

Случай  $\chi(G) = 0$  требует особого рассмотрения, так как равный нулю характер отвечает как повороту на угол  $\pi/2$ , так и отражению. Если  $\chi(G^2) = -2$ , то мы имеем дело с поворотом на угол  $\pi/2$  и для  $\chi_v(G)$  получим

$$\chi_v(G) = (-1)^{v/2} \frac{1 + (-1)^v}{2}. \quad (101,8)$$

Если же  $\chi(G^2) = 2$ , то  $\chi(G)$  надо рассматривать как характер отражения (т. е. преобразования  $x \rightarrow x, y \rightarrow -y$ ); тогда

$$\chi_v(G) = \frac{1 + (-1)^v}{2}. \quad (101,9)$$

Аналогичным образом можно получить формулы для симметричных произведений трехмерных представлений. Нахождение поворота (или отражения), который формально соответствует элементу группы в данном представлении, легко осуществляется с помощью табл. 7. Это будет то преобразование, которое соответствует данному  $\chi(G)$  в той из изоморфных групп, в которой координаты преобразуются по этому представлению. Так, для представления  $F_1$  групп  $O$  и  $T_d$  надо брать преобразование из группы  $O$ , а для представления  $F_2$  — из группы  $T_d$ . Мы не станем останавливаться здесь на выводе соответствующих формул для характеров  $\chi_v(G)$ .

## § 102. Устойчивость симметричных конфигураций молекулы

При симметричном расположении ядер электронный терм молекулы может быть вырожденным, если среди неприводимых представлений группы симметрии есть представления с размерностью, большей чем единица. Поставим вопрос о том, может ли такая симметричная конфигурация являться устойчивой равновесной конфигурацией молекулы. При этом мы будем пренебрегать влиянием спина (если таковой вообще имеется), которое у многоатомных молекул, вообще говоря, ничтожно. Вырождение электронных термов, о котором будет идти речь, есть поэтому только орбитальное вырождение, не связанное со спином.

Для того чтобы данная конфигурация была устойчивой, энергия молекулы, как функция расстояний между ядрами, должна иметь при этом расположении ядер минимум. Это значит, что изменение энергии при малом смещении ядер не должно содержать линейных по величине смещений членов.

Пусть  $\hat{H}$  — гамильтониан электронного состояния молекулы, в котором расстояния между ядрами рассматриваются как параметры. Посредством  $\hat{H}_0$  обозначим этот гамильтониан при заданной симметричной конфигурации. В качестве величин, определяющих малые смещения ядер, можно воспользоваться нормальными коле-

бательными координатами  $Q_{\alpha i}$ . Разложение  $\hat{H}$  по степеням  $Q_{\alpha i}$  имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{\alpha, i} V_{\alpha i} Q_{\alpha i} + \sum_{\alpha, \beta, i, k} W_{\alpha i, \beta k} Q_{\alpha i} Q_{\beta k} + \dots \quad (102,1)$$

Коэффициенты  $V, W, \dots$  разложения — функции только от координат электронов. При преобразовании симметрии величины  $Q_{\alpha i}$  преобразуются друг через друга. Суммы в (102,1) переходят при этом в другие суммы того же вида. Мы можем поэтому формально рассматривать преобразование симметрии как преобразование коэффициентов в этих суммах при неизменных  $Q_{\alpha i}$ . При этом, в частности, коэффициенты  $V_{\alpha i}$  (с каждым данным  $\alpha$ ) будут преобразовываться по тому же представлению группы симметрии, по которому преобразуются соответствующие координаты  $Q_{\alpha i}$ . Это непосредственно следует из того, что, в силу инвариантности гамильтониана по отношению ко всем преобразованиям симметрии, то же самое должно иметь место для совокупности членов каждого данного порядка в его разложении, в частности для линейных членов разложения<sup>1)</sup>.

