

УДК 541.51 : 541.57 : 541.67

## ТЕОРЕМА ЯНА-ТЕЛЛЕРА

*Норман С. Хэм\**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	1010
Предсказания теоремы . . . . .	1010
Статическая проблема . . . . .	1010
Динамическая проблема . . . . .	1013
Примеры вырожденных основных состояний . . . . .	1014
Ионы металлов первого переходного периода . . . . .	1014
Гексафториды металлов третьего переходного периода ( $5d$ ) . . . . .	1017
Отрицательный ион бензола . . . . .	1018
Примеры вырожденных возбужденных состояний . . . . .	1019
Ионы металлов первого переходного периода ( $3d$ ) . . . . .	1019
Бензол и положительный ион бензола . . . . .	1021
Заключение . . . . .	1022

## ВВЕДЕНИЕ

Теорема Яна — Теллера утверждает, что симметричная многоатомная нелинейная молекула, у которой орбитальное электронное состояние является вырожденным, должна претерпевать искажение и переходить в менее симметричную форму с более низкой энергией<sup>1</sup>. Молекула, у которой вырождено общее спин-орбитальное электронное состояние, также должна быть неустойчивой, кроме случая двукратного спинового вырождения при нечетном числе электронов<sup>2</sup>. Эти общие положения существенны при определении структурных параметров, магнитных свойств и спектров таких систем. Ян и Теллер не привели примеров, иллюстрирующих доказанную ими теорему. Ван Флек в 1939 г. впервые количественно оценил соответствующие эффекты<sup>3</sup>. В последующие 15 лет теорема лишь изредка упоминалась в литературе, но с 1955 г. интерес к ней возобновился как с теоретической, так и практической стороны\*\*. Настоящий обзор посвящен краткому рассмотрению предсказаний, основанных на этой теореме, и обсуждению наиболее простых и ясных примеров в свете таких предсказаний.

## Предсказания теоремы

## Статическая проблема

Происхождение сил, искажающих симметричную молекулу, может быть понято при обсуждении следующей простой электростатической модели<sup>5</sup>. Рассмотрим молекулу  $X\bar{Y}_6$ , в которой центральный атом или

\* Доклад на 3-й Австралийской конференции по спектроскопии 22—24 авг. 1961 г. в Сиднее. *Spectrochimica Acta*, 18, 775 (1962). Перев. с англ. А. А. Стрельникова под ред. М. Е. Дяткиной.

\*\* Теоретические основы теории Яна — Теллера рассмотрены во введении к статье Эпика и Прайса<sup>4</sup>, где дан обзор статистической проблемы.

ион X координирует вокруг себя по вершинам октаэдра шесть лигантов Y с использованием  $d$ -электронов X. На рис. 1 показано пространственное расположение пяти независимых зарядовых распределений  $d$ -электрона относительно октаэдра. Пятикратно вырожденный набор  $d$ -орбит разделяется на двукратно вырожденный набор симметрии  $e_g$  с зарядовым распределением, направленным к вершинам октаэдра,

