

Teil VIII

Der Jahn-Teller-Effekt

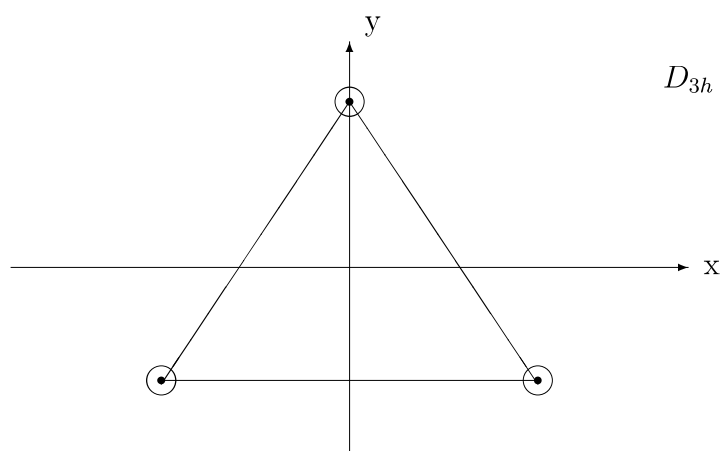
Unter dem Jahn-Teller(JT)-Effekt versteht man die vibronische Wechselwirkung der Komponenten entarteter elektronischer Zustände in nichtlinearen Molekülen. In entarteten Zuständen linearer Moleküle (Π, Δ , etc.) tritt der Renner-Teller-Effekt auf. Mit wenigen Ausnahmen (E -Zustände in tetragonalen Gruppen, z.B. C_{4v}, D_{4h}) sind die Jahn-Teller-aktiven Schwingungsmoden ebenfalls entartet.

Der häufigste Fall ist die vibronische Wechselwirkung der Komponenten eines E -Zustands über eine E -Schwingungsmode, der sogenannten $E \times E$ -Jahn-Teller-Effekt. Bei T -Zuständen sind in der Regel sowohl T - wie E -Moden vibronisch aktiv. Man spricht von $T \times E$, $T \times T$, bzw. $T \times (E \times T)$ -Jahn-Teller-Effekt. Wir wollen hier in erster Linie den $E \times E$ -Jahn-Teller-Effekt als den generischen Fall eingehend diskutieren.

Für den Jahn-Teller-Effekt in T -Zuständen sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

1 Der Hamiltonoperator

E -Darstellungen treten in Symmetriegruppen mit mindestens einer drei- oder höherzähligen Drehachse auf. Wir wollen zur Einführung in das Problem den einfachsten Fall betrachten, nämlich eine dreizählige Achse, also z.B. C_{3v} oder D_{3h} . Das einfachst denkbare System wäre ein elektronischer E -Zustand in einem Molekül aus 3 Atomen, die ein gleichseitiges Dreieck bilden, z.B. H_3 , Li_3 , Na_3 , etc.



In einem solchen Molekül haben wir, wie auch in NH_3 oder BF_3 , eine entartete Schwingungsmode von E -Symmetrie. Die Komponenten transformieren sich wie (x, y) und wir bezeichnen sie mit Q_x, Q_y . Es ist zweckmäßig, Polarkoordinaten in der x, y -Ebene einzuführen

$$Q_x = \rho \cos \varphi \quad , \quad Q_y = \rho \sin \varphi$$

Weiter definieren wir

$$Q_+ = Q_x + iQ_y = \rho(\cos \varphi + i \sin \varphi) = \rho e^{i\varphi}$$

$$Q_- = Q_x - iQ_y = \rho(\cos \varphi - i \sin \varphi) = \rho e^{-i\varphi}$$

Betrachten wir nun die Operation C_3 : es ist (Drehung um $2\pi/3$)

$$C_3 Q_x = \cos(2\pi/3)Q_x - \sin(2\pi/3)Q_y$$

$$C_3 Q_y = \sin(2\pi/3)Q_x + \cos(2\pi/3)Q_y$$

Damit

$$\begin{aligned} C_3 Q_+ &= \cos(2\pi/3)Q_x - \sin(2\pi/3)Q_y + i \sin(2\pi/3)Q_x + i \cos(2\pi/3)Q_y \\ &= e^{2\pi i/3}Q_x + ie^{2\pi i/3}Q_y \\ &= e^{2\pi i/3}Q_+ \end{aligned}$$

Entsprechend:

$$C_3 Q_- = e^{-2\pi i/3}Q_-$$

Drehung um $2\pi/3$ bewirkt also Multiplikation der komplexen Koordinaten mit dem komplexen Phasenfaktor $e^{\pm 2\pi i/3}$.

($Q_{\pm}$ transformieren sich nach eindimensionalen irreduziblen Darstellungen in C_3 , Q_x, Q_y nach einer zweidimensionalen irreduziblen Darstellung)

Die Komponenten des elektronischen E -Zustands transformieren sich ebenfalls wie (x, y) und wir bezeichnen sie mit ψ_x, ψ_y . wir führen komplexe Funktionen ein

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x + i\psi_y) \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x - i\psi_y) \end{aligned}$$

(der Faktor $1/\sqrt{2}$ folgt daraus, daß sowohl ψ_x, ψ_y wie ψ_+, ψ_- normiert sein sollen)

Bei Drehung um $(2\pi/3)$ folgt genau wie oben

$$C_3 \psi_{\pm} = e^{\pm 2\pi i/3} \psi_{\pm}$$

Die $Q_{\pm}$ und $\psi_{\pm}$ sind die der Symmetrie des Problems am besten angepaßten Koordinaten und elektronischen Basisfunktionen.

Die Bestimmung des Jahn-Teller-Hamiltonoperators in der diabatischen Basis beruht auf folgenden zwei Konzepten:

- (i) Taylor-Entwicklung um die Referenzgeometrie $Q_+ = Q_- = 0$
- (ii) Symmetrie-Auswahlregeln bezüglich der Symmetrie-Operation C_3

Die Darstellung des elektronischen Hamiltonoperators ($T_K \equiv 0$) in der elektronischen Basis $|\psi_+ \rangle, |\psi_- \rangle$ ist

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{el} = & |\psi_+ \rangle \mathcal{H}_{++} \langle \psi_+| + |\psi_- \rangle \mathcal{H}_{--} \langle \psi_-| \\ & + |\psi_+ \rangle \mathcal{H}_{+-} \langle \psi_-| + |\psi_- \rangle \mathcal{H}_{-+} \langle \psi_+| \end{aligned} \quad (*)$$

mit

$$\mathcal{H}_{++} = \int d\mathbf{r} \psi_+^* \mathcal{H}_{el} \psi_+$$

Betrachten wir den ersten Term und entwickeln $\mathcal{H}_{++}$ in eine Taylorreihe:

$$\mathcal{H}_{++} = W^{(0)} + W_+^{(1)} Q_+ + W_-^{(1)} Q_- + \frac{1}{2} W_{++}^{(2)} Q_+^2 + \frac{1}{2} W_{--}^{(2)} Q_-^2 + W_{+-}^{(2)} Q_+ Q_- + \dots$$

mit Koeffizienten $W^{(0)}, W_{\pm}^{(1)}, W_{++}^{(2)}$, etc.

Bei Anwendung von C_3 muß jeder einzelne Term von (*) invariant sein. Es ist

$$\begin{aligned} C_3 |\psi_+ \rangle \langle \psi_+| &= e^{+2\pi i/3} e^{-2\pi i/3} |\psi_+ \rangle \langle \psi_+| \\ &= |\psi_+ \rangle \langle \psi_+| \end{aligned}$$

Also kann nur $W^{(0)}$ und $W_{+-}^{(2)}$ von null verschieden sein:

$$\mathcal{H}_{++} = W^{(0)} + W_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-$$

Auf dieselbe Weise erhält man

$$\mathcal{H}_{--} = W^{(0)} + W_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-$$

Aus Symmetriegründen müssen die Entwicklungskoeffizienten von $\mathcal{H}_{++}$ und $\mathcal{H}_{--}$ identisch sein.

Es bleibt das Nichtdiagonalelement

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{+-} &= \int d\mathbf{r} \psi_+^* \mathcal{H}_{el} \psi_- = V^{(0)} + V_+^{(1)} Q_+ + V_-^{(1)} Q_- \\ &\quad + \frac{1}{2} V_{++}^{(2)} Q_+ Q_+ + \frac{1}{2} V_{--}^{(2)} Q_- Q_- + V_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-\end{aligned}$$

Unter der Wirkung von C_3 multipliziert sich der Term $|\psi_+ \rangle \langle \psi_-|$ in (*) mit

$$e^{+2\pi i/3} \times e^{+2\pi i/3} = e^{4\pi i/3} = e^{-2\pi i/3}$$

$$\text{da } e^{6\pi i/3} = 1$$

Damit $\mathcal{H}_{el}$ invariant ist, muß

$$V^{(0)} = V_-^{(1)} = V_{++}^{(2)} = V_{+-}^{(2)} = 0$$

sein, d.h.

$$\mathcal{H}_{+-} = V_+^{(1)} Q_+ + \frac{1}{2} V_{--}^{(2)} Q_- Q_-$$

Wir haben damit die von null verschiedenen Koeffizienten bestimmt. Wir führen die bequemereren Abkürzungen ein:

$$W^{(0)} = 0 \quad (\text{willkürlicher Energienullpunkt})$$

$$W_{+-}^{(2)} = \omega/2$$

$$V_+^{(1)} = \kappa$$

$$V_{--}^{(2)} = g$$

Damit haben wir für die Darstellung von $\mathcal{H}_{el}$ in der elektronischen Basis ψ_+, ψ_- die Matrix:

$$\mathcal{H}_{el} = \frac{\omega}{2} Q_+ Q_- \mathbf{1} + \begin{pmatrix} 0 & \kappa Q_+ + \frac{1}{2} g Q_-^2 \\ \kappa Q_- + \frac{1}{2} g Q_+^2 & 0 \end{pmatrix}$$

oder mit $Q_+ = \rho e^{i\varphi}, Q_- = \rho e^{-i\varphi}$

$$\mathcal{H}_{el} = \frac{\omega}{2}\rho^2 \mathbf{1} + \begin{pmatrix} 0 & \kappa\rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Dies ist offensichtlich eine diabatische Darstellung, denn $\mathcal{H}_{el}$ ist nichtdiagonal.

