

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 29. KOIDE  
FOUSIKA \* МАТЕМАТИКА. 1980, NR. 2ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 29  
ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1980, № 2<https://doi.org/10.3176/phys.math.1980.2.15>

УДК 535.338.41

В. ЛООРИТС

**РЕЗОНАНС ФЕРМИ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ:  
E—e-ПРОБЛЕМА**

V. LOORITS. FERMI RESONANTS OPTILISTES SPEKTRITES: E—e-PROBLEEM

V. LOORITS. FERMI RESONANCE IN OPTICAL SPECTRA: E—e-PROBLEM

(Представил В. Хижняков)

1. Простейшей системой, в которой проявляется эффект Яна—Теллера, является система с двукратно вырожденным электронным состоянием, взаимодействующим с двукратно вырожденным колебанием. В гармоническом и линейном по взаимодействию приближениях колебательное движение такой системы описывается гамильтонианом [1]

$$H = H_L + H_{eL}, \quad (1)$$

где

$$H_L = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + \frac{1}{2} \xi^2, \quad (2)$$

$$H_{eL} = k \xi \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix}.$$

Здесь  $\xi$  и  $\varphi$  — сферические нормальные координаты, а  $k$  — безразмерная константа электронно-колебательного взаимодействия.

Как известно, собственные состояния гамильтониана (1) можно классифицировать по собственным значениям псевдомомента

$$J = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

коммутирующего с гамильтонианом.

Общие для  $H$  и  $J$  собственные функции

$$H\psi = E\psi, \quad J\psi = j\psi \quad (4)$$

имеют вид

$$\psi = \begin{pmatrix} f(\xi) e^{i(j-1/2)\varphi} \\ g(\xi) e^{i(j+1/2)\varphi} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где  $j = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \dots$

Радиальные функции  $f(\xi)$  и  $g(\xi)$  определяются подстановкой (5) в (4):



$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{(j-1/2)^2}{\xi^2} + \xi^2 \right\} - E & k\xi \\ k\xi & \frac{1}{2} \left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{(j+1/2)^2}{\xi^2} + \xi^2 \right\} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f(\xi) \\ g(\xi) \end{pmatrix} = 0. \quad (6)$$

Если в качестве базисных функций выбрать радиальные функции кругового осциллятора, получается уравнение с трехдиагональной матрицей [1]:

$$\begin{vmatrix} j+1/2-E & \sqrt{(2j+1)D} & 0 & 0 & \dots & c_0 \\ \sqrt{(2j+1)D} & j+3/2-E & \sqrt{2D} & 0 & \dots & c_1 \\ 0 & \sqrt{2D} & j+5/2-E & \sqrt{(2j+3)D} & \dots & c_2 \\ 0 & 0 & \sqrt{(2j+3)D} & j+7/2-E & \dots & c_3 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (7)$$

Здесь  $j > 0$ ,  $D = k^2/2$ , а  $c_0, c_2, c_4, \dots$  и  $c_1, c_3, c_5, \dots$  — коэффициенты разложения соответственно  $f(\xi)$  и  $g(\xi)$  по радиальным функциям  $H_L$ .

Отметим, что уровни  $H$  двукратно вырождены (крамерсовы дублеты), так как собственная функция

$$\Psi = \begin{pmatrix} g(\xi) e^{i(-j-1/2)\varphi} \\ f(\xi) e^{i(-j+1/2)\varphi} \end{pmatrix} \quad (8)$$

ведет к тому же радиальному уравнению (6).

2. Перейдем теперь к рассмотрению электронно-колебательного перехода из невырожденного электронного состояния с колебательным гамильтонианом  $H_L$  в двукратно вырожденное с колебательным гамильтонианом  $H$ . При нулевой температуре все переходы исходят только из основного колебательного состояния ( $E = 1$ ) кругового осциллятора. В этом случае форма оптического спектра дается простым выражением