Рассмотрим некоторый вырожденный (при симметричной конфигурации) электронный терм  $E_0$ . Смещение ядер, нарушающее симметрию молекулы, приведет, вообще говоря, к расщеплению терма. Величина расщепления определится, с точностью до членов первого порядка относительно смещений ядер, секулярным уравнением, составленным из матричных элементов от линейного члена разложения (102,1)

$$V_{\rho\sigma} = \sum_{\alpha, i} Q_{\alpha i} \int \psi_\rho V_{\alpha i} \psi_\sigma dq, \quad (102,2)$$

где  $\psi_\rho, \psi_\sigma$  — волновые функции электронных состояний, относящихся к данному вырожденному терму (причем эти функции выбраны вещественными). Устойчивость симметричной конфигурации требует, чтобы линейное по  $Q$  расщепление отсутствовало, т. е. все корни секулярного уравнения должны тождественно обратиться в нуль, а это значит, что должна исчезнуть и вся матрица  $V_{\rho\sigma}$ . При этом, разумеется, мы должны рассматривать только те из нормальных колебаний, которые нарушают

<sup>1)</sup> Строго говоря, величины  $V_{\alpha i}$  должны преобразовываться по представлению, комплексно сопряженному с представлением, по которому преобразуются  $Q_{\alpha i}$ . Однако, как указывалось, если два комплексно сопряженных представления не совпадают друг с другом, то физически их все равно надо рассматривать вместе как одно представление вдвое большей размерности. Поэтому указанная оговорка не существенна.

симметрию молекулы, т. е. должны отбросить полно-симметричные колебания (соответствующие единичному представлению группы).

Поскольку  $Q_{\alpha i}$  произвольны, то матричные элементы (102,2) исчезают только, если исчезают все интегралы

$$\int \psi_{\rho} V_{\alpha i} \psi_{\sigma} dq. \quad (102,3)$$

Пусть  $D^{(el)}$  — неприводимое представление, по которому преобразуются электронные волновые функции  $\psi_{\rho}$ , а  $D_{\alpha}$  — то же для величин  $V_{\alpha i}$ ; как уже указывалось, представления  $D_{\alpha}$  совпадают с теми, по которым преобразуются соответствующие нормальные координаты  $Q_{\alpha i}$ . Согласно результатам § 97 интегралы (102,3) будут отличны от нуля, если произведение  $[D^{(el)}]^2 \times D_{\alpha}$  содержит в себе единичное представление, или, что то же, если  $[D^{(el)}]^2$  содержит в себе  $D_{\alpha}$ . В противном случае все интегралы обратятся в нуль.

Таким образом, симметричная конфигурация устойчива, если представление  $[D^{(el)}]^2$  не содержит в себе ни одного (за исключением единичного) из неприводимых представлений  $D_{\alpha}$ , характеризующих колебания молекулы. Для невырожденных электронных состояний это условие всегда выполняется, так как симметричное произведение одномерного представления самого на себя есть единичное представление.

Рассмотрим, например, молекулу типа  $\text{CH}_4$ , в которой один атом (С) находится в центре, а четыре (H) — в вершинах тетраэдра. Такая конфигурация имеет симметрию  $T_d$ . Вырожденные электронные термы соответствуют представлениям  $E$ ,  $F_1$ ,  $F_2$  этой группы. Молекула обладает одним нормальным колебанием  $A_1$  (полно-симметричное колебание), одним двукратным  $E$  и двумя трехкратными  $F_2$  (см. задачу 4 § 100). Симметричные произведения представлений  $E$ ,  $F_1$ ,  $F_2$  самих на себя равны

$$[E^2] = A_1 + E, \quad [F_1^2] = [F_2^2] = A_1 + E + F_2.$$

Мы видим, что каждое из них содержит по крайней мере одно из представлений  $E$ ,  $F_2$ , и потому рассматриваемая тетраэдрическая конфигурация при вырожденных электронных состояниях оказывается неустойчивой.

Этот результат является общим правилом, составляющим содержание так называемой *теоремы Яна—Теллера* (H. A. Jahn, E. Teller, 1937): при вырожденном электронном состоянии всякое симметричное расположение ядер (за исключением только расположения на одной прямой) неустойчиво. В результате этой неустойчивости ядра сместятся так, чтобы симметрия их конфигурации нарушилась настолько, что вырождение термина окажется

полностью снятым. В частности, можно утверждать, что нормальным электронным термом симметричной (нелинейной) молекулы может быть только невырожденный терм<sup>1)</sup>.