Den vollständigen $E \times E$ -Jahn-Teller-Hamiltonoperator erhalten wir, indem wir den kinetischen Energie-Operator der Kernbewegung hinzufügen:

$$T_K = -\frac{\omega}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_y^2} \right)$$

In Polarkoordinaten (ρ, φ) lautet T_K

$$T_K = -\frac{\omega}{2\rho^2} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$$\boxed{\mathcal{H} = (T_K + \frac{\omega}{2}\rho^2) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} 0 & \kappa\rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix}} \quad (1)$$

Der Term $\kappa\rho e^{i\varphi}$ heißt lineare Jahn-Teller-Kopplung.

Der Term $\frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi}$ heißt quadratische Jahn-Teller-Kopplung.

2 Adiabatische Potentialflächen und Wellenfunktionen

In der Form (1) ist der Jahn-Teller-Hamiltonian am einfachsten aus Symmetriebetrachtungen herzuleiten und auch am geeignetsten für die Berechnung des Spektrums, ansonsten aber ziemlich unanschaulich. Für ein besseres Verständnis des Problems betrachten wir nun die adiabatische Darstellung.

Die adiabatischen Potentialflächen folgen aus

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & X \\ X^* & -\lambda \end{pmatrix} = 0 \quad , \quad X = \kappa \rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2} g \rho^2 e^{-2i\varphi}$$

also

$$\lambda^2 - |X|^2 = 0$$

$$\lambda_{1,2} = \pm |X|$$

Damit

$$\begin{aligned} V_{1,2} &= \frac{\omega}{2} \rho^2 + \lambda_{1,2} = \frac{\omega}{2} \rho^2 \pm |\kappa \rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2} g \rho^2 e^{-2i\varphi}| \\ V_{1,2} &= \frac{\omega}{2} \rho^2 \pm |\kappa \rho + \frac{1}{2} g \rho^2 e^{-3i\varphi}| \end{aligned} \quad (2)$$

In den meisten Fällen ist der quadratische Jahn-Teller-Kopplungsterm klein gegen den linearen. Wenn wir $g = 0$ setzen, erhalten wir die Potentialflächen des linearen Jahn-Teller-Effekts:

$$\boxed{V_{1,2} = \frac{\omega}{2} \rho^2 \pm \kappa \rho} \quad (g = 0) \quad (3)$$

Sogenannter "Mexikaner Hut", siehe Abb. VIII. 1.

In dieser Näherung ist die Fläche rotationssymmetrisch, d.h. unabhängig von φ . Diese Fläche ist der Prototyp des allgemeinen Konzepts der "konischen Durchschneidung von Potentialflächen". 2-dimensionale Erweiterung des entarteten g - u -Problems !

Mit quadratischem Kopplungsterm haben wir

$$V_{1,2} = \frac{\omega}{2} \rho^2 \pm \sqrt{\kappa^2 \rho^2 + \frac{1}{4} g^2 \rho^4 + g \kappa \rho^3 \cos(3\varphi)}$$

Für kleine Auslenkungen ist der ρ^4 -Term vernachlässigbar:

$$V_{1,2} \approx \frac{\omega}{2} \rho^2 \pm \kappa \rho \sqrt{1 + \frac{g}{\kappa} \rho \cos(3\varphi)}$$

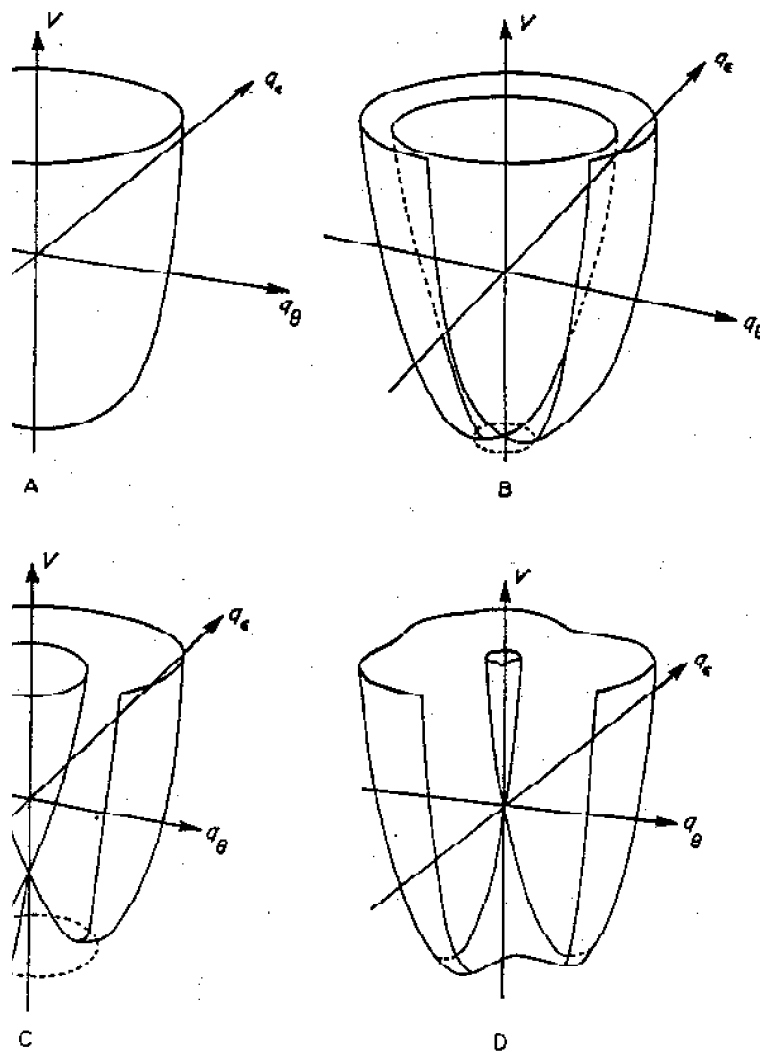


Figure 3.3 Potential surfaces in the q_0, q_ϵ -plane for the four stages A-D of the text. The nature of the low-energy vibronic states is commented on briefly.

- A. Two coinciding paraboloids of revolution.
- B. Two potential surfaces slightly separated, except at $q_0 = q_\epsilon = 0$ where they coincide. Low energy motion is in the proximity of this point.
- C. Deep potential trough in lower potential. Low energy motion is around or near this trough. The point $q_0 = q_\epsilon = 0$ is rarely touched.
- D. Lower surface has three minima (as in Figure 3.2(b)) in which the low energy motion is concentrated.

Entwicklung der Wurzel:

$$\boxed{V_{1,2} \approx \frac{\omega}{2}\rho^2 \pm [\kappa\rho + \frac{1}{2}g\rho^2 \cos(3\varphi)]} \quad (4)$$

Die Potentialfläche des linearen und quadratischen-Jahn-Teller-Effekts hat eine dreizählige Symmetrie. Die untere Fläche hat 3 Minima und 3 Sattelpunkte, siehe Abb. VIII.1.

Für die Berechnung der adiabatischen Wellenfunktionen und der nichtadiabatischen Kopplung beschränken wir uns der Einfachheit halber auf den linearen Jahn-Teller-Effekt. Wie beim g - u -Problem haben wir

$$\mathbf{S}^+ \begin{pmatrix} 0 & \kappa\rho e^{i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

mit $\lambda_1 = \kappa\rho$, $\lambda_2 = -\kappa\rho$.

Bestimmung der Eigenvektoren:

(a) Zu λ_1 :

$$\begin{pmatrix} -\kappa\rho & \kappa\rho e^{i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} & -\kappa\rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{21} \end{pmatrix} = 0$$

$$-S_{11} + e^{i\varphi} S_{21} = 0$$

$$S_{21} = e^{-i\varphi} S_{11}$$

Mit
$$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi/2} \quad : \quad S_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi/2}$$

(b) Zu λ_2 :

$$\begin{pmatrix} +\kappa\rho & \kappa\rho e^{i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} & +\kappa\rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{12} \\ S_{22} \end{pmatrix} = 0$$

$$e^{-i\varphi} S_{12} + S_{22} = 0$$

Mit

$$S_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi/2} \quad : \quad S_{12} = -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{+i\varphi/2}$$

$$\boxed{\mathbf{S} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ e^{-i\varphi/2} & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}} \quad (5)$$

Die adiabatischen Wellenfunktionen $\psi_{1,2}^{ad}$ erhalten wir aus den diabatischen Wellenfunktionen $\psi_{\pm}$ gemäß

$$\begin{pmatrix} \psi_1^{ad} \\ \psi_2^{ad} \end{pmatrix} = \mathbf{S}^+ \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} & e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \psi_1^{ad} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\varphi/2} \psi_+ + e^{i\varphi/2} \psi_-) \\ \psi_2^{ad} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-e^{-i\varphi/2} \psi_+ + e^{i\varphi/2} \psi_-) \end{aligned} \quad (6)$$

Wenn wir $\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x + i\psi_y)$, $\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x - i\psi_y)$ einsetzen, erhalten wir

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_1^{ad} &= \cos(\varphi/2) \psi_x + \sin(\varphi/2) \psi_y \\ i\psi_2^{ad} &= -\sin(\varphi/2) \psi_x + \cos(\varphi/2) \psi_y \end{aligned}} \quad (6')$$

Interessant ist die Abhängigkeit der adiabatischen Wellenfunktion von $\varphi/2$. Bei einem Umlauf um 2π um $\rho = 0$ geht $\psi_{1,2}^{ad}$ nicht in sich über; es ist

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_1^{ad}(2\pi) &= -\psi_1^{ad}(0) \\ \psi_2^{ad}(2\pi) &= -\psi_2^{ad}(0) \end{aligned}}$$

Erst bei einem Umlauf von 4π gehen die ψ^{ad} in sich über. Dieses Verfahren gilt generell für zweidimensionale konische Durchschneidungen. Beispiel für "Berry's Phase".

