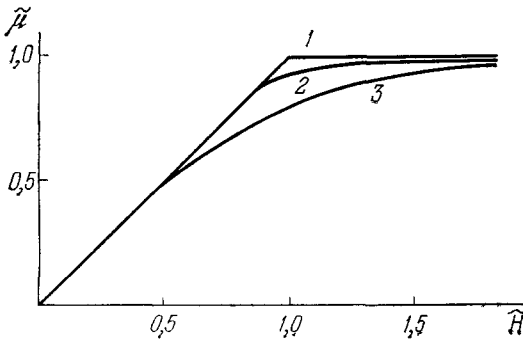


Рис. 14. Зависимость магнитного момента ян-теллеровского узла  $\tilde{\mu} = \bar{\mu} (g\mu)^{-1}$  от напряженности магнитного поля  $\tilde{H} = H (g\mu A^{-1})$  в кристалле с кооперативным эффектом Яна — Теллера. Для кривых 1—3 приведенная температура  $\tau = 2kTA^{-1}$  равна соответственно 0,25, 0,62 и 0,94.

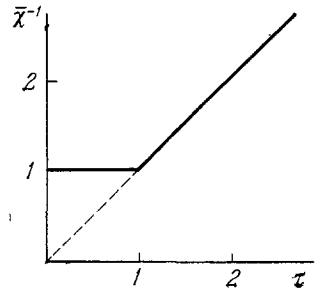


Рис. 15. Зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\bar{\chi}^{-1} = \chi^{-1} (A^{-1}g^2\mu^2)^{-1}$  от температуры  $\tau = 2kTA^{-1}$  в кристалле с кооперативным эффектом Яна — Теллера.

Эти фазовые переходы происходят при очень низких температурах  $T_{\text{кр}} \sim 10^\circ\text{K}$  (в отличие от, например, шпинелей, для которых  $T_{\text{кр}} \sim 10^2\text{K}$ ), и поэтому для них трудно получить во внешнем магнитном поле расщепления порядка  $kT_{\text{кр}}$ , и, следовательно, можно наблюдать отмеченное выше взаимное подавление структурного и магнитного упорядочений. Результаты измерения зависимости магнитного момента от внешнего поля и восприимчивости  $\chi$  от температуры согласуются с изображенными на рис. 14, 15.

#### 10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В небольшом обзоре освещены лишь основные аспекты теории туннельных эффектов — одного из основных проявлений электронно-колебательных (вибронных) взаимодействий в многоатомных системах с электронным вырождением и псевдовырождением. Как отмечалось в ходе изложения, некоторые вопросы теории вибронных взаимодействий ждут своего решения. Прежде всего до сих пор не решена проблема динамической вибронной связи с многими ян-теллеровскими модами. Такая связь возникает в более сложных многоатомных системах, в частности для примесного центра (или любого другого локального образования) в кристалле, когда невозможно выделить одну доминирующую моду или когда вибронную связь невозможно упростить, как в  $T - e$ -задаче. Известные попытки решения этой задачи (см. <sup>15</sup>) фактически сводят ее к одномодовой. В то же время ряд наблюдаемых свойств вырожденных систем связан именно с наличием многих активных ян-теллеровских мод. Особенно сильно это обстоятельство влияет на температурные зависимости.

Нерешенной полностью остается задача кооперативного эффекта Яна — Теллера в случае промежуточной динамической вибронной связи.

В этом случае не удается осуществить разделение электронного и ядерного движений, которое бы позволило непосредственно исследовать фазовые переходы. Мало внимания до сих пор уделялось также важной задаче численного расчета констант электронно-колебательной вибронной связи, которые определяют актуальность учета вибронного взаимодействия в конкретных многоатомных системах. Эта задача является составной частью проблемы расчета многоэлектронных многоатомных систем. С учетом достигнутого за последнее время в этой области прогресса такие расчеты становятся сейчас актуальными.