$$F(E) = \sum_{\nu} |c_{0\nu}|^2 \delta(E - E_{\nu} + 1), \quad (9)$$

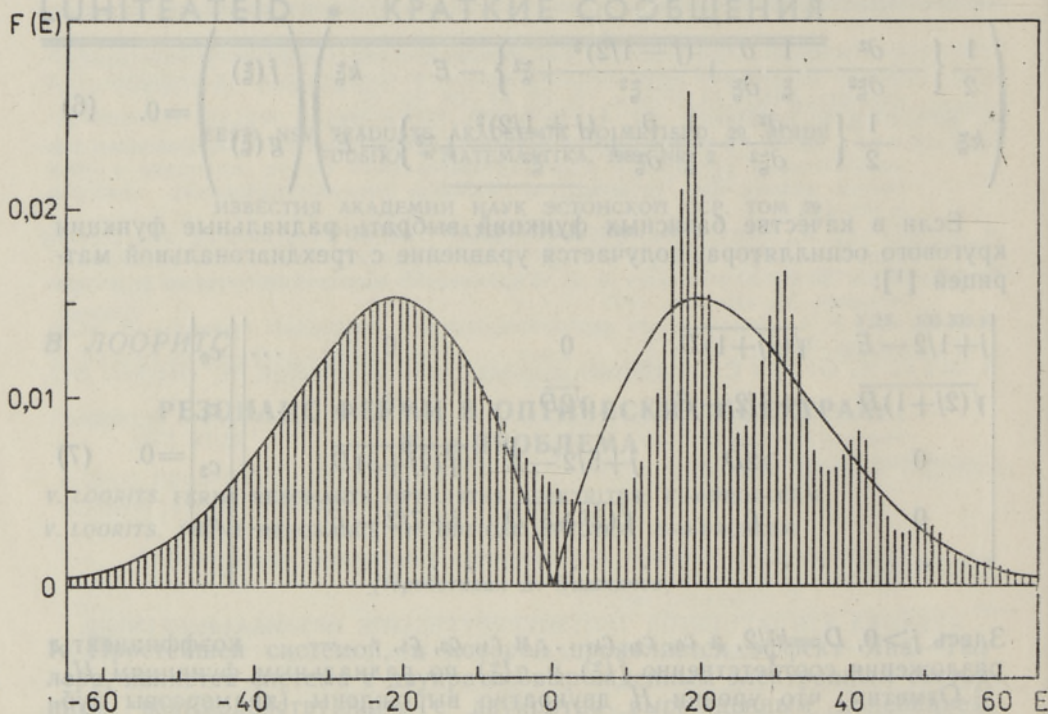
где индекс  $\nu$  нумерует все нетривиальные решения уравнения (7) при  $j = 1/2$ . Следовательно, мы можем ограничиться вычислением лишь одной компоненты  $c_0$  всех собственных векторов одной трехдиагональной матрицы.

Благодаря этому требуемые ресурсы ЭВМ остаются в разумных пределах при учете нескольких тысяч колебательных состояний  $H_L$ , что, в свою очередь, позволяет работать со значениями  $D$  до нескольких сотен.

Отметим, что расчеты спектров при таких больших значениях  $D$  ранее не проводились. Однако такие расчеты представляют интерес для исследования перехода к полуклассическому пределу. Последнее, как известно, дается выражением

$$F^0(E) = \frac{|E|}{2D} e^{-E^2/2D}. \quad (10)$$





Квантовый (линейчатый) и полуклассический (сплошной) оптические спектры при  $T = 0$  и  $D = 400$ .

Численные расчеты были проведены на ЭВМ М4030 с использованием QL-метода со сдвигом (легкая модификация алгоритма  $tq\ l2$  [2]). При этом количество элементарных вращений оказалось чуть меньше  $N^2$ , где  $N$  — порядок матрицы, а время выполнения одного вращения около 2 мсек. В итоге за час удалось вычислить спектр с учетом тысячи колебательных состояний  $H_L$ . Требуемая для массивов память благодаря трехдиагональности и нулевой температуре пропорциональна  $N$ .

Вычисленный при  $D = 400$  спектр показан на рисунке. Для сравнения там же приведен и полуклассический результат. Как известно, огибающая линейчатого спектра синглет-синглетного перехода уже при  $D = 5$  близка к полуклассической форме (кривая Гаусса). В данной модели, несмотря на гораздо большее значение  $D$ , вычисленный спектр явно отличается от полуклассического наличием четких колебаний интенсивностей линий в области  $E > 0$ .

3. Природа отмеченных колебаний может быть понята на языке адиабатических потенциалов, если принять в учет перепутывание колебательных состояний близких энергий, принадлежащих к разным электронным состояниям, т. е. резонанс Ферми. Покажем это.