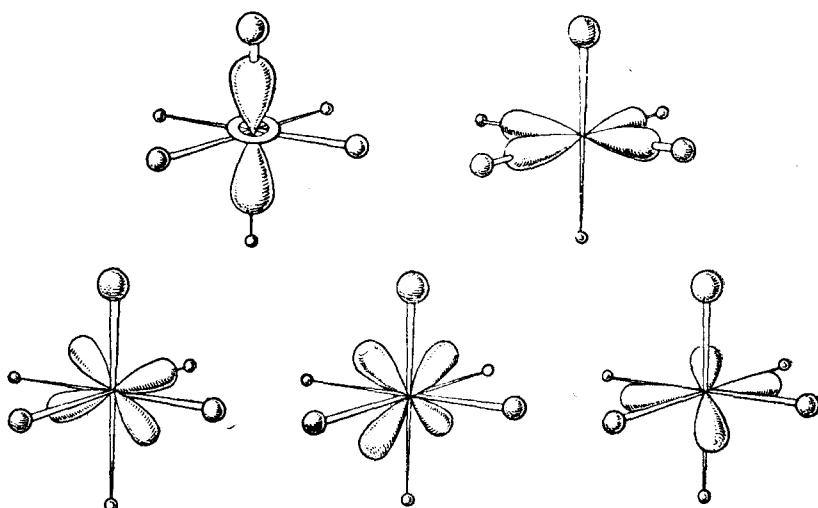


Рис. 1. Трехмерная полярная диаграмма, показывающая распределение одного  $3d$ -электрона в зависимости от углов  $\theta$  и  $\varphi$ . Шесть лигандов в вершинах октаэдра определяют оси  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Общая плотность электронного облака получается при умножении угловой части функции на радиальную в каждой точке. Два верхних рисунка изображают орбиты  $e_g$  а три нижних — орбиты  $t_{2g}$ . Орбиты  $t_{2g}$  более устойчивы, чем орбиты  $e_g$ .

т. е. к лигандам, и на трехкратно вырожденный набор симметрии  $t_{2g}$  с зарядовым распределением, направленным по линиям, расположенным между лигандами. Рассмотрим теперь центральный ион, в котором имеется одно пустое место в группе орбит  $e_g$ , например, система  $d^9$  в  $\text{Cu}^{+2}$ . Нехватка электрона на одной из  $e_g$ -орбит уменьшает экранирование между отрицательно заряженными лигандами и положительно заряженным центральным ионом, поэтому лиганда будут сдвигаться к центральному атому. При этом сдвигаться к центральному атому будут либо два, либо четыре лиганда. На основании таких простых соображений невозможно предсказать какое искажение предпочтительнее, но можно ожидать, что в ионах, в которых зарядовое распределение направлено к лигандам, октаэдр будет искажаться так, что либо две вершины окажутся на коротких расстояниях, а четыре — на длинных, либо две вершины на длинных, а четыре — на коротких. Если же центральный ион имеет зарядовое распределение с симметрией типа  $t_{2g}$ , то искажающее действие окажется значительно меньше, так как зарядовое распределение не направлено к лигандам. Из рассмотренной модели следует вывод о том, что октаэдрическая молекула или комплекс с дважды вырожденным зарядовым распределением (в состоянии  $E$ ) будет испытывать заметное тетрагональное искажение, тогда как молекула в трижды вырожденном состоянии искажится в значительно мень-

шей степени. Силы, стремящиеся снять спиновое вырождение, будут также незначительны по величине, так как они действуют по механизму спин-орбитального взаимодействия. Однако для элементов следующих периодов периодической системы они могут быть больше.

Ян и Теллер дали теоретико-групповое доказательство своей теоремы. Энергетические уровни искаженной конформации молекулы были получены при помощи матриц возмущения, элементы которых выражались в виде степенных рядов от величин ядерных смещений. Эти матричные элементы оценивались с точностью до членов, содержащих ядерные смещения в первой степени с использованием электронных волно-

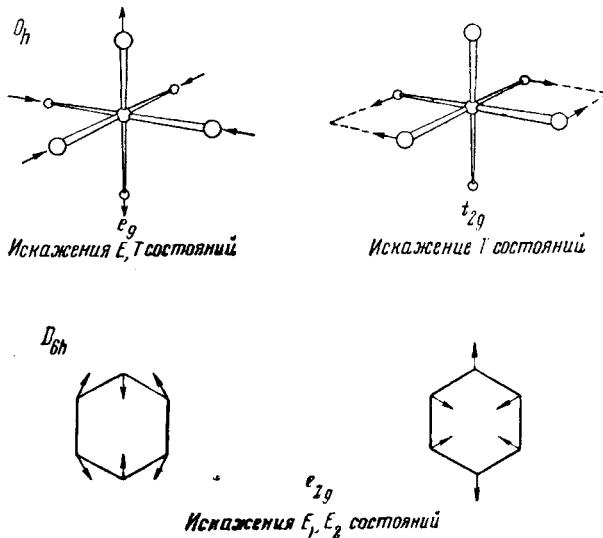


Рис. 2. Искажения Яна — Теллера для октаэдрических ( $O_h$ ) и гексагональных ( $D_{6h}$ ) молекул. Показана только одна компонента каждого вырожденного смещения

