например Γ_4 и Γ_5 в табл. 16.1. Они всегда встречаются вместе, как вырожденная пара. Часто говорят о них так, как если бы они образовывали одно двумерное представление. Состояния с квантовым числом $J = {}^3/_2$ или ${}^5/_2$ могут реализоваться только при нечетном числе электронов. В обоих случаях представления Γ_4 и Γ_5 в правых частях (16.4) и (16.5) образуют дублет. Представление Γ_5 в правой части (16.4) — двумерное; оно относится к случаю (а), когда добавочного вырождения нет. В правой части (16.5) каждое из двух представлений Γ_6 отвечает дублету и между этими дублетами вырождения может и не быть.

Литература

1. E. P. Wigner, Nachricht. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1932, p. 546. На этой статье основана гл. 26 книги Е. Вигнера «Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров», ИЛ, 1961.
2. C. Herring, Phys. Rev. **52**, 361 (1937). (См. перевод в этом сборнике, статья № 7.)
3. R. J. Elliott, Phys Rev. **96**, 280 (1954). (См. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957, статья № 46.)

ГЛАВА 17

ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА

Для чтения этой главы необходимо серьезное знакомство с теорией малых колебаний. Мы будем также считать, что читатель имеет представление а) о теоретико-групповом подходе Вигнера [1] к рассмотрению нормальных координат, б) об адиабатическом приближении, используемом при решении уравнения Шредингера для системы взаимодействующих ядер и электронов.

17.1. Симметричные и асимметричные колебания

Любое нормальное колебание с симметрией Γ_1 (т. е. колебание, система амплитуд которого полностью симметрична) не приводит к понижению симметрии молекулы. На рис. 17.1, *а* представлена воображаемая квадратная молекула, колебание которой имеет симметрию Γ_1. В любой заданный момент времени квадратная форма молекулы сохраняется. Рассмотрим, однако, другой возможный тип колебаний, показанный на рис. 17.1, *б*. В этом случае молекула представляет собой квадрат только в те моменты времени, когда все ее атомы проходят

через соответствующие положения равновесия. В произвольный же момент времени молекула имеет форму ромба, т. е. обладает более низкой симметрией. Колебания, изменяющие исходную симметрию равновесной конфигурации, мы будем называть асимметричными. Практически к асимметричным относятся все колебания с симметрией Γ_α при $\alpha \neq 1$.

17.2. Разделение движений ядер и электронов

Полный гамильтониан молекулы или кристалла *) можно записать в виде

$$\mathscr{H} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_E(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{r}), \tag{17.1}$$

где первый член описывает кинетическую энергию ядер с массами M_I, а второй содержит кинетическую энергию электронов,

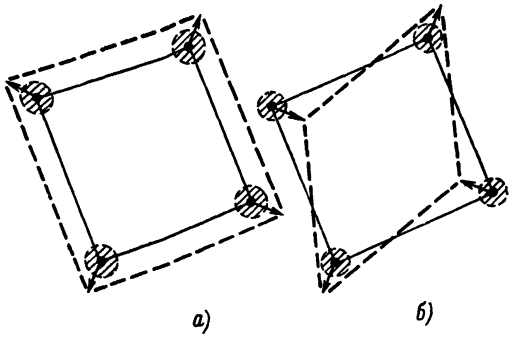


Рис. 17.1. *а*) Полностью симметричное колебание квадратной молекулы; *б*) асимметричное колебание.

энергию их кулоновского взаимодействия друг с другом и ядрами, а также кулоновское взаимодействие ядер. Совокупности координат ядер $\{\boldsymbol{X}_I\}$ и электронов $\{\boldsymbol{r}_i\}$ обозначены, соответственно, просто буквами $\boldsymbol{X}$ и $\boldsymbol{r}$. В рамках хорошо известного адиабатического приближения (приближения Борна — Оппенгеймера) предполагается, что волновую функцию можно представить в виде произведения

$$\Psi = \chi(\boldsymbol{X})\,\Phi(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{r}), \tag{17.2}$$

*) В кристаллах формализм Яна — Теллера в первую очередь применим к состояниям, не принадлежащим непрерывному спектру, например к локализованным электронам и колебательным состояниям вблизи точечных дефектов.