Исключение, как уже упомянуто, представляют только линейные молекулы. В этом легко убедиться даже без помощи теории групп. Смещение ядра, при котором последнее покидает ось молекулы, представляет собой обычный вектор с  $\xi$ - и  $\eta$ -компонентами (ось  $\xi$  направлена по оси молекулы). Мы видели в § 87, что такие векторы имеют матричные элементы только для переходов с изменением момента  $\Lambda$  относительно оси на единицу. Между тем вырожденному терму линейной молекулы соответствуют состояния с моментами  $\Lambda$  и  $-\Lambda$  относительно оси (причем  $\Lambda \geq 1$ ). Переход между ними сопровождается изменением момента по крайней мере на 2, и следовательно, матричные элементы во всяком случае обратятся в нуль. Таким образом, линейное расположение ядер в молекуле может быть устойчивым и при вырожденном электронном состоянии.

Конструктивное общее доказательство теоремы основано на следующем замечании (*E. Ruch, 1957*).

Вырождение электронных состояний, связанное с симметрией расположения ядер, может существовать только в таких точечных группах симметрии молекулы, которые содержат по крайней мере одну поворотную ( $C_n$ ) или зеркально-поворотную ( $S_n$ ) ось порядка  $n > 2$ . В таком случае среди волновых функций взаимно перпендикулярных состояний (т. е. функций базиса соответствующего представления  $D^{(el)}$ ) имеется по крайней мере одна, для которой электронная плотность  $\rho = |\psi|^2 = \psi^2$  не инвариантна по отношению к поворотам вокруг этой оси; вместе с электронной плотностью не будет симметрично по отношению к оси также и создаваемое электронами электрическое поле. В то же время в молекуле (нелинейной) существуют расположенные не на оси эквивалентные ядра — ядра, переводящиеся друг в друга поворотами  $C_n$  (или  $S_n$ ). Таким образом, эквивалентные ядра оказываются лежащими в неэквивалентных точках электрического поля. Но не требуемая симметрией поля эквивалентность положений равновесия заряженных частиц в нем невозможна в том смысле, что она могла бы быть связана лишь с невероятной случайностью.

Последовательное проведение доказательства представляет собой конкретное математическое воплощение этой физической си-

<sup>1)</sup> Физическая идея о разрушении симметрии в электронном состоянии, вырожденном в силу самой этой симметрии, была высказана *Ландау* (1934). Теорема была доказана *Яном и Теллером* (1937) путем перебора всех возможных типов симметричных расположений ядер в молекуле и исследования каждого из них указанным выше способом.

туации. Покажем, как строится такое доказательство (*E. Ruch, A. Schönhofer, 1965*)<sup>1)</sup>.

Рассмотрим (в нелинейной молекуле) какое-либо ядро (назовем его  $a$ ), лежащее вне «центра» молекулы (т. е. вне неподвижной точки преобразований ее группы симметрии) и не на главной оси симметрии, если таковая имеется<sup>2)</sup>. Пусть  $H$  есть совокупность тех преобразований симметрии молекулы, которые оставляют ядро  $a$  неподвижным;  $H$  является одной из подгрупп полной группы симметрии молекулы  $G$  и может представлять собой одну из точечных групп  $C_1, C_s, C_n, C_{nv}$ . Преобразования из  $G$ , не входящие в  $H$ , переводят ядро  $a$  в другие, эквивалентные ему ядра  $a', a'', \dots$ ; пусть  $s$  — число ядер в этой совокупности. Очевидно, что порядок подгруппы  $H$  равен  $g/s$ , где  $g$  — порядок всей группы  $G$  (т. е.  $s$  — индекс подгруппы  $H$  в группе  $G$ )<sup>3)</sup>.

Число  $s$  заведомо  $s \geq 3$ , так как для предполагаемого существования неоднмерного неприводимого представления  $D^{(el)}$  необходимо (как уже было отмечено выше) наличие по крайней мере одной оси симметрии порядка более высокого, чем 2, причем ядро  $a$  по условию на ней не находится.