вых функций, в которых координаты ядер входили как параметры. Было показано, что для любых молекул, кроме линейных, всегда имеется по крайней мере одно не полно-симметричное смещение ядер, которое понижает энергию вырожденного электронного состояния. На рис. 2 показано направление таких смещений для молекул с симметриями  $O_h$  и  $D_{6h}$ . При симметрии  $O_h$  дважды вырожденное смещение  $e_g$  искажает либо дважды вырожденное, либо трижды вырожденное состояние, тогда как трижды вырожденное смещение  $t_{2g}$  искажает только трижды вырожденное состояние. При симметрии  $D_{6h}$  оба смещения  $e_{2g}$  будут искажать либо состояния  $E_1$ , либо  $E_2$  — единственно возможные дважды вырожденные состояния при этой симметрии.

Однако по мере того, как величина искажения приближается к амплитуде типичного «нулевого» колебания, а энергия искажения достигает нулевой колебательной энергии, появляется взаимодействие между электронным и колебательным движениями<sup>6, 7</sup>.

### Динамическая проблема

Эффекты, возникающие в такой динамической ситуации при наличии упомянутого взаимодействия, могут быть поняты при анализе идеального случая<sup>8</sup>. Рассмотрим электрон, двигающийся по круговой орбите с угловым моментом, равным единице; такое движение может происходить либо по, либо против часовой стрелки, поэтому электронное состояние дважды вырождено (если пренебречь спином). Рассмотрим затем ядерный остов, подвергающийся двумерному эллиптическому искажению в плоскости, т. е. ядра, двигающиеся как двумерный гармонический осциллятор. Значения колебательной энергии определяются параболической поверхностью энергии, изображенной на рис. 3, а. В случае полного отсутствия взаимодействия между электронным и колебательным движениями, общая энергия будет равна просто сумме электронной и колебательной энергий. Однако с увеличением амплитуды искажений или колебаний электронное и колебательное движения могут смешиваться, и в этом случае энергия комбинированного движения будет определяться двумя потенциальными поверхностями, изображенными на рис. 3, б. Комбинированное движение как и комбинированный потенциал, определяющий это движение, по-прежнему имеют круговую симметрию и система в целом по-прежнему дважды вырождена. Высшие приближения в описании комбинированного движения добавляют к обоим поверхностям узловые точки<sup>9</sup>.

Далее возникают различные случаи в зависимости от относительных величин: а) энергии искажения, вызывающей сепарацию потенциальных поверхностей, б) колебательной нулевой энергии или ее уровня над ямой потенциальных поверхностей, в) высоты узловых точек. Если массы велики, то движение происходит в нижней части потенциальной ямы и ниже узловых точек, именно такой случай соответствует искаженной конформации. Такое искажение можно обнаружить при помощи рентгено-структурного анализа и в спектрах. Однако, если ядро за счет своей колебательной энергии способно к туннельному эффекту через узловые точки, то любые измеряемые свойства могут проявлять изотропию, т. е. сохранение симметрии при высоких температурах, но при низких температурах, вероятно, будет проявляться анизотропия, т. е. искажение симметрии. Если нулевая энергия близка к энергии искажения, то движение, очевидно, не ограничено той или иной потенциальной поверхностью, и общая волновая функция не может быть произведением электронной и колебательной волновых функций. В этом случае появляется возможность наблюдать специфические колебательные эффекты в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния, а в колебательных правилах отбора для разрешенных электронных переходов появляется вырожденное электронное состояние. Обычные колебательные правила отбора для разрешенного электронного перехода  $A \leftrightarrow E$  состоят в том, что полно-симметрические колебания могут проявляться одиночными квантами, а дважды вырожденные колебания могут изменяться только по два кванта.