Schließlich berechnen wir den nichtadiabatischen Kopplungsoperator $\mathbf{\Lambda}$. Dies wird erheblich dadurch vereinfacht, daß $\mathbf{S}$ nur vom Winkel φ abhängt, d.h. wir brauchen nur den Term

$$-\frac{\omega}{2\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

von T_K zu betrachten. Nach Definition ist

$$\mathbf{\Lambda} = -\mathbf{S}^+[T_K, \mathbf{S}]$$

Zweimaliges Differenzieren:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{S} &= \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ e^{-i\varphi/2} & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i/2 e^{i\varphi/2} & -i/2 e^{i\varphi/2} \\ -i/2 e^{-i\varphi/2} & -i/2 e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} + \mathbf{S} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \mathbf{S} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} (i/2)^2 e^{i\varphi/2} & -(i/2)^2 e^{i\varphi/2} \\ (-i/2)^2 e^{-i\varphi/2} & (-i/2)^2 e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \\ &\quad + 2 \frac{1}{\sqrt{2}} (i/2) \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & -e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \mathbf{S} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ \left[\frac{\partial}{\partial \varphi^2}, \mathbf{S} \right] &= -\frac{1}{4} \mathbf{S} + i \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & -e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \mathbf{S}^+ \left[\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \mathbf{S} \right] &= -\frac{1}{4} \underbrace{\mathbf{S}^+ \mathbf{S}}_1 + \frac{i}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} & e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & -e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} 1-1 & -1-1 \\ -1-1 & 1-1 \end{pmatrix}} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \mathbf{S}^+ \left[\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \mathbf{S} \right] &= \begin{pmatrix} -1/4 & 0 \\ 0 & -1/4 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

Der nichtadiabatische Kopplungsoperator ist also

$$\begin{aligned}\mathbf{\Lambda} &= -\mathbf{S}^+[T_K, \mathbf{S}] \\ \mathbf{\Lambda} &= \frac{\omega}{2\rho^2} \mathbf{S}^+ \left[\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \mathbf{S} \right] \\ \mathbf{\Lambda} &= -\frac{\omega}{2\rho^2} \begin{pmatrix} +1/4 & i\partial/\partial\varphi \\ i\partial/\partial\varphi & +1/4 \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{7}$$

Beachte die Divergenz von $\mathbf{\Lambda}$ bei $\rho = 0$. Die Born-Oppenheimer-Näherung bricht also im Jahn-Teller-Fall singulär zusammen. Deshalb ist die diabatische Basis hier die bessere Darstellung. Die Kernbewegung auf den adiabatischen Flächen V_1, V_2 ist durch (7) stark gekoppelt. Deshalb haben die Schwingungsenergieniveaus der adiabatischen Flächen im allgemeinen keine physikalische Bedeutung.

Jahn-Teller-Hamiltonoperator in adiabatischer Darstellung:

$$\mathcal{H}' = \begin{pmatrix} T_K + \omega/2\rho^2 + \kappa\rho & 0 \\ 0 & T_K + \omega/2\rho^2 - \kappa\rho \end{pmatrix} + \frac{\omega}{2\rho^2} \begin{pmatrix} 1/4 & i\partial/\partial\varphi \\ i\partial/\partial\varphi & 1/4 \end{pmatrix}$$

3 Das Jahn-Teller-Theorem

Wir haben am Beispiel eines E -Zustands in einem Molekül mit 3-zähliger Achse den Jahn-Teller-Hamiltonoperator (1) hergeleitet und wichtige Eigenschaften diskutiert. Die Form von (1) ist weitgehend generell und gilt für alle Symmetriegruppen mit E -Darstellungen (außer C_{4v}, D_{4h}). (1) ist also der generelle $E \times E$ -Jahn-Teller-Hamiltonian.

Ein wichtiger Aspekt des Jahn-Teller-Problems folgt aus den adiabatischen Potentialflächen (2,3). Man sieht, daß die untere Fläche

$$V_1 = \frac{\omega}{2}\rho^2 - \kappa\varphi$$

stets das Minimum bei $\rho \neq 0$ besitzt, d.h. bei reduzierter Symmetrie. Wenn wir noch quadratische Kopplung betrachten, d.h.

$$V_1 \approx \frac{\omega}{2}\rho^2 - \kappa\varphi - \frac{1}{2}\frac{g}{\kappa}\rho \cos(3\varphi)$$

sehen wir, daß die untere Fläche drei äquivalente Minima besitzt. Daß diese Verzerrung generell auftritt, ist die Aussage des Jahn-Teller-Theorems:

Jedes nichtlineare Molekül in einem elektronisch entarteten Zustand ist instabil gegen Verzerrung, die die Entartung in erster Ordnung aufhebt.

Bei E -Zuständen sind es in der Regel E -Moden, die die Entartung aufheben. Die gruppentheoretische Auswahlregel für den Jahn-Teller-Effekt ist

$$\boxed{(\Gamma(\psi))^2 \times \Gamma(Q) \supset \Gamma_A} \quad (8)$$

wobei $\Gamma(\psi)$ die irreduzible Darstellung des elektronischen Zustands und $\Gamma(Q)$ die irreduzible Darstellung der Schwingungsmode ist. Für den $E \times E$ -Jahn-Teller-Effekt also

$$\boxed{(E)^2 \times E \supset \Gamma_A \quad \text{bzw.} \quad (E)^2 \supset E}$$

Das Jahn-Teller-Theorem sagt also, daß es in allen nichtlinearen Molekülen mindestens eine Mode gibt, die (8) erfüllt. Eine gewisse Ausnahme bilden die tetragonalen Gruppen, in denen nichtentartete Moden von B -Symmetrie aktiv sind, d.h.

$$(E)^2 \times B \supset \Gamma_A \quad (C_{4v}, D_{4h})$$

Entsprechende Überlegungen gelten für T -Zustände in tetraedrischen und kubischen Gruppen. Eine Ausnahme bilden lediglich die entarteten Zustände von linearen Molekülen, die in 2. Ordnung in der Winkelauslenkung aufspalten (Renner-Teller-Effekt).

Die Verzerrung der adiabatischen Potentialflächen nennt man oft den statischen Jahn-Teller-Effekt. Diese Diskussion ist insbesondere für Festkörper (Kristalle) und Übergangsmetallkomplexe sinnvoll. In der Molekülspektroskopie interessiert mehr der sogenannte

dynamische Jahn-Teller-Effekt, d.h. die Berechnung der Energieniveaus und Übergangsintensitäten für den Jahn-Teller-Hamiltonian (1).

4 Berechnung des Spektrums

Wie schon beim eindimensionalen $g-u$ -Kopplungsproblem, lassen sich Energieeigenwerte und Übergangsintensitäten i.a. nur numerisch berechnen. Entscheidend für die Vereinfachung dieses Problems (und für die Interpretation von experimentellen Spektren) ist die Existenz einer Erhaltungsgröße beim linearen Jahn-Teller-Effekt. Diese Erhaltungsgröße ist der vibronische Drehimpuls

$$\mathbf{L} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (g=0) \quad (9)$$

Wir verifizieren, daß $\mathbf{L}$ mit $\mathcal{H}$ (für $g=0$) kommutiert. Es ist

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} & 0 \\ 0 & \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{i} \kappa \rho i e^{i\varphi} \\ \frac{1}{i} \kappa \rho (-i) e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} + \dots \\ \left[\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, T_K + \frac{1}{2} \omega \rho^2 \right] &= 0 \\ \left[\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{1}, \mathcal{H} \right] &= \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ -\kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \\ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ -\kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Also

$$\left[\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} 0 & -\kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Da $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ unabhängig von ρ, φ ist und mit $\mathbf{1}$ kommutiert, ist

$$\left[\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \mathcal{H} \right] = \begin{pmatrix} 0 & -\kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Damit

$$\boxed{[\mathbf{L}, \mathcal{H}] = 0} \quad (10)$$

$\frac{1}{i} \partial / \partial \varphi$ ist der Schwingungsdrehimpuls; die Matrix $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ beschreibt den elektronischen Drehimpuls. Aus obiger Rechnung sieht man, daß keiner von beiden erhalten ist; nur der vibronische Drehimpuls ist Erhaltungsgröße.

Wir können also die exakten Eigenfunktionen nach Eigenwerten von $\mathbf{L}$ klassifizieren. Die Eigenwerte von $\mathbf{L}$ sind halbzahlige (s. (9)) da die Eigenwerte von $-i \partial / \partial \varphi$ ganzzahlig sind. Also

$$L\psi_j = j\psi_j, \quad j = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2 \dots$$

Insbesondere können in der Entwicklung von ψ_j nach Basisfunktionen nur solche Funktionen mit festem j auftreten. Als Basisfunktionen wählen wir

$$\begin{aligned} |\psi_+; nl\rangle &= |\psi_+\rangle |nl\rangle \\ |\psi_-; nl\rangle &= |\psi_-\rangle |nl\rangle \end{aligned} \quad (11)$$

Dabei sind $|nl\rangle$ die Eigenzustände des 2-dimensionalen isotropen harmonischen Oszillators

$$\boxed{\left\{ -\frac{\omega}{2\rho^2} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + \frac{\omega}{2} \rho^2 - \epsilon_n \right\} |nl\rangle = 0} \quad (12a)$$

mit
$$\epsilon_n = \hbar\omega(n+1), \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (12b)$$

$$l = -n, -n+2, \dots, n-2, n$$

(beachte: n gerade $\rightarrow l$ gerade ; n ungerade $\rightarrow l$ ungerade)