Мы надеемся, что данный обзор поможет читателю легче ориентироваться в этой интересной проблеме и будет стимулировать дальнейшие исследования в этой области

Институт химии АН Молд.ССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. **161**, 220 (1937) (см. перевод в книге Р. Нокса и А. Голда «Симметрия в твердом теле», М., «Наука», 1970, стр. 209).
2. E. Teller, A Historical Note, in: R. Englman, The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals, London—New York—Sydney—Toronto, Wiley-Intersci., 1972.
3. E. Ruch, A. Schonhoser, Theor. Chim. Acta **3**, 291 (1965); E. I. Blouin, J. Math. Phys. **12**, 1890 (1971).
4. R. Renner, Zs. Phys. **92**, 172 (1934).
5. И. Б. Берсукер, ТЭХ **2**, 518 (1966).
6. И. Б. Берсукер, Структура и свойства координационных соединений. Введение в теорию, Л., «Химия», 1971.
7. И. Б. Берсукер, Опт. и спектр. **11**, 319 (1961); в кн. Всесоюзное совещание по химии кобальта и никеля. Тезисы докладов, Кишинев, 1960, стр. 22.
8. И. Б. Берсукер, ЖЭТФ **43**, 1315 (1962).
9. И. Б. Берсукер, Докт. диссертация (ЛГУ, 1964).
10. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. **7**, 72 (1939).
11. U. Örik, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. **A238**, 425 (1957).
12. A. D. Liehr, C. J. Ballhausen, Ann. Phys. (N.Y.) **3**, 304 (1958); И. Б. Берсукер, ДАН СССР **132**, 587 (1960); A. D. Liehr J. Phys. Chem. **67**, 389, 471 (1963).
13. а) S. Sasaki, G. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan **35**, 172 (1973); б) S. Tomonaga, Prog. Theor. Phys. **2** (6), 63 (1947).
14. а) Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, Теория магнитно-упорядоченных кристаллов с примесями, М., «Наука», 1970; б) Л. В. Келдыш, Ю. В. Копцаев, ФТТ **6**, 2791 (1964); Ю. В. Копцаев, ФТТ **8**, 2633 (1966).
15. R. Englman, The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals, London—New York—Sydney—Toronto, Wiley-Intersci., 1972.
16. H. C. Longuet-Higgins, Adv. Spectr. **2**, 242 (1961) (см. перевод: УФН **83**, 137 (1964)).
17. S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, Multiplets of Transition-metal Ions in Crystals, N.Y.—L., Academic Press, 1970.
18. И. Б. Берсукер, в кн. Физика примесных центров в кристаллах, Таллин, Изд. АН Эст.ССР, 1972, стр. 479.
19. M. C. M. O'Brien, J. Phys. C4, 2524 (1971).
20. И. Б. Берсукер, В. З. Полингер, ЖЭТФ **66**, 2078 (1974); I. B. Bersuker, V. Z. Polinger, Phys. Lett. **A44**, 495 (1973).
21. P. С. Дагис, И. Б. Левинсон, в кн. Оптика и спектроскопия. III. Молекулярная спектроскопия, М., «Наука», 1967, стр. 3.
22. H. C. Longuet-Higgins, U. Örik, M. H. L. Pryce, R. A. Sack, Proc. Roy. Soc. **A244**, 1 (1958).
23. M. Caner, R. Englman, J. Chem. Phys. **44**, 4054 (1966).
24. Б. П. Мартиненас, P. С. Дагис, ТЭХ **5**, 123 (1969).
25. M. D. Sturge, Sol. State Phys. **20**, 91 (1968).
26. M. C. M. O'Brien, Proc. Roy. Soc. **A281**, 323 (1964).
27. J. R. Fletcher, Sol. State Comm. **11**, 601 (1972).
28. M. C. M. O'Brien, Phys. Rev. **187**, 407 (1969).
29. R. Romestain, Y. Merle D'Aubigne, *ibid.* **B4**, 4611 (1971).