причем функции χ и Φ приближенно удовлетворяют двум следующим уравнениям Шредингера [2]:

$$H_E(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{r})\,\Phi_{nai}(\boldsymbol{X}; \boldsymbol{r}) = E_{nai}(\boldsymbol{X})\,\Phi_{nai}(\boldsymbol{X}; \boldsymbol{r}) \tag{17.3}$$

и

$$\left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 + E_{nai}(\boldsymbol{X})\right]\chi_{nai;\,\xi}(\boldsymbol{X}) = W_{nai;\,\xi}\,\chi_{nai;\,\xi}(\boldsymbol{X}). \tag{17.4}$$

При рассмотрении движения электронов ядерные координаты $\boldsymbol{X}$ считаются параметрами; физически это соответствует относительно медленному движению ядер по сравнению с электронами. В уравнении (17.4) собственное значение $E_{nai}(\boldsymbol{X})$, вычисленное из уравнения для электронной волновой функции (17.3), играет роль потенциальной энергии для движения ядер; последняя зависит от распределения заряда электронов, описываемого функцией Φ_{nai}. Индекс ξ нумерует колебательные состояния в такой потенциальной яме. Полная энергия системы для любой заданной комбинации электронных и колебательных состояний есть $W_{nai;\xi}$. Индексы n, α и i обозначают, соответственно, главное квантовое число, тип неприводимого представления и номер принадлежащей ему электронной собственной функции; индексом ξ обозначена совокупность аналогичных колебательных квантовых чисел.

Обычно принято решать колебательные задачи типа (17.4), классические или квантовомеханические, представляя потенциал $E_{nai}(\boldsymbol{X})$ вблизи некоторой равновесной конфигурации в виде ряда по степеням смещений из положения равновесия, $\boldsymbol{u}_I = \boldsymbol{X} - \boldsymbol{X}^0$. Пренебрегая ангармоническими членами, мы получаем

$$E_{nai}(\boldsymbol{X}) = E_{nai}(\boldsymbol{X}^0) + \sum_I \sum_\nu \left(\frac{\partial E_{nai}}{\partial u_{I\nu}}\right)_{u=0} u_{I\nu} + \\ + \frac{1}{2}\sum_I \sum_{I'} \sum_\nu \sum_{\nu'} \left(\frac{\partial^2 E_{nai}}{\partial u_{I\nu}\,\partial u_{I'\nu'}}\right)_{u=0} u_{I\nu}\,u_{I'\nu'}. \tag{17.5}$$

Если выполнить преобразование к нормальным координатам,

$$q_\xi = \sum_{I,\,\nu} S_{I\nu,\,\xi}\,u_{I\nu}, \tag{17.6}$$

то при правильном выборе матрицы S выражения для кинетической энергии ядер в уравнении (17.4) и для квадратичного члена потенциала (17.5) будут диагональны по индексам $\xi \equiv (p\gamma k)$. Слагаемое $E_{nai}(\boldsymbol{X}^0)$ есть просто постоянная; таким образом, остается рассмотреть лишь член первого порядка в

разложении (17.5). После преобразования (17.6) он принимает вид

$$\sum_{\xi}\left(\frac{\partial E_{n\alpha i}}{\partial q_{\xi}}\right)_0 q_{\xi}. \tag{17.7}$$

В элементарной теории колебаний обращение в нуль линейного члена (17.7) рассматривается как условие установления равновесной конфигурации $\{X^0\}$. Однако Ян и Теллер [3] показали, что если состояние электронов с волновой функцией $\Phi_{n\alpha i}$ вырождено по орбитальному моменту, то такой равновесной конфигурации, как правило, *не существует.*