Es ist

$$L|\psi_+; nl\rangle = (l - 1/2)|\psi_+ \rangle |nl\rangle$$

$$L|\psi_-; nl\rangle = (l + 1/2)|\psi_- \rangle |nl\rangle$$

Zur Aufstellung der Matrixdarstellung von $\mathcal{H}$ benötigen wir die Matrixelemente von $\rho e^{i\varphi}$ mit den harmonischen Oszillatorfunktionen. Die nichtverschwindenden Elemente sind

$$\begin{aligned} \langle n, l | \rho e^{i\varphi} | n+1, l-1 \rangle &= \langle n+1, l-1 | \rho e^{-i\varphi} | nl \rangle \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}(n-l+2)} \end{aligned} \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} \langle n, l | \rho e^{-i\varphi} | n+1, l+1 \rangle &= \langle n+1, l+1 | \rho e^{i\varphi} | nl \rangle \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}(n+l+2)} \end{aligned} \quad (13b)$$

Betrachten wir als Beispiel die Matrixdarstellung von $\mathcal{H}$ für $j = +1/2$. Die in Frage kommenden Basisfunktionen sind

$$|\psi_-, 00\rangle, |\psi_+, 11\rangle, |\psi_-, 20\rangle, |\psi_+, 31\rangle, |\psi_-, 40\rangle, \dots$$

also alle

$$|\psi_-, n0\rangle \quad \text{mit} \quad n = 0, 2, 4 \dots$$

$$|\psi_+, nl\rangle \quad \text{mit} \quad n = 1, 3, 5 \dots$$

Nach (13) koppelt der Wechselwirkungsterm nur "+" mit "-" mit $\Delta n = \pm 1$, $\Delta l = \pm 1$.

Mit (12, 13) erhalten wir die $j = +1/2$ -Darstellung:

$j = +\frac{1}{2}$	$\psi_{-,00}$	$\psi_{+,11}$	$\psi_{-,20}$	$\psi_{+,31}$	$\psi_{-,40}$
$\psi_{-,00}$	ω	κ	0	0	0
$\psi_{+,11}$		2ω	κ	0	0
$\psi_{-,20}$			4ω	$\sqrt{2}\kappa$	0
$\psi_{+,31}$				4ω	$\sqrt{2}\kappa$
$\psi_{-,40}$					5ω

Abb. VIII. 2

Die identische Matrix ergibt sich für $j = -1/2$; wir brauchen also nur ein Vorzeichen von j zu betrachten.

Für beliebiges j liefert dieselbe Überlegung:

j	$\psi_-, j - \frac{1}{2}, j - \frac{1}{2}$	$\psi_+, j + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}$	$\psi_-, j + \frac{3}{2}, j - \frac{1}{2}$	$\psi_+, j + \frac{5}{2}, j + \frac{1}{2}$	$\psi_-, j + \frac{7}{2}, j - \frac{1}{2}$
$\psi_-, j - \frac{1}{2}, j - \frac{1}{2}$	$(j + \frac{1}{2})\omega$	$(j + \frac{1}{2})^{1/2}\kappa$	0	0	0
$\psi_+, j + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}$		$(j + \frac{3}{2})\omega$	κ	0	0
$\psi_-, j + \frac{3}{2}, j - \frac{1}{2}$			$(j + \frac{5}{2})\omega$	$(j + \frac{3}{2})^{1/2}\kappa$	0
$\psi_+, j + \frac{5}{2}, j + \frac{1}{2}$				$(j + \frac{7}{2})\omega$	$\sqrt{2}\kappa$
$\psi_-, j + \frac{7}{2}, j - \frac{1}{2}$					$(j + \frac{9}{2})\omega$

Abb. VIII. 3

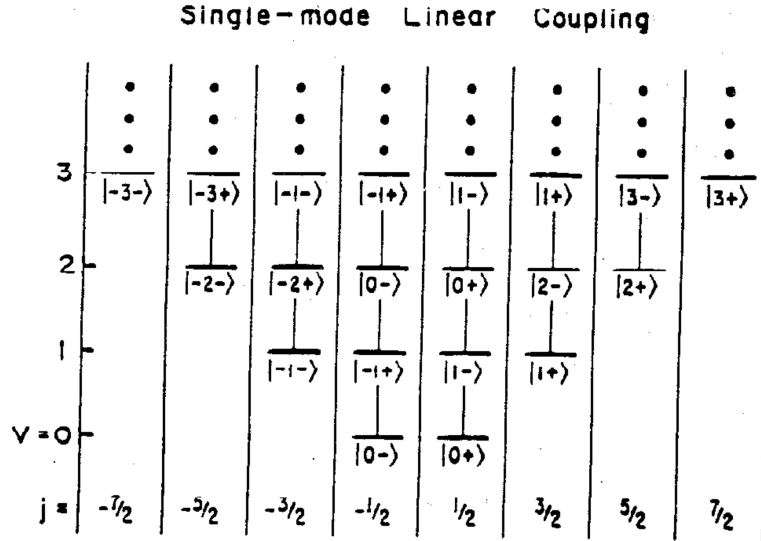


FIG. 3. The coupling scheme for harmonic oscillator basis states and a linear ($k \neq 0$) distortion. Here the basis functions are labeled $[v, l, \Lambda >$, where $\Lambda = \pm 1$ refers to the electronic functions Ψ_+ and Ψ_- , respectively. Vertical lines indicate direct (first-order) interaction, and the basis states are further factored into noninteracting blocks labeled by the good quantum number j (see the text). The vertical axis gives the energy of the basis states (before interacting).

Whetten et al.
JCP 84, 1270 (1986)

Abb. VIII. 4

Wie beim g - u -Problem erhalten wir eine reell-symmetrische Trigonalmatrix. Eigenwerte: vibronische Energien zum Drehimpuls j . Die Eigenvektoren liefern die vibronischen Eigenfunktionen gemäß

$$|\psi_{j\nu}\rangle = \sum_n C_n^{j\nu(+)} |\psi_+, n, j + \frac{1}{2}\rangle + \sum_n C_n^{j\nu(-)} |\psi_-, n, j - \frac{1}{2}\rangle \quad (14)$$

wobei ν den vibronischen Eigenwert numeriert.

Mit den Eigenfunktionen kennen wir auch die Übergangsintensitäten. Das häufigste Beispiel ist die Absorption aus einem nichtentarteten A -Zustand in den Jahn-Teller-aktiven E -Zustand. Die Intensität des (j, ν) -Zustands ist für $n = l = 0$ im A -Zustand

$$I_{j\nu} = |\langle \psi_0 | \langle 0, 0 | \mathcal{H}_{int} | \psi_{j\nu} \rangle|^2$$

Einsetzen von (14)

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \langle 0, 0 | \mathcal{H}_{int} | \psi_{j\nu} \rangle &\sim \sum_n C_n^{j\nu(+)} \langle 00 | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_+ | n, j + 1/2 \rangle \\ &+ \sum_n C_n^{j\nu(-)} \langle 00 | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_- | n, j - 1/2 \rangle \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_+ &= \langle \psi_0 | \vec{\mu} | \psi_+ \rangle \\ \vec{\mu}_- &= \langle \psi_0 | \vec{\mu} | \psi_- \rangle = \vec{\mu}_+^* \end{aligned}$$

In Condon-Näherung ist $\vec{\mu}_+$ konstant und wir haben

$$\begin{aligned} \langle 00 | n, j - 1/2 \rangle &= \delta_{n0} \delta_{j-1/2,0} \\ \langle 00 | n, j + 1/2 \rangle &= \delta_{n0} \delta_{j+1/2,0} \end{aligned}$$

d.h. nur Zustände mit $j = \pm 1/2$ erhalten Intensität. Diese Auswahlregel für den linearen Jahn-Teller-Effekt ist eine Konsequenz der Erhaltung des vibronischen Drehimpulses. Da die Intensitäten für $j = 1/2$ und $j = -1/2$ gleich sind, erhalten wir schließlich

$$I_{\pm 1/2, \nu} = 2 |\vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}|^2 |C_0^{\frac{1}{2}\nu(+)}|^2 \quad (15)$$

d.h. die erste Komponente des Eigenvektors bestimmt die Intensität der Linie im Absorptionsspektrum. Falls $l \neq 0$ im Anfangszustand, z.B. $n = 2, l = \pm 2$, treten höhere Werte von $|j|$ auf (auch bei quadratischer Jahn-Teller-Kopplung).

Damit ist die Berechnung von Jahn-Teller-Spektren auf ein numerisches Routine-Problem zurückgeführt.

5 Jahn-Teller-Störungstheorie

Der lineare Einmoden $E \times E$ -Jahn-Teller-Hamiltonian ist durch den einzigen dimensionslosen Parameter κ/ω charakterisiert. Für $\kappa/\omega \ll 1$ ist Störungstheorie (vibronische Störungstheorie, s. Teil VII.2) möglich. In der allgemeineren vibronischen Störungstheorie war der kleine Parameter λ/Δ , d.h. λ darf groß sein, wenn nur Δ groß ist. Im Falle der Jahn-Teller-Störungstheorie muß κ wirklich klein sein.

Wir wenden die allgemeinen Rayleigh-Schrödinger (RS)-Formeln auf das Jahn-Teller-Problem an:

$$\begin{aligned} |\Psi_S^{(1)}\rangle &= |\Psi_S^{(0)}\rangle + \sum_{S' \neq S} \frac{\langle \Psi_{S'}^{(0)} | \mathcal{H}_1 | \Psi_S^{(0)} \rangle}{E_S^{(0)} - E_{S'}^{(0)}} |\Psi_{S'}^{(0)}\rangle \\ E_S^{(2)} &= E_S^{(0)} + \sum_{S' \neq S} \frac{|\langle \Psi_{S'}^{(0)} | \mathcal{H}_1 | \Psi_S^{(0)} \rangle|^2}{E_S^{(0)} - E_{S'}^{(0)}} \\ \mathcal{H}_0 &= h_0 \mathbf{1} ; \quad \mathcal{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Wir betrachten nur linearen Jahn-Teller-Effekt. Quadratischer Jahn-Teller-Effekt geht völlig analog.