30. I. B. Bersuker, V. Z. Polinger, Phys. Stat. Sol. B60, 85 (1973).
31. W. Moffitt, A. D. Liehr, Phys. Rev. 106, 1195 (1956); W. Moffitt, W. Thorson, *ibid.* 108, 1251 (1957).
32. M. S. Child, J. Mol. Spectr. 10, 357 (1963).
33. И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, ФТТ 5, 2432 (1963).
34. F. S. Ham, Phys. Rev. A138, 1727 (1956); 166, 307 (1968).
35. F. S. Ham, in: Electron Paramagnetic Resonance, Ed. S. Geschwind, N.Y., Plenum Press, 1972, p. 1.
36. E. P. Wigner, Quantum Theory of Angular Momentum, N.Y.—L., Academic Press, 1965, p. 87.
37. Б. С. Цукерблат, Б. Г. Вехтер, ФТТ 9, 2544 (1972).
38. B. G. Vekhter, Phys. Lett. A45, 133 (1973).
39. I. B. Bersuker, *ibid.* 20, 589 (1966).
40. I. B. Bersuker, in: XXII IUPAC Congress. Abstracts, Sydney, 1969, p. 16; ТЭХ 5, 293 (1969).
41. M. C. M. O'Brien, J. Phys. C5, 2045 (1972).
42. И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, Изв. АН МССР, № 11, 3 (1965).
43. И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, в кн. Материалы XV совещания по спектроскопии, т. 3, Минск, АН БССР, 1965, стр. 520.
44. Б. Г. Вехтер, Изв. АН МССР, сер. хим. и биол., № 6, 81 (1968).
45. E. M. Georgy, R. C. Le Craw, M. D. Sturge, J. Appl. Phys. 37, 1303 (1966).
46. И. Б. Берсукер, ЖЭТФ 44, 1577 (1963).
47. M. D. Sturge, J. T. Krause, E. M. Georgy, R. C. Le Craw, F. R. Merritt, Phys. Rev. 155, 218 (1967).
48. А. А. Каплянский, А. К. Пржевуский, Опт. и спектр. 19, 597 (1965); 20, 1045 (1966).
49. L. L. Chase, Phys. Rev. Lett. 23, 275 (1969); Phys. Rev. B2, 2308 (1970).
50. И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, в кн. Спектроскопия кристаллов, М., «Наука», 1969, стр. 102.
51. M. D. Sturge, Phys. Rev. 140, A880 (1965).
52. A. Abragam, B.leaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford, Clarendon Press, 1970 (см. перевод: А. Абрагам, Б. Блинн, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, М., «Мир», 1973); С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, ЭПР соединений элементов промежуточных групп, М., «Наука», 1972.
53. И. Б. Берсукер, ЖЭТФ 44, 1239 (1963).
54. R. E. Coffman, Phys. Lett. 19, 475 (1965); 21, 381 (1967); J. Chem. Phys. 48, 609 (1968).
55. B.leaney at al., Proc. Phys. Soc. A63, 408 (1950); A65, 667 (1952); Proc. Roy. Soc. A228, 157 (1955); A. Abragam, M. H. Puges, Proc. Phys. Soc. A63, 409 (1950).
56. И. Б. Берсукер, С. С. Будников, Б. Г. Вехтер, Б. И. Чинчик, ФТТ 6, 2583 (1964).
57. И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, ФТТ 7, 1231 (1965).
58. F. L. V. Williams, D. C. Kipurka, D. P. Green, Phys. Rev. 179, 241, 255 (1969).
59. K. P. Lee, D. Walsh, Can. J. Phys. 49, 1620 (1971).
60. И. Б. Берсукер, И. Я. Огурцов, ФТТ 10, 3651 (1969).
61. И. Б. Берсукер, И. Я. Огурцов, Э. И. Полинковский, Изв. АН МССР, сер. хим. и биол., № 4, 72 (1969).
62. I. B. Bersuker, S. A. Vorshch, I. Ya. Ogurtsov, Phys. Stat. Sol. b59, 707 (1973).
63. И. Б. Берсукер, И. Я. Огурцов, Ю. В. Шапарев, Опт. и спектр. 36, 315 (1974).
64. K. Fox, Phys. Rev. Lett. 27, 233 (1971); Phys. Rev. A6, 907 (1972).
65. И. Б. Берсукер, И. Я. Огурцов, Ю. В. Шапарев, ТЭХ 9, 451 (1973).
66. G. I. Finch, A. P. V. Sinha, K. P. Sinha, Proc. Roy. Soc. A242, 28 (1957).
67. P. J. Wojtowitz, Phys. Rev. 116, 32 (1957).
68. J. Kanamori, J. Appl. Phys. 31, 14S (1960).
69. I. B. Bersuker, B. G. Vekhter, A. A. Muzalevskii, J. de Phys. 33, C2-139 (1972); И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, А. А. Музалевский, в кн. Физика и химия твердого тела, вып. 2, М., НИИТЭХИМ, 1972, стр. 4.
70. И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, ФТТ 9, 2652 (1967).
71. И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 199 (1969).
72. K. P. Sinha, A. P. Sinha, Ind. J. Pure and Appl. Phys. 2, 91, (1964).
73. R. Englman, Microscopic Theory of Ionic Dielectrics, Israel Atomic Energy Commission, Report IA-994 (1964).