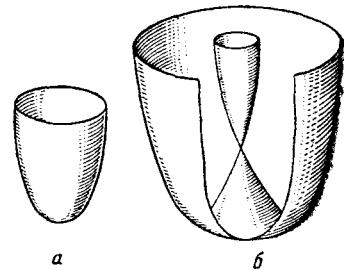


Рис. 3. а — поверхность потенциальной энергии ядер, двигающихся как двумерный гармонический осциллятор, б — поверхность потенциальной энергии ядер, двигающихся как двумерный гармонический осциллятор, с учетом комбинирования электронного и колебательного движений

В случае комбинированного движения это последнее правило изменяется так, что появляется нечетное число квантов дважды вырожденных колебаний<sup>8, 10</sup>.

### Примеры вырожденных основных состояний

В обсуждаемых примерах удобно различать случаи основных вырожденных состояний и случаи возбужденных вырожденных состояний. Для основных состояний мы рассмотрим такие свойства, как рентгеноструктурные данные, спектры парамагнитного резонанса, инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния.

#### Ионы металлов первого переходного периода

Имеется много сведений о ионах металлов первого переходного периода в октаэдрическом окружении, когда центральный ион окружен шестью такими лигандами, как ионы фтора или кислорода, или молекулы воды. Эти три типа лигандов обычно дают октаэдрические высокоспиновые комплексы, в которых центральный ион обычно имеет максимальное число неспаренных электронов. В табл. 1 приведены высокоспиновые основные состояния для конфигураций  $d^n$  при октаэдрической координации.

ТАБЛИЦА 1

**Высокоспиновые основные состояния ионов металлов первого переходного периода при октаэдрической координации**

Конфигурация	Симметрия	Ожидаемоеискажение из-заорбитального вырождения
$d^1$	$^2T_{2g}$	малое
$d^2$	$^3T_{1g}$	малое
$d^3$	$^4A_{2g}$	0
$d^4$	$^5E_g$	большое
$d^5$	$^6A_{1g}$	0
$d^6$	$^5T_{2g}$	малое
$d^7$	$^4T_{2g}$	малое
$d^8$	$^3A_{1g}$	0
$d^9$	$^2E_g$	большое

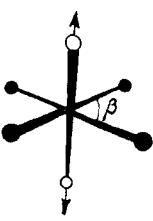
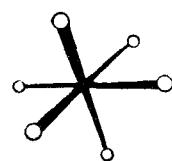
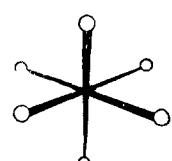
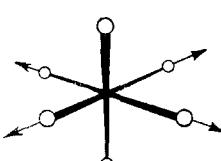
Дважды вырожденное  $E_g$  состояние является основным только для конфигураций  $d^4$  и  $d^9$ . Оно соответствует зарядовому распределению, направленному к лигандам, и более подвержено тетрагональным искажениям, чем трижды вырожденные зарядовые распределения  $T_{1g}$  и  $T_{2g}$ . Поэтому больших искажений следует ожидать для конфигураций  $d^4$  и  $d^9$ , меньших — для  $d^1$ ;  $d^2$ ;  $d^6$  и  $d^7$ , а у невырожденных систем  $d^3$  и  $d^8$  искажений быть не должно<sup>11</sup>.

**Структурные данные.** В табл. 2 собраны данные для ионов переходных металлов, окруженных по октаэдру ионами фтора, полу-