Mit den im vorangegangenen Abschnitt aufgestellten Hamilton-Matrizen sind die RS-

Formeln unmittelbar aufzustellen.

Betrachten wir z.B. den vibronischen Grundzustand in $j = 1/2$ -Symmetrie. Die Energie in 2. Ordnung ist

$$E_{-,00}^{(2)} \left(j = \frac{1}{2} \right) = \omega + \sum_{nl \neq 0,0} \frac{|\langle \psi_{+,nl} | \kappa \rho e^{i\varphi} | \psi_{-,00} \rangle|^2}{\omega - (n+1)\omega}$$

Es ist also $n = 1, l = 1$, und $\langle 11 | \kappa \rho e^{i\varphi} | 00 \rangle = \kappa$ und damit

$$\boxed{E_{-,00}^{(2)} \left(j = \frac{1}{2} \right) = \omega - \frac{\kappa^2}{\omega}}$$

Allgemein ist für gerade $v = 2, 4, 6 \dots$

$$E_{-,00}^{(2)} \left(j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega + \sum_{nl \neq v,0} \frac{\langle \psi_{+,nl} | \kappa \rho e^{i\varphi} | \psi_{-,v0} \rangle}{(v+1)\omega - (n+1)\omega}$$

$$\begin{aligned} n = v \pm 1, l = 1 : \quad & \langle v+1, 1 | \kappa \rho e^{i\varphi} | v0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(v+2)}\kappa \\ & \langle v-1, 1 | \kappa \rho e^{i\varphi} | v0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}v}\kappa \end{aligned}$$

$$E_{-,v0}^{(2)} \left(j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega + \frac{\frac{1}{2}(v+2)\kappa^2}{-\omega} + \frac{\frac{1}{2}v\kappa^2}{\omega}$$

$$\boxed{E_{-,v0}^{(2)} \left(j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega - \frac{\kappa^2}{\omega}}$$

Für ungerade $v = 1, 3, 5 \dots$ ist

$$E_{+,v1}^{(2)} \left(j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega + \sum_{nl \neq v,1} \frac{|\langle \psi_{-,nl} | \kappa \rho e^{-i\varphi} | \psi_{+,v1} \rangle|^2}{(v+1)\omega - (n+1)\omega}$$

$$\begin{aligned} n = v \pm 1, l = 0 : \quad & \langle v+1, 0 | \kappa \rho e^{-i\varphi} | v1 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(v+1)}\kappa \\ & \langle v-1, 0 | \kappa \rho e^{-i\varphi} | v1 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(v+1)}\kappa \end{aligned}$$

$$E_{+,v1}^{(2)} \left(j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega + \frac{\frac{1}{2}(v+1)\kappa^2}{-\omega} + \frac{\frac{1}{2}(v+1)\kappa^2}{\omega}$$

$$E_{+,v1}^{(2)}\left(j = \frac{1}{2}\right) = (v+1)\omega$$

In der $j = 1/2$ -Symmetrie werden also die geraden Niveaus in 2. Ordnung abgesenkt, die ungeraden nicht. Dies führt zu einer Vergrößerung des Fundamental-Spacings in $j = 1/2$ -Symmetrie:

$$E_{+,11}^{(2)}\left(j = \frac{1}{2}\right) - E_{-,00}^{(2)}\left(j = \frac{1}{2}\right) = \omega + \frac{\kappa^2}{\omega}$$

In einem Jahn-Teller-Spektrum ist der $v = 1$ zu $v = 0$ Linienabstand für $j = 1/2$ -Levels also größer als die harmonische Frequenz, der $v = 2$ zu $v = 1$ -Abstand entsprechend kleiner als die harmonische Frequenz.

Entsprechende Formeln ergeben sich für $j > 1/2$. Betrachten wir als Beispiel noch den $j = 3/2$ ($v = 1$)-Zustand. Mit der $j = 3/2$ -Hamiltonmatrix (s. Abb. VIII.3) ergibt sich

$$E_{-,11}^{(2)}(j = 3/2) = 2\omega - \frac{2\kappa^2}{\omega}$$

Der Abstand der $v = 1, j = 3/2$ und $v = 0, j = 1/2$ Levels ist also

$$E_{-,11}^{(2)}(j = 3/2) - E_{-,00}^{(2)}(j = 1/2) = \omega - \frac{\kappa^2}{\omega}$$

Der Abstand der $v = 1, j = 3/2$ -Linie zum vibronischen Ursprung ist also kleiner als die harmonische Frequenz.

Die Aufspaltung der $v = 1, j = 1/2$ und $v = 1, j = 3/2$ -Linien wird häufig als Jahn-Teller-Splitting bezeichnet. Im Grenzfall schwacher Kopplung ist es ein direktes Maß für die Jahn-Teller-Kopplung:

$$E_{+,11}^{(2)}(j = 1/2) - E_{-,11}^{(2)}(j = 3/2) = \frac{2\kappa^2}{\omega}$$

Das Jahn-Teller-Splitting bietet also eine einfache Möglichkeit, die Stärke der Jahn-Teller-Kopplung aus spektroskopischen Daten abzuschätzen.

Entsprechende Formeln ergeben sich für die Wellenfunktion erster Ordnung. Damit kann man die Intensität der durch den Jahn-Teller-Effekt induzierten Linien abschätzen.

Die Jahn-Teller-Störungstheorie ist sehr nützlich, um einen qualitativen Überblick über die zu erwartenden Effekte zu bekommen. Quantitativ kann man sie natürlich nur bei sehr schwachen Kopplungen ($\kappa/\omega \ll 1$) benutzen.

6 Diskussion von Jahn-Teller-Spektren

Abb. VIII.5:

(a) Energieniveaus (in Einheiten von ω) für den linearen Jahn-Teller-Effekt als Funktion der Kopplungskonstante κ/ω .

Beachte die Kreuzungen von Niveaus mit verschiedenem j für größere Kopplung. Niveau zu $v = 3$ mit $j = 5/2$ liegt z.B. tiefer als Niveau zu $v = 2$ mit $j = 1/2$ für $\kappa/\omega > 2.5$.

(b) Energieniveaus (in Einheiten von ω) für den linearen Jahn-Teller-Effekt als Funktion der Kopplungskonstante $(\kappa/\omega)^2$. Energien sind auf das Nullpunktsniveau E_0 bezogen ($E_0 = 0$ gesetzt für alle κ).

Alle Niveaus sind zweifach entartet ($\pm j$).

a)

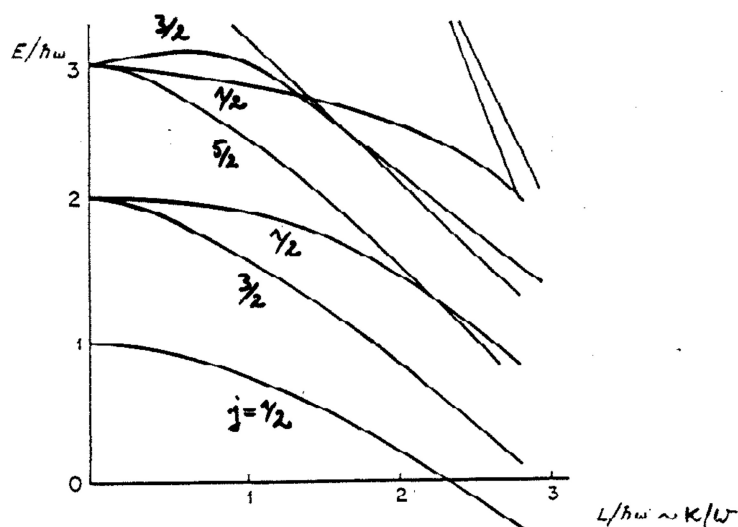


Figure 3.4 Vibronic energy levels (in units of $\hbar\omega$) as function of $L/\hbar\omega$. L is the linear coupling coefficient. [Equation (3.4).] After Uehara¹⁰ At $L/\hbar\omega = 1$ the order of levels is $j = \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{1}{2}; \frac{5}{2}; \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \dots$

Englman,
S. 24

b)

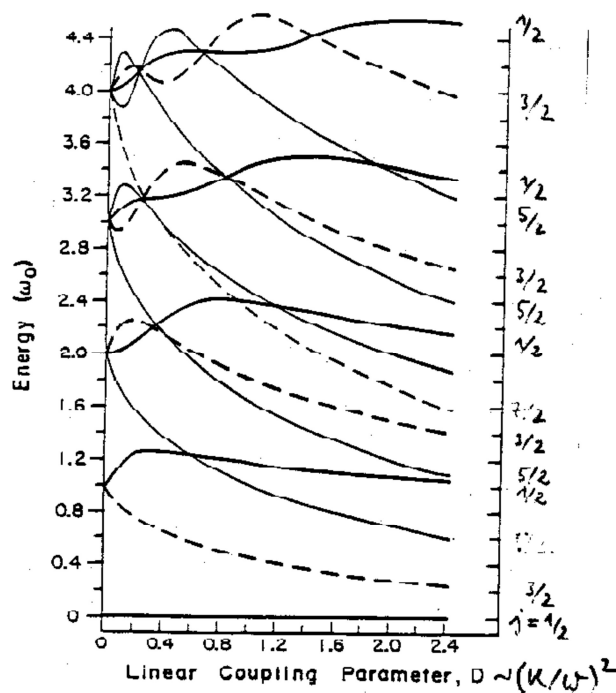


FIG. 4 Correlation diagram for single-mode linear Jahn-Teller problem in trigonal molecules. The curves are interpolations from 25 separate calculated points for each of the j blocks. At left ($D = 1/2k^2 = 0$) the regular level spacing corresponds to that of the two-dimensional isotropic harmonic oscillator. On the far right is a level structure that might be associated with the potential surface diagram in Fig. 2. For low energies here the spacings correspond approximately to an internal free rotor-radial oscillator pattern. The dark solid lines are $j = 1/2$, dark dashed are $j = 3/2$, light solid are $j = 5/2$, light dashed are $j = 7/2$.

