§ 10. Эффект Яна — Теллера

Рассмотрим теперь эффект Яна — Теллера [9, 45—48]. Он был установлен при выяснении условий устойчивости симметричных конфигураций атомных ядер многоатомных молекул. Исследуя все возможные типы симметричных расположений ядер, они показали, что при вырожденном электронном состоянии всякое симметричное расположение ядер (исключая расположение по одной прямой — линейные молекулы) неустойчиво. Для доказательства использовались общие методы теории групп. Поэтому ядра смещаются так, чтобы симметрия их расположения нарушалась настолько, чтобы вырождение полностью снялось (за исключением, конечно, крамерсовского); основной терм нелинейной молекулы вследствие этой деформации может быть только невырожденным.

Физическая суть этого явления очень проста. Энергетический центр тяжести уровней при расщеплении остается таким же, как и до него (т. е. при отсутствии возмущения). Это означает, что один из уровней, появившихся при снятии вырождения, обязательно должен иметь меньшую энергию, чем имел наинизший уровень до расщепления, что и обеспечивает более низкую энергию молекулы в результате ее «самодеформации».

В этом и заключается эффект Яна — Теллера для молекул. На случай кристаллов теорему Яна — Теллера обобщил Ван-Флек [46] (см. также [49—61]). Пока еще нет полной уверенности в том, что в кристалле этот эффект имеет такой же простой смысл, как и в случае свободных молекул [см., например, Лоу (1962)]. В табл. 10.10 дана сводка типов расщеплений $(2N+1)$-кратно вырожденных уровней в кристаллических полях различной симметрии.

Видно, что для полуцелых значений N минимальное вырождение равно двум (теорема Крамерса).

Таблица 10.10

Расщепление вырожденного уровня кратности $(2N+1)$ кристаллическими полями различной симметрии

N $(=S, L, J)$	$(2N+1)$	Кубическая	Тетрагональная	Тригональная	Ромбическая
0	1	1	1	1	1
$\frac{1}{2}$	2	2	2	2	2
1	3	3	1, 2	1, 2	1, 1, 1
$\frac{3}{2}$	4	4	2, 2	2, 2	2, 2
2	5	2, 3	1, 1, 1, 2	1, 2, 2	1, 1, 1, 1, 1
$\frac{5}{2}$	6	2, 4	2, 2, 2	2, 2, 2	2, 2, 2
3	7	1, 3, 3	1, 1, 1, 2, 2	1, 1, 1, 2, 2	1, 1, 1, 1, 1, 1, 1
$\frac{7}{2}$	8	2, 2, 4	2, 2, 2, 2	2, 2, 2, 2	2, 2, 2, 2

В первом столбце указаны в возрастающем порядке квантовые числа, определяющие мультиплетность ($N=S$, или L, или J); во втором столбце показана кратность вырождения соответствующего энергетического уровня свободного иона; в последующих столбцах каждая цифра означает кратность уровня в кристаллическом поле соответствующей симметрии, число цифр в каждой клетке таблицы в этих столбцах означает число уровней, на которое данный уровень будет расщеплен в поле данной симметрии, а значение цифры указывает кратность вырождения расщепленных уровней (например, в строке для $N=3$ для поля ромбической симметрии приведено семь единиц — это означает, что семикратно вырожденный уровень в поле ромбической симметрии расщепляется на семь невырожденных уровней (с точностью до крамерсовского вырождения).