17.3. Эффект Яна — Теллера

Поскольку в «электронном» уравнении (17.3) координаты ядер X рассматриваются как параметры, смещения u и нормальные координаты q также можно считать параметрами. Тогда из теоремы Хеллмана — Фейнмана [4] следует, что величина $(\partial E_{n\alpha i}/\partial q_{\xi})_0$ равна

$$\left(\frac{\partial E_{n\alpha i}}{\partial q_{\xi}}\right)_0 = \left(\Phi_{n\alpha i},\ \frac{\partial H_E}{\partial q_{\xi}}\Phi_{n\alpha i}\right). \tag{17.8}$$

Как электронные, так и колебательные волновые функции преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии равновесной конфигурации системы. Это позволяет нам воспользоваться обобщенными правилами отбора. Поскольку величина $q_{\xi} = q_{p\gamma k}$ по предположению преобразуется в соответствии с k-й строкой матрицы Γ_{γ}, закон преобразования производной, $\partial/\partial q_{p\gamma k}$, задается некоторой строкой матрицы Γ_{γ}^{*} (действительно, величина $q_{p\gamma k}(\partial/\partial q_{p\gamma k})$ есть скаляр, преобразующийся по представлению Γ_1). Следовательно, производная (17.8) обращается в нуль всегда, когда представление $\Gamma_{\alpha}^{*} \times \Gamma_{\gamma}^{*} \times \Gamma_{\alpha} = \Gamma_{\gamma}^{*} \times \Gamma_{\alpha}^{*} \times \Gamma_{\alpha}$ не содержит Γ_1. Обозначим для удобства

$$|\Gamma_{\alpha}|^2 \equiv \Gamma_{\alpha}^{*} \times \Gamma_{\alpha}. \tag{17.9}$$

Тогда видно, что для того, чтобы выражение (17.8) обращалось в нуль вследствие симметрии системы, необходимо, чтобы представление $|\Gamma_{\alpha}|^2$ *не содержало* Γ_{γ}. Здесь могут быть четыре интересных случая, связанных с двумя альтернативами: состояние с волновой функцией $\Phi_{n\alpha i}$ либо вырождено, либо нет ($n_{\alpha} = 1$ или $n_{\alpha} \neq 1$); смещения $q_{p\gamma k}$ принадлежат либо симметричному, либо асимметричному типу колебаний. Эти возможности перечислены в табл. 17.1.

Таблица 17.1. Условия существования эффекта Яна — Теллера

Тип колебательного состояния	Орбитальное вырождение электронного состояния: $n_\alpha = 1$ (невырожденное); $\lvert\Gamma_\alpha\rvert^2 = \Gamma_1$	Орбитальное вырождение электронного состояния: $n_\alpha > 1$ (вырожденное); $\lvert\Gamma_\alpha\rvert^2 = \Gamma_1 +$ другие представления
Γ_1 (симметричное)	$\Gamma_1^* \times \lvert\Gamma_\alpha\rvert^2 = \Gamma_1^* = \Gamma_1$, так что выражение (17.8) не обязательно обращается в нуль. Но система перестраивается до тех пор, пока это выражение «случайно» (в теоретико-групповом смысле) не обратится в нуль. Эта перестройка не изменяет первоначальной симметрии системы, поскольку она происходит путем симметричного смещения ядер	$\Gamma_1^* \times \lvert\Gamma_\alpha\rvert^2 = \Gamma_1 +$ другие, так что выражение (17.8) не обязательно обращается в нуль. К этому случаю применимы замечания, изложенные слева, в столбце $n_\alpha = 1$
Γ_γ (асимметричное)	$\Gamma_\gamma^* \times \lvert\Gamma_\alpha\rvert^2 = \Gamma_\gamma^*$ и не содержит Γ_1. Выражение (17.8) тождественно обращается в нуль в силу свойств симметрии. Равновесие возможно без нарушения исходной симметрии системы	$\Gamma_\gamma^* \times \lvert\Gamma_\alpha\rvert^2 = ?$ Ян и Теллер путем сложного расчета показали, что почти всегда (см. текст) это произведение содержит Γ_1, так что выражение (17.8) *не равно* нулю, и равновесие достигается только за счет изменения первоначальной симметрии системы