Whetten et
al.
JCP 84, 1270
(1986)

Abb. VIII. 5

Abb. VIII. 6:

$A \rightarrow E$ Absorptionsspektren, ausgehend vom $n = 0, l = 0$ -Schwingungsgrundzustand. Nur $j = \pm 1/2$ -Linien treten auf: scheinbar reguläre Schwingungsstruktur (nicht exakt äquidistant). Für stärkere Kopplungen eine Doppel-Peak-Struktur der Einhüllenden. Öfters in Photoelektron-Spektren beobachtet, manchmal als "Jahn-Teller-Splitting" bezeichnet.

Abb. VIII. 7:

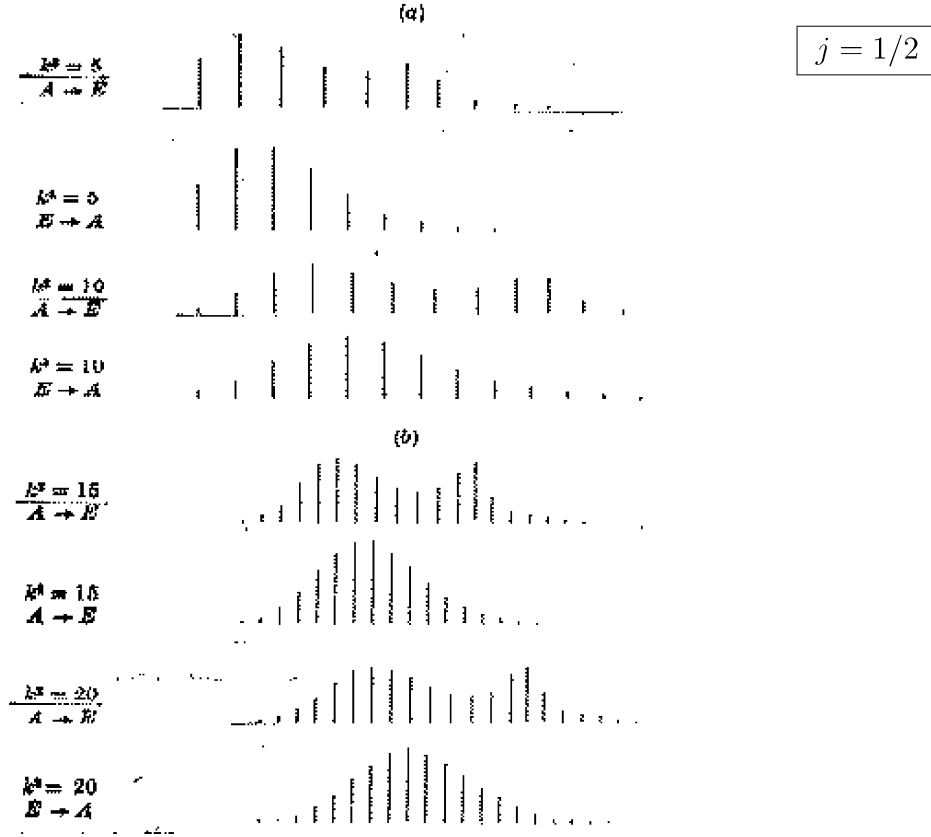
Linearer Jahn-Teller-Effekt ($A \rightarrow E$ Absorption) für sehr starke Kopplung. "Slonczewski-Resonanzen" treten klar zutage.

Abb. VIII. 8:

Zur qualitativen Interpretation von Slonczewski-Resonanzen.

Abb. VIII. 9:

P_4^+ , As_4^+ als Beispiele sehr starker Jahn-Teller-Kopplung.



FIGURES 4a und 4b. Vibrational structure of (allowed) electronic transitions $A_{l0} \rightarrow E_{p\frac{1}{2}}$ and $E_{l\frac{1}{2}} \rightarrow A_{n0}, A_{n1}$. The 0-0 line is that on the left in each diagram.

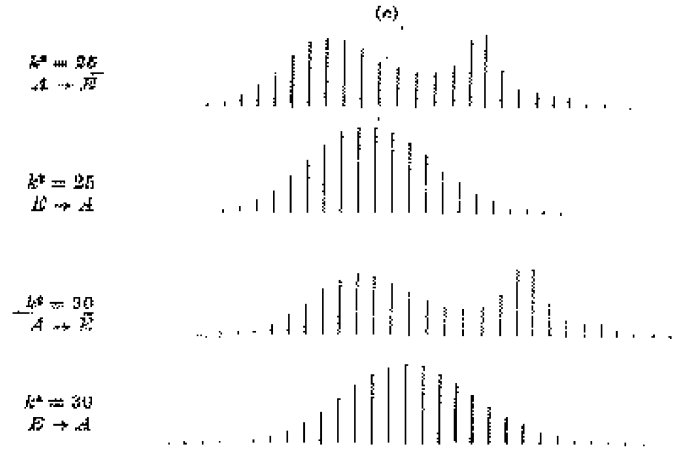


FIGURE 4c. Vibrational structure of (allowed) electronic transitions $A_{l0} \rightarrow E_{p\frac{1}{2}}$ and $E_{l\frac{1}{2}} \rightarrow A_{n0}, A_{n1}$. For large distortion the 0-0 line is no longer available.

Abb. VIII. 6

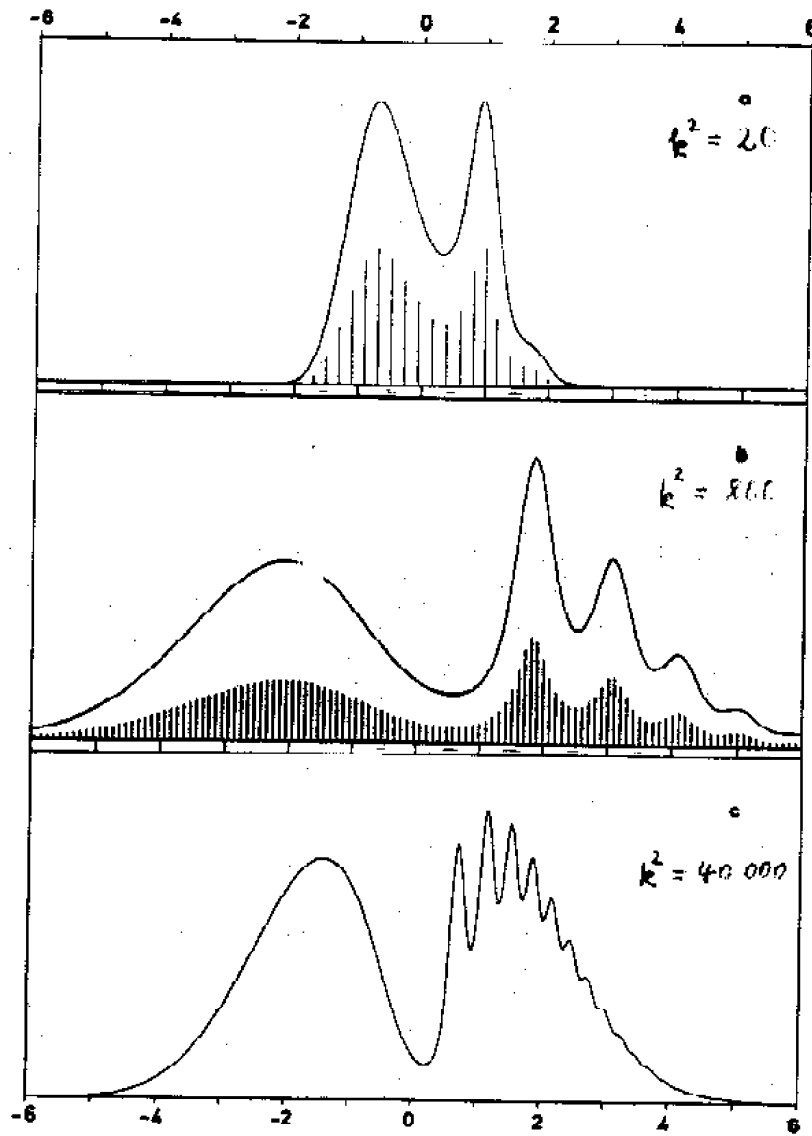


Figure 1. Exact JT line spectra and band shape curves. The band shape curves are obtained from the line spectra by convoluting them with Gaussians of width γ . (a) $\omega = 0.1, \kappa = \sqrt{0.2}$; (b) $\omega = 0.1, \gamma = 0.2$; (c) $\omega = 0.01, \kappa = 2, \gamma = 0.1$.