Представление  $D^{(el)}$  группы  $G$  по отношению к группе  $H$  более низкой симметрии, вообще говоря, приводимо. Предположим, что в его разложении по неприводимым представлениям группы  $H$  имеется одномерное; назовем его  $d^{(el)}$ . Оно осуществляется электронной волновой функцией  $\psi$  — одной из функций базиса представления  $D^{(el)}$ . Поскольку представление  $d^{(el)}$  одномерно, квадрат  $\rho = \psi^2$  инвариантен по отношению ко всем преобразованиям из  $H$ , т. е. осуществляет единичное неприводимое представление этой группы.

Такое же (единичное) представление группы  $H$  можно осуществить, взяв в качестве базиса одно из смещений  $Q_a$  атома  $a$  — смещение в направлении вдоль радиуса-вектора, проведенного к ядру  $a$  из центра молекулы.

Применив теперь к этому смещению все операции группы  $G$ , мы получим базис некоторого (вообще говоря, приводимого) представления этой группы; назовем его  $D_Q$ . Поскольку всякое преобразование из  $G$ , не входящее в  $H$ , переводит смещение  $Q_a$  в смещение одного из других  $s - 1$  эквивалентных ядер  $a', a'', \dots$ , а смещения различных ядер, разумеется, линейно независимы, то размерность  $D_Q$  равна  $s$ . При этом смещения  $Q_a, Q_{a'}, \dots$ , образующие базис  $D_Q$ , заведомо не могут отвечать ни чистому пере-

<sup>1)</sup> Подробнее см. *E. Ruch, A. Schönhofer, Theoret. chim. acta (Berl.) 3, 291 (1965)*.

<sup>2)</sup> Под главной осью подразумевается (в не кубических и не икосаэдрических группах симметрии) ось  $C_n$  или  $S_n$  порядка  $n > 2$ .

<sup>3)</sup> Все элементы группы  $G$  можно разбить на  $s$  смежных классов  $H, G'H, G''H, \dots$ , где  $G', G''$  — элементы группы, переводящие ядро  $a$  в  $a', a'', \dots$ .

носу, ни чистому повороту молекулы как целого: при наличии трех или более эквивалентных ядер из их радиальных смещений нельзя составить таких перемещений.

Таким же путем можно получить представление группы  $G$ , применив все ее преобразования к функции  $\rho = \psi^2$ ; назовем это представление  $D_\rho$ . Размерность  $D_\rho$  может быть равной  $s$ , но может оказаться и меньшей, так как нет заведомых оснований полагать, что все  $s$  функций  $\rho$ ,  $G'\rho$ ,  $G''\rho$ , ... линейно независимы. Можно, однако, утверждать, что представление  $D_\rho$ , если и не будет совпадать с  $D_Q$ , то во всяком случае будет целиком содержаться в нем <sup>1)</sup>. Кроме того, оно не является единичным, так как квадрат  $\psi^2$  заведомо не инвариантен по отношению ко всей группе  $G$  (инвариантна лишь сумма квадратов всех функций базиса неодномерного неприводимого представления  $D^{(el)}$ ).

Установленные таким образом свойства представлений  $D_Q$  и  $D_\rho$  сразу дают требуемый результат. Действительно,  $D_Q$  — часть полного колебательного представления, а  $D_\rho$  — часть представления  $[D^{(el)}]^2$ , причем не содержащая единичного представления. Тот факт, что  $D_\rho$  содержится в  $D_Q$ , означает, следовательно, что  $[D^{(el)}]^2$  содержит в себе по крайней мере одно из неединичных колебательных представлений  $D_\alpha$ , что и требовалось доказать.