74. N. Kristoffel, P. Konsin, Phys. Stat. Sol. **b21**, K39 (1967); в кн. Титанат бария, М., «Наука», 1973, стр. 11.
  75. I. В. Bersuker, В. G. Vekhter, A. A. Muzalevskii, Ferroelectrics **6**, 197 (1974).
  76. R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, C.R. Ac. Sci. **266**, 959 (1968); Sol. State Comm. **6**, 715 (1968).
  77. M. P. Fontana, M. Lambert, A. M. Quitet, J. de Phys. **33**, C2-52 (1972); A. S. Chaves, S. P. S. Porto, Sol. State Comm. **13**, 865 (1973); R. Currat, R. Comes, M. Lambert, D. Douuer, E. Wiesen-danger, in: 3rd Intern. Meeting on Ferroelectricity. Abstracts, Edinburg, 1973, p. 74.
  78. И. В. Берсукер, В. Г. Вехтер, Г. С. Данильчук, Л. С. Кре-менчугский, А. А. Музалевский, М. Л. Рафалович, ФТТ **11**, 2452 (1969).
  79. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Край-ник, Р. Е. Пасынков, М. С. Шур, Сегнетоэлектрики и антисегнето-электрики, Л., «Наука», ЛО, 1971.
  80. Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы, М., «Мир», 1965.
  81. К. Kobajashi, J. Phys. Soc. Japan. **24**, 497 (1968).
  82. I. В. Bersuker, В. G. Vekhter, A. A. Muzalevskii, Phys. Stat. Sol. **b45**, K25 (1971).
  83. E. Wiener, S. Levin, I. J. Pelah, J. Chem. Phys. **52**, 2881 (1970).
  84. В. Г. Вехтер, ФТТ **15**, 509 (1973).
  85. K. Aizu, J. Phys. Soc. Japan **7**, 387 (1969).
  86. А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, УФН **112**, 561 (1974).
  87. С. А. Альтшулер, Б. И. Кочелаев, А. М. Леушин, УФН **75**, 459 (1961).
  88. В. G. Vekhter, M. D. Kaplan, Phys. Lett. **A43**, 389 (1973).
  89. R. J. Elliot, R. T. Harley, W. Hayes, S. R. P. Smith, Proc. Roy. Soc. **A328**, 217 (1972).
  90. A. H. Cooke, S. J. Swithenby, M. R. Wills, Sol. State Comm. **10**, 265 (1972).
  91. G. A. Gehring, A. P. Malozemoff, W. Staube, R. N. Tyte, J. Phys. Chem. Sol. **33**, 1487 (1972); G. A. Gehring, K. A. Gehring, Rept. Progr. Phys. **38**, 1 (1975).
  92. P. J. Becker, M. J. Leask, R. N. Tyte, J. Phys. **C5**, 2027 (1972).
  93. J. R. Sandercock, S. B. Palmer, R. J. Elliot, W. Hayes, S. R. P. Smith, A. P. Young, *ibid.*, p. 3126.
-