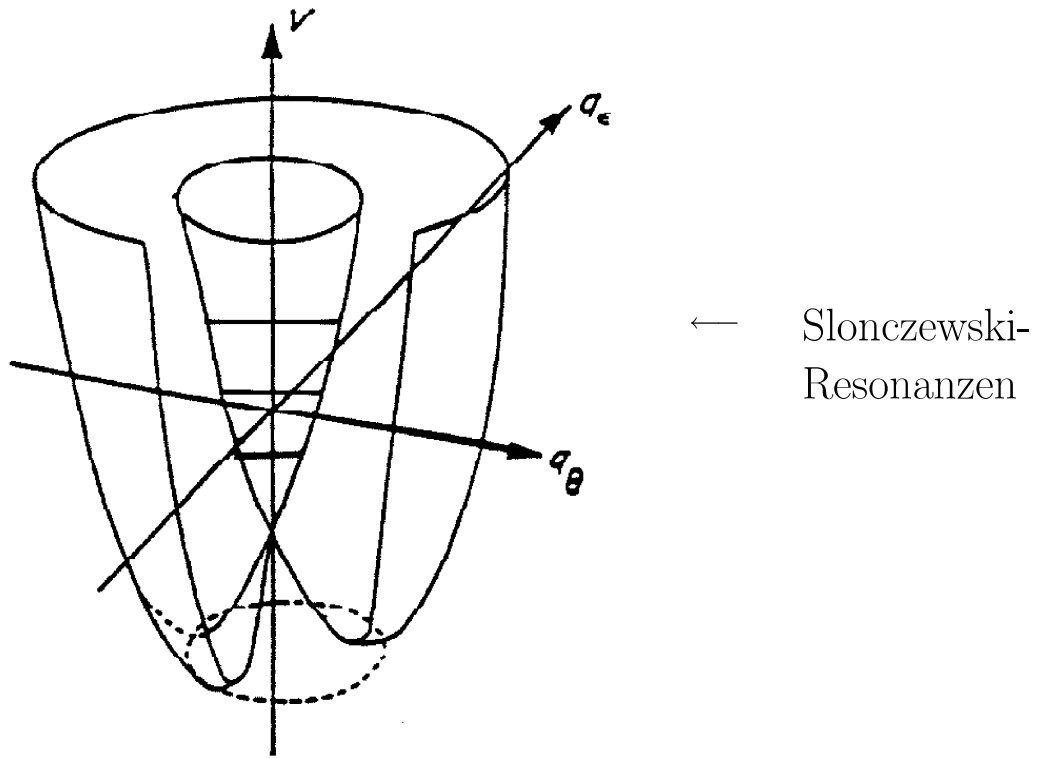
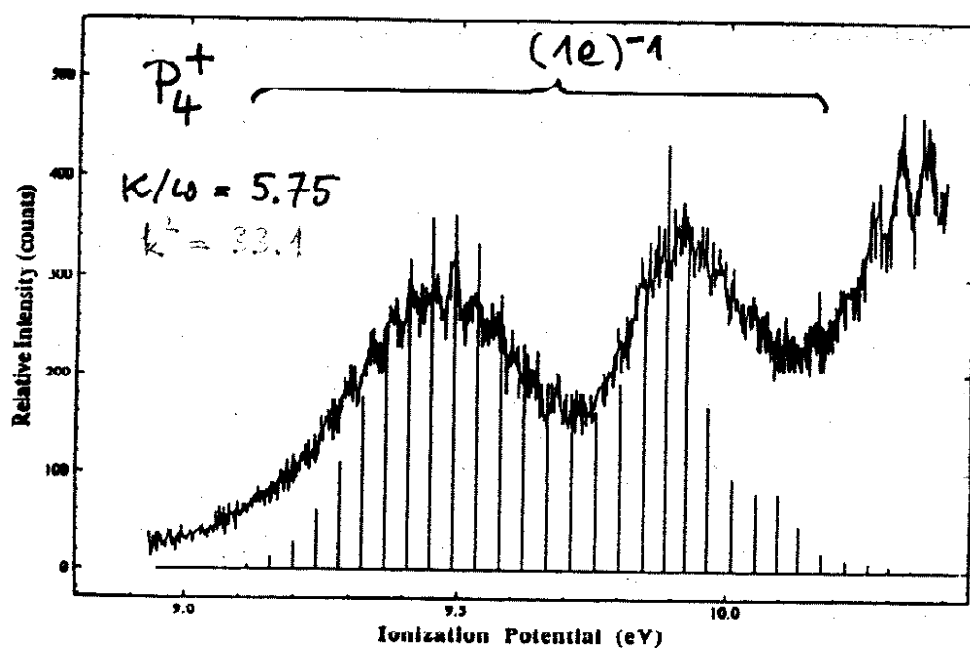
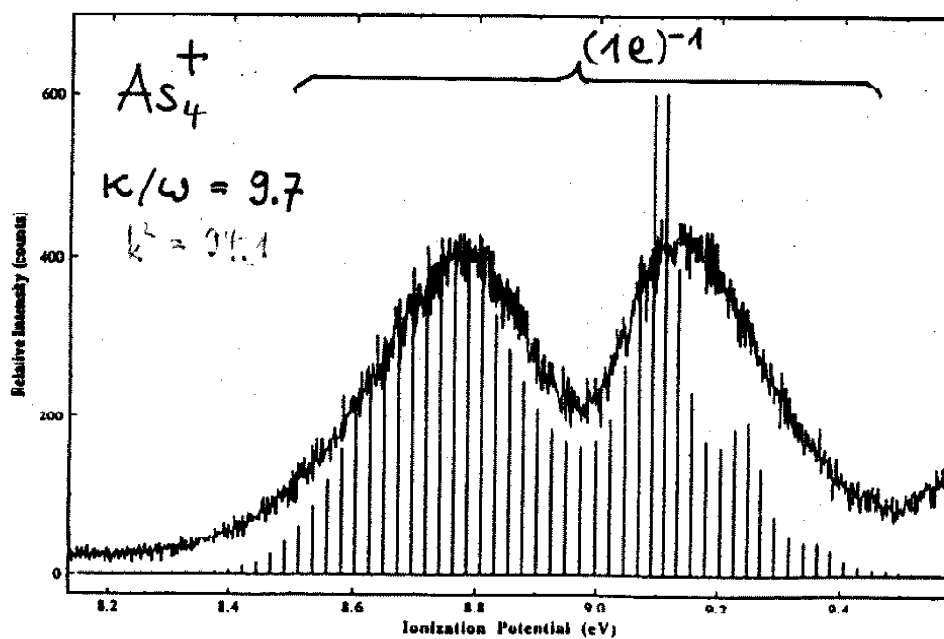


FIG. 2. Adiabatic potential surfaces of the linear $E \times e$ Jahn-Teller-Hamiltonian [Eq.(12) with $T_N = 0$], as illustrated in the two-dimensional space of the e (nuclear) coordinate.

Abb. VIII. 8



XBL 902-412



XBL 902-414

L. S. Wang et al. JCP **93**, 6318 (1990)

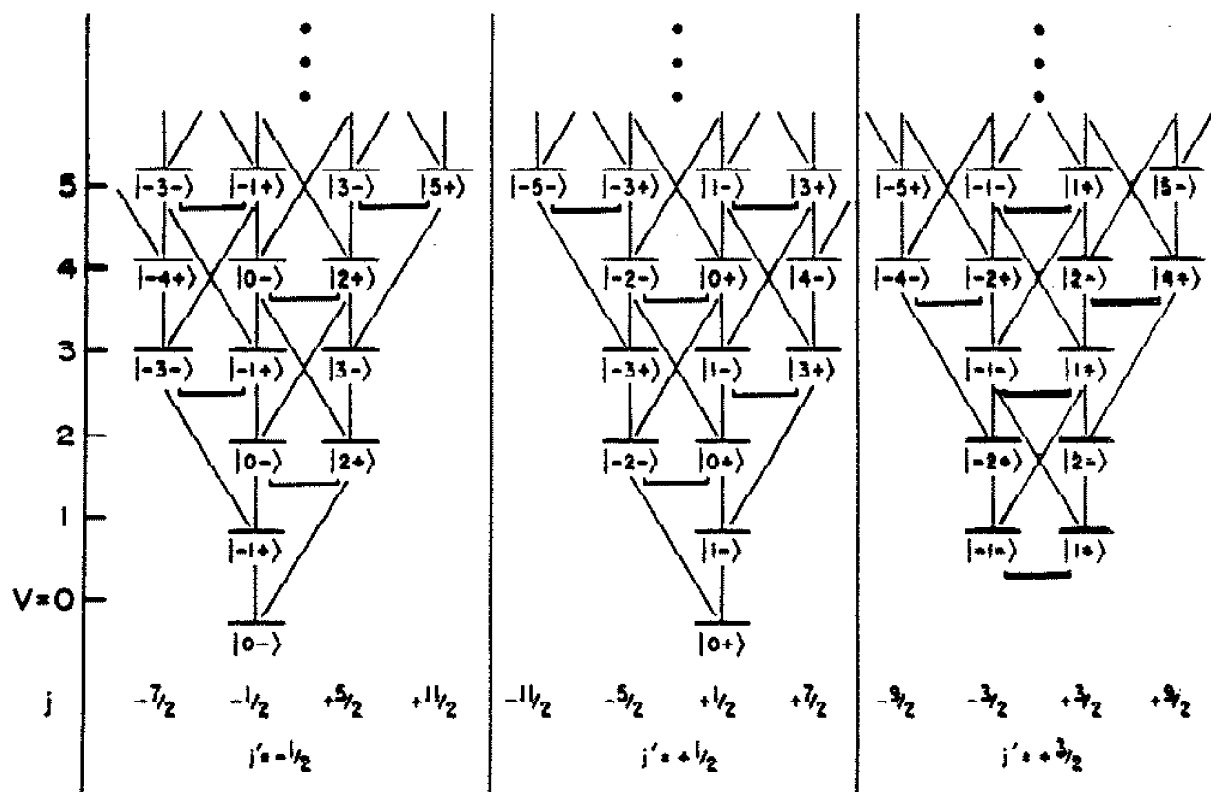
Abb. VIII. 9

Abb. VIII. 10:

Kopplungsschema für den linearen und quadratischen Jahn-Teller-Effekt.

Abb. VIII. 11:

Energieniveaus für linearen und quadratischen Jahn-Teller-Effekt als Funktion von g/κ . Beachte Aufspaltung der A_1, A_2 -Zustände (Aufhebung der $\mathbf{L}$ -bedingten Entartung im linearen Fall). E -Zustände bleiben 2-fach entartet. Für sehr große g treten neue Entartungen auf: E und A laufen zusammen; 3-fache Entartung entspricht Zuständen in den 3 symmetrieäquivalenten Potentialminima der unteren Fläche.



Whetten et al. J. Chem. Phys., Vol. 84, No. 3, 1 February 1986, 1270

Notation: $|l, 1\rangle$

FIG. 5. The coupling scheme for the linear plus quadratic single mode problem. See Fig. 3 for other conventions of this diagram. $\vec{j}$ is the good quantum number, $\vec{j} = j \pmod{3}$.