Подстановкой

$$\begin{pmatrix} f(\xi) \\ g(\xi) \end{pmatrix} = \xi^{-1/2} \begin{pmatrix} F(\xi) \\ G(\xi) \end{pmatrix} \quad (11)$$

уравнение (6) приводится к уравнению одномерного движения

$$(T+U-E) \begin{pmatrix} F(\xi) \\ G(\xi) \end{pmatrix} = 0 \quad (12)$$

с операторами кинетической и потенциальной энергии:

$$T = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2}, \quad (13)$$

$$U = \frac{1}{2} \xi^2 + \frac{j^2}{2\xi^2} + \begin{pmatrix} -\frac{j}{2\xi^2} & k\xi \\ k\xi & \frac{j}{2\xi^2} \end{pmatrix}.$$

Перейдем в адиабатическое представление, диагонализующее  $U$ :

$$\bar{U} = OUO^T = \frac{1}{2} \xi^2 + \frac{j^2}{2\xi^2} + \sqrt{\left(\frac{j}{2\xi}\right)^2 + (k\xi)^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Здесь

$$O = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad (15)$$

и

$$\alpha = -1/2 \operatorname{Arctan} 2k\xi^3/j. \quad (16)$$

Оператор кинетической энергии преобразуется к виду

$$\bar{T} = OTO^T = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{d\xi}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{d}{d\xi} \frac{d\alpha}{d\xi} + \frac{d\alpha}{d\xi} \frac{d}{d\xi}\right) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Таким образом, в адиабатическом представлении колебательный гамильтониан эквивалентной одномерной задачи можно представить в виде суммы трех частей — кинетической, потенциальной и перепутывающей:

$$\bar{T} + \bar{U} = T + W + K. \quad (18)$$

Здесь

$$W = \frac{1}{2} \xi^2 + \frac{j^2}{2\xi^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{d\xi}\right)^2 + \sqrt{\left(\frac{j}{2\xi}\right)^2 + (k\xi)^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (19)$$

$$K = \frac{1}{2} \left(\frac{d}{d\xi} \frac{d\alpha}{d\xi} + \frac{d\alpha}{d\xi} \frac{d}{d\xi}\right) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix},$$

а

$$\frac{d\alpha}{d\xi} = -\frac{3jk\xi^2}{j^2 + (2k\xi^3)^2}. \quad (20)$$

Рассмотрим  $T + W$  как невозмущенный гамильтониан (адиабатическое приближение), а  $K$  как возмущение (оператор неадиабатичности). В области  $E < 0$  переход происходит на высокие уровни нижнего потенциала. Поэтому поведение спектра там хорошо описывается полуклассическим выражением. В области  $E > 0$  расположены низшие



уровни верхнего потенциала, вероятность перехода на которые из основного колебательного состояния  $H_L$  велика. Переходы же на уровни нижнего потенциала в этой области в адиабатическом приближении практически отсутствуют. Однако оператор неадиабатичности приводит к перепутыванию уровней верхнего и нижнего потенциалов. Поскольку кванты верхнего состояния гораздо больше квантов нижнего, то каждый из первых перепутывается с целым набором вторых, причем величина перепутывания растет с уменьшением расстояния между перепутываемыми уровнями — резонанс Ферми. Поэтому вместо сильных редких линий в спектре наблюдаются группы линий, положение которых примерно соответствует положению уровней верхнего адиабатического потенциала.

4. В заключение отметим, что аналогичная осцилляционная картина наблюдается в оптических спектрах, соответствующих электронно-колебательным переходам в два близлежащие электронные состояния, которые взаимодействуют между собой через колебания низкой симметрии [3]. По-видимому, проявление резонанса Ферми в виде осцилляций огибающей линейчатого оптического спектра является общим свойством систем с вырожденными или квазивырожденными электронными состояниями при сильном электронно-колебательном взаимодействии.

Автор признателен В. Хижнякову за постоянный интерес к работе и полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Longuet-Higgins, H. C., Örik, U., Pryce, M. H. L., Sack, R. A., Proc. Roy. Soc., Ser. A, **244**, № 1, 1—16 (1958).
2. Wilkinson, J. H., Reinsch, C., Handbook for Automatic Computation, Linear Algebra, Springer-Verlag, New York—Heidelberg—Berlin, 1971. Перевод: Уилкинсон, Райнш, Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ, Линейная алгебра, М., «Машиностроение», 1976.
3. Лооритс В. А., Препринт F-11, Тарту, 1979.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
29/XII 1979