Мы сосредоточим внимание на рассмотрении правого нижнего угла таблицы, поскольку именно он соответствует эффекту Яна — Теллера. Посмотрим, обращается ли в нуль выражение (17.8), т. е. выполняется ли условие равновесия по отношению к смещениям $q_\xi = q_{\rho\gamma k}$. Ян и Теллер [3, 5], рассмотрев каждую отдельную конфигурацию атомов, которая может реализоваться для каждой точечной группы молекулы, показали, что если электронное состояние Γ_α вырождено, то произведение $\lvert\Gamma_\alpha\rvert^2$ содержит по крайней мере одно представление, отвечающее асимметричной системе смещений. Поэтому исходная конфигурация неустойчива относительно смещений такого типа. Асимметрия смещений приводит к тому, что симметрия нового равновесного состояния, в которое стремится перейти система, будет отличаться от исходной (вспомним, что асимметричное смеще-

ние сохраняет симметрию системы только при $q_\xi = 0$). В случае, показанном на рис. 17.1, можно сказать, например, что молекула не может находиться в электронном состоянии Γ_5 (двукратно вырожденное состояние, рассмотренное в разделе 3.3). Она автоматически будет стремиться перейти в состояние с ромбическим расположением атомов. Физически, как видно из рис. 17.2, неустойчивость конфигурации «вызывается» скорее не самим вырождением электронного состояния, а тем, что в любом вырожденном состоянии распределение заряда не полностью симметрично. Так, в упомянутом выше состоянии Γ_5 электронное облако выталкивает два атома наружу и позволяет двум другим атомам сместиться внутрь квадрата.

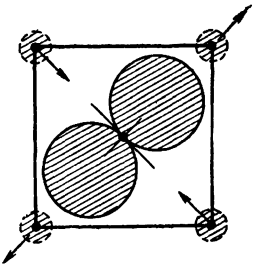


Рис. 17.2. При наличии асимметричного распределения заряда, связанного с вырожденным электронным состоянием, квадратная молекула стремится деформироваться.

Ян и Теллер обнаружили один особый случай, когда наличие вырождения не приводит к неустойчивости равновесия. Это — случай линейной конфигурации атомов. Названные авторы заметили также, что вырождение должно быть орбитальным. Двукратное спиновое вырождение Крамерса в отсутствие магнитного поля не приводит к неустойчивости системы в указанном выше смысле.

17.4. Сводка результатов

Теорема Яна — Теллера утверждает:

> Геометрическая конфигурация атомов, которой соответствует вырожденное электронное состояние, не может быть устойчивой (только в силу симметрии). Исключение составляют случаи, когда
>
> 1) конфигурация линейна,
>
> 2) вырождение есть двукратное спиновое вырождение Крамерса для молекулы с нечетным числом электронов.

Примечания. 1. Эффект будет мал, если вырождение связано с внутренними электронами, которые слабо взаимодействуют с соседними атомами. В этом случае выражение (17.8) может быть равным или почти равным нулю «случайно», а не вследствие симметрии системы.

2. Пусть система релаксирует из какой-либо конфигурации (в которой вырождение снято). Тогда энергия системы, вообще

говоря, понижается на величину, которую мы обозначим через $\Delta_{\text{ят}}$. Особого рассмотрения требует случай, когда в новой конфигурации частоты колебаний оказываются порядка $\Delta_{\text{ят}}/\hbar$. Может случиться, что при этом наряду с электронными состояниями или вместо них расщепятся колебательные уровни. Возникающие при этом «вибронные» состояния рассматривались с указанной точки зрения в статье Моффита и Лира [6].

Литература

1. E. P. Wigner, Nachricht. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1930, p. 133. (См. перевод в этом сборнике, статья № 2.)
2. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
3. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. **A 161,** 220 (1937). (См. перевод в этом сборнике, статья № 5.)
4. W. L. Clinton, B. Rice, J. Chem. Phys. **30,** 542 (1959). (См. перевод в этом сборнике, статья № 15.)
5. H. A. Jahn, Proc. Roy. Soc. **A 164,** 117 (1938). (См. перевод в этом сборнике, статья № 6.)
6. W. Moffitt, A. D. Liehr, Phys Rev. **106,** 1195 (1957).