ченные при изучении дифракции рентгеновских лучей. В первом столбце табл. 2 приведены данные для дифторидов  $MF_2$ . Эти вещества имеют структуру рутила, в котором имеется два сорта ионов фтора: четыре иона одного сорта в плоскости и два иона другого сорта в перпендикулярной плоскости<sup>12-15</sup>. Цифры в таблице означают разницу в длинах связей  $M-F$ , образуемых четырьмя ионами первого сорта и двумя ионами второго сорта. Для дифторидов магния ( $CaF_2$  не имеет структуры рутила), марганца, кобальта, никеля и цинка эта разница мала и положительна, но для  $d^4$  и  $d^9$  дифторидов хрома и меди она явно отрицательна, т. е. в этих двух случаях имеются две длинные и четыре короткие связи. Для трифторидов<sup>16</sup> правильный октаэдр сохраняется для титана, хрома, железа и кобальта, но для марганца существуют три пары разных расстояний до ионов фтора, т. е. при конфигурации  $d^4$  снова наблюдается аномалия. Аналогично, среди соединений типа  $KMF_3$ , которые кристаллизуются с образованием идеальной кубической

ТАБЛИЦА 2

Структурные данные для некоторых соединений металлов первого переходного периода ( $3d$ )

					
$\beta = 79^\circ$ Структура рутила Величина $\Delta$ [(4) — (2)]					
$d^0$	MgF <sub>2</sub>	0,015	TiF <sub>3</sub>	—	—
$d^1$	—	—	VF <sub>3</sub>	—	—
$d^2$	—	—	CrF <sub>3</sub>	—	—
$d^3$	—	—		—	—
$d^4$	CrF <sub>2</sub>	-0,43	MnF <sub>3</sub>	{ 2,09(2) 1,91(2) 1,79(2) }	—
$d^5$	MnF <sub>2</sub>	0,01	FeF <sub>3</sub>	—	KMnF <sub>3</sub>
$d^6$	FeF <sub>2</sub>	0,43	CoF <sub>3</sub>	—	KFeF <sub>3</sub>
$d^7$	CoF <sub>2</sub>	0,004	—	—	KCoF <sub>3</sub>
$d^8$	NiF <sub>2</sub>	0,01	—	—	KNiF <sub>3</sub>
$d^9$	CuF <sub>2</sub>	-0,34	—	—	KCuF <sub>3</sub>
$d^{10}$	ZnF <sub>2</sub>	0,016	—	—	KZnF <sub>3</sub>
Идеальная перовскитовая структура. Длины связей Cu—F					
Структура фторшпинели. Величина $\Delta$ [(4) — (2)]					

П р и м е ч а и е: Величина  $\Delta$  [(4) — (2)] является разницей между длиной связи металла с одним из четырех ионов F<sup>-</sup> первого сорта и длиной связи металла с одним из двух ионов F<sup>-</sup> второго сорта, угол  $\beta = 79^\circ$ .

структуры типа перовскита, имеется монокристалл KCuF<sub>3</sub> с конфигурацией  $d^9$ , в котором октаэдр из ионов фтора удлинен<sup>17, 18</sup>. Для соединений типа K<sub>2</sub>MF<sub>4</sub>, фторшпинелей при конфигурации  $d^9$  имеются четыре длинные связи и две короткие, т. е. искажение противоположно наблюдаемому в дифторидах<sup>19</sup>. Эти структурные примеры полностью подтверждают предсказание о том, что искажения должны быть велики при конфигурациях  $d^4$  и  $d^9$  и малы в остальных случаях. Однако необходимо рассматривать и другие эффекты, на что указывают данные для FeF<sub>2</sub> и CoF<sub>2</sub> (для обоих ожидались малые искажения) и для MnF<sub>3</sub> и KCuF<sub>3</sub>, у которых неожиданно появляются три пары различных длин связей.

Для ионов переходных металлов с конфигурацией  $d^4$ , окруженных октаэдром из других лигандов, не хватает структурных данных. Оргел и Дьюониц полагают, что для большого числа комплексов Cu<sup>+2</sup>  $d^9$  наличие четырех коротких и двух длинных связей является более обычным и предпочтительным, чем квадратная копланарная структура. Оксислы переходных металлов MO при высокой температуре все имеют структуру каменной соли за исключением Cu<sup>+2</sup>. К сожалению, структура окиси хрома CrO не известна<sup>20</sup>.