В изложенных рассуждениях, однако, еще предполагалось, что в разложении представления  $D^{(el)}$  по неприводимым представлениям подгруппы  $H$  имеется одномерное. Это предположение выполняется в подавляющем большинстве случаев. Так, оно заведомо справедливо, если  $H = C_1, C_s, C_2, C_{2v}$  (поскольку все неприводимые представления этих групп одномерны). Оно заведомо справедливо и при  $H = C_n, C_{nv}$  с  $n > 2$ , если размерность  $D^{(el)}$  нечетна (поскольку группы  $C_n, C_{nv}$  имеют лишь одно- и двумерные неприводимые представления). Рассмотрение таблиц характеров неприводимых представлений точечных групп показывает, что исключением являются двумерные представления кубических групп  $G = O, T_d, O_h$  по отношению к подгруппам  $H = C_3, C_{3v}$ .

Будем говорить для определенности о группе  $G = O$  и подгруппе  $H = C_3$  (что отражается только на обозначениях представ-

<sup>1)</sup> Утверждение состоит вообще в следующем. Пусть одно и то же представление (размерности  $f$ ) подгруппы  $H$  осуществляется различными наборами базисных функций, и пусть один из этих наборов при применении к нему всех преобразований группы  $G$  порождает представление последней с размерностью  $sf$  (где  $s$  — индекс подгруппы  $H$  в группе  $G$ ). Тогда можно утверждать, что представление группы  $G$ , порождаемое тем же способом из любого другого из указанных наборов функций, либо совпадает с первым, либо целиком содержится в нем. Строгое доказательство этого утверждения дано в цитируемой на предыдущей странице статье.

лений). Две электронные функции  $\psi_1, \psi_2$  осуществляют представление  $D^{(el)} = E$  группы  $O$ , и они же — представление  $d^{(el)} = E$  подгруппы  $C_3$ . Представление же подгруппы  $C_3$ , осуществляемое произведениями  $\psi_1^2, \psi_2^2, \psi_1\psi_2$ , есть  $[E^2] = A + E$ . Такое же представление подгруппы  $C_3$  осуществляется тремя компонентами векторов произвольного смещения  $Q_a$  ядра  $a$  в качестве базиса. Представление  $D_p$  группы  $O$  есть в данном случае  $D_p = [D^{(el) 2}] = A_1 + E$ ; оно не содержит в себе представления  $F_2$ , отвечающего вектору переноса или поворота молекулы как целого, и содержит (наряду с единичным) также и неединичное представление. Поэтому тот факт, что  $D_p$  содержится (по тем же причинам, что и выше) в представлении  $D_Q$  (в данном случае 3s-мерном), доказывает неустойчивость молекулы и в этом случае<sup>1)</sup>.

В соответствии с оговоркой в начале этого параграфа во всем предыдущем изложении вырождение электронных состояний подразумевалось имеющим чисто орбитальное происхождение. Укажем, однако, что теорема Яна—Теллера остается справедливой и при учете спин-орбитальных и спин-спиновых взаимодействий, с тем лишь отличием, что в молекулах (нелинейных) с полуцелым спином не приводит к неустойчивости двукратное Крамерсовское вырождение — в соответствии с общей теоремой, доказанной в § 60. Последнему случаю отвечают двумерные двузначные неприводимые представления двойных точечных групп. В отсутствии неустойчивости в этом случае можно убедиться уже следующим формальным образом. Для выяснения правил отбора матричных элементов (102,3) в случае двузначных представлений  $D^{(el)}$  надо рассматривать не симметричные, а антисимметричные произведения  $\{D^{(el) 2}\}$  (см. § 99). Но для всех двузначных неприводимых представлений с размерностью 2 эти произведения совпадают с единичным представлением, т. е. заведомо не содержат в себе представлений, отвечающих каким-либо не полно-симметричным колебаниям молекулы.

### § 103. Квантование вращения волчка

Исследование вращательных уровней многоатомной молекулы часто затрудняется необходимостью рассматривать вращение одновременно с колебаниями. В качестве предварительной задачи мы рассмотрим вращение молекулы как твердого тела, т. е. с «жестко закрепленными» атомами (волчок).

Пусть  $\xi\eta\xi$  — система координат с осями, направленными вдоль трех осей инерции волчка и вращающаяся вместе с ним. Соот-

<sup>1)</sup> Еще один исключительный случай составляют четырехмерные представления икосаэдрических групп. Этот случай рассматривается аналогичным образом и приводит к тому же результату.