Abb. VIII. 10

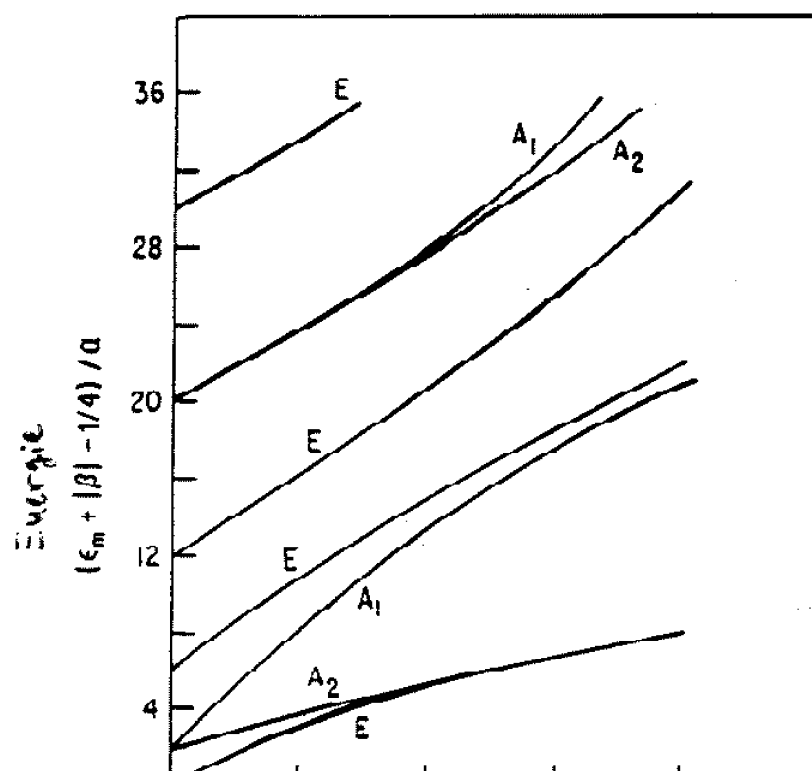


Figure 3.3. Energy levels for the quadratic $E - e$ problem. solutions of equation (3.6.). as unctons of the ratio between the quadratic and linear VC parameters, β/α (after O'Brian⁶⁴).

Bersuker, S. 82

Abb. VIII. 11

Abb. VIII. 12:

Beispiel für den linearen und quadratischen Jahn-Teller-Effekt: 2-Photonen-Absorptionsspektrum des $3s^1 E'$ -Rydberg-Zustands von sym-Triazin. Quadratische Kopplung ist schwach relativ zur linearen Kopplung. Die $7/2$ und $11/2$ -Linien erhalten starke Intensität wegen Quasi-Entartung mit $1/2$ -Linien im linearen Fall. Das Auftreten von $j > 1/2$ -Linien neben den $j = 1/2$ -Linien wird manchmal auch als "Jahn-Teller-Splitting" bezeichnet. Hier eine Konsequenz der quadratischen Kopplung.

Abb. VIII. 13:

Hochaufgelöstes PE-Spektrum von Benzol. Jahn-Teller-Splitting und Aufspaltung der $v = 1(j = 3/2)$ Linie legen κ und g eindeutig fest (für niederfrequente Mode ν_6).

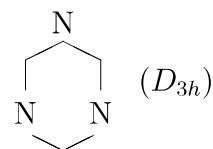
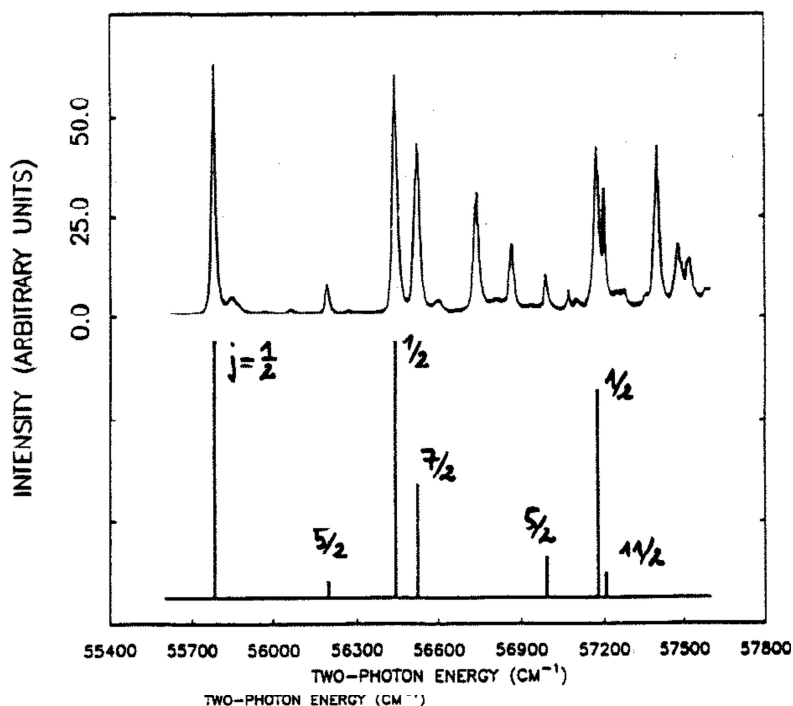
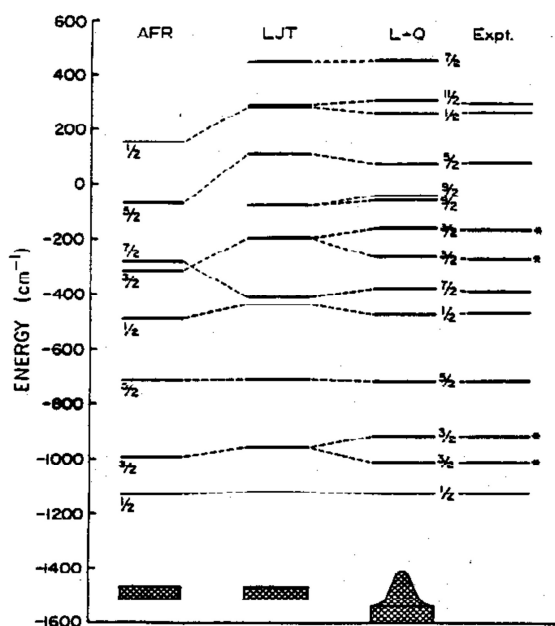


FIG. 1. Two-photon absorption spectrum of *sym*-triazine in the region from 346 to 361 nm. This band system is assigned to the Jahn-Teller active $3s^1E'$ Rydberg state. It shows a progression ion the single active Jahn-Teller mode, ν_g together with fundamental of symmetric modes ν_1 and ν_{12} and their combinations with ν_g . The stick figure shows theoretical positions and intensities for linear-plus-quadratic coupling in a single-mode numerical variational calculation (symmetric modes and their combinations with ν_g are suppressed).

$3s^1E'$
Rydberg-Zustand



} "Resonanz"

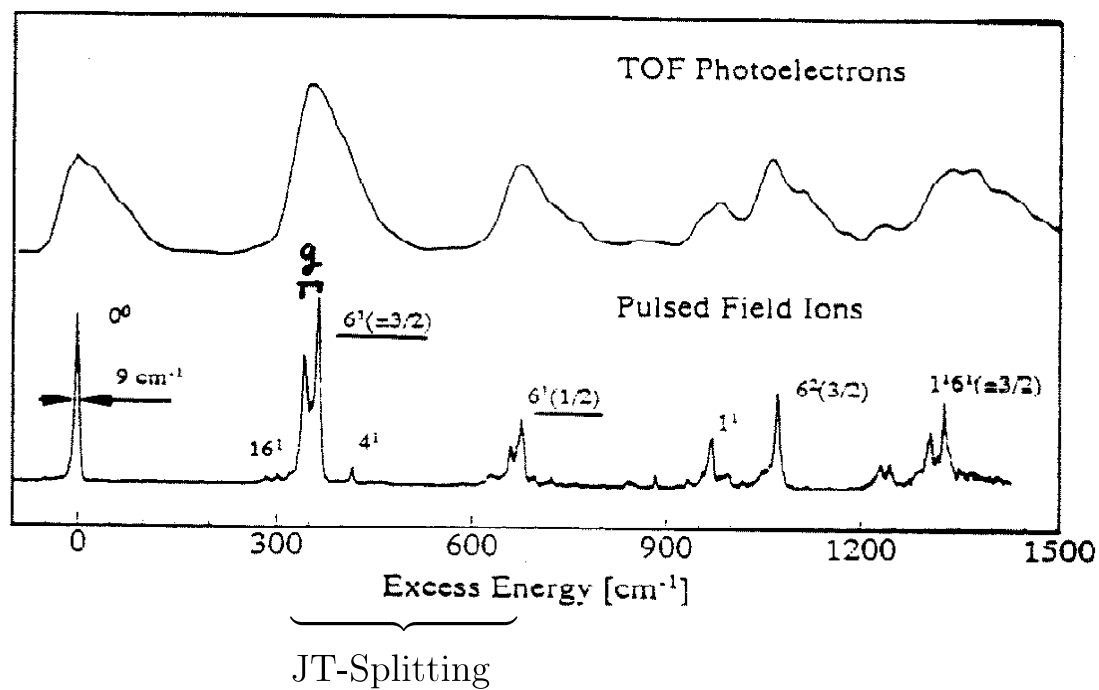
} "Resonanz"

FIG. 7. Comparison of approximate vibronic models to complete linear + quadratic coupling calculations and to experimental eigenvalues. Note that zero-point energy is explicitly accounted for in this comparison. The four columns reading from left to right area: (1) adiabatic free rotor of Longuet-Higgins *et al.* [Ref. 1]; (2) linear coupling model of Ref. 6, now with refined linear parameter $k = 2.14$; (3) full linear-plus-quadratic calculations with $k = 2.14$ and $g = 0.0046$; and (4) experiment with zero-point energy set to match column (3). The dashed lines connect states of predominately similar composition.

Whetten et al.,
JCP, 84, 1870 (1986)

Abb. VIII. 12

C_6H_6^+ (MATI-Spektrum)



H. Krause, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **97**, 5923 (1992)

Abb. VIII. 13