Спектры парамагнитного резонанса. Ионы переходных металлов и их комплексы с незаполненными  $d$ -оболочками и нескомпенсированными угловыми моментами часто оказываются парамагнитными. Спектры парамагнитного резонанса монокристаллов, т. е. зеemanовские

расщепления основного состояния во внешнем магнитном поле, являются очень чувствительным индикатором симметрии парамагнитного комплекса. Лоу<sup>21</sup> исследовал ряд спектров парамагнитного резонанса ионов переходных металлов, внедренных в монокристалл оксида магния таким образом, что ион переходного металла оказывался окруженным октаэдром из ионов кислорода. Для того чтобы обсуждать спектры парамагнитного резонанса необходимо рассмотреть состояния комплексов с учетом спин-орбитального взаимодействия, так как для многих ионов угловой момент основного состояния имеет почти чисто спиновое происхождение.

ТАБЛИЦА 3

**Свойства основных состояний ионов металлов первого переходного периода  
в монокристалле MgO**

	Cr <sup>3+</sup> : MgO	Mn <sup>2+</sup> : MgO	Fe <sup>2+</sup> : MgO	Co <sup>2+</sup> : MgO	Ni <sup>2+</sup> : MgO
Симметрия основного состояния и значение $J^*$	$^4A_{2g}; ^3/2$	$^6A_{1g}; ^5/2$	$^5T_{2g}; ^1$	$^4T_{1g}; ^1/2$	$^3A_{2g}; ^1$
Краткость вырождения по $J$	4	6	3	2	3
Предсказанное искажение	очень малое	0	малое	0	очень малое
Значение $g$ -фактора (всегда изотропный).	1,98000	2,0014	3,4277	4,2785	2,227

\* Значение суммарного спинового и орбитального углового момента (прим. переводчика).

В табл. 3 приведены соответствующие данные для ряда ионов. Основные состояния для конфигураций  $d^3$ ;  $d^5$ ;  $d^6$ ;  $d^7$  и  $d^8$  имеют кратности вырождения 4, 6, 3, 2 и 3 соответственно. Из них только конфигурации  $d^6$  и  $d^7$  имеют орбитальное вырождение, а остальные конфигурации ( $d^3$ ,  $d^5$  и  $d^8$ ) имеют только спиновое вырождение, так что для них следует ожидать лишь очень небольшого искажения. Для  $\text{Co}^{2+}$  с конфигурацией  $d^7$  и нечетным числом  $d^7$  электронов нижний уровень с учетом спин-орбитального взаимодействия является дублетом и в такой системе вовсе не следует ожидать искажения, так как по теореме Крамерса электростатические силы не могут снять двукратное спиновое вырождение. В случае же  $\text{Fe}^{2+}$  следует ожидать небольшого искажения и из-за орбитального и из-за спинового вырождения. Однако спектры парамагнитного резонанса монокристаллов показывают, что в обоих этих случаях  $g$ -фактор изотропен, т. е. что локальная симметрия парамагнитных ионов точно кубическая. Некоторая сложность в случае  $\text{Fe}^{2+}$  состоит в том, что наблюдается запрещенная линия при половинном значении поля, но ее  $g$ -фактор изотропен, поэтому если и есть какие-то искажения, то они совершенно беспорядочны. Причина такого явления не ясна.

В гексагидратах переходных металлов, в которых ионы окружены октаэдром из шести молекул воды, спектры парамагнитного резонанса более сложны, потому что октаэдры в кристаллах слегка искажаются. Наиболее интересный гексагидрат  $\text{Cu}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_6$  получается в процессе приготовления смешанных кристаллов гексагидратных фторсиликатов меди и цинка. Для него  $g$ -фактор изотропен выше  $90^\circ\text{K}$ , но становится анизотропным ниже  $20^\circ\text{K}$ <sup>22</sup>. Это удивительно, так как следовало бы ожидать, что дважды вырожденный основной орбитальный уровень расщепится на два спиновых дублета в результате суммарного действия

поля лигандов и спин-орбитального взаимодействия. Тогда  $g$ -фактор был бы анизотропным. Абрагам и Прайс объяснили наблюдаемую изотропию при помощи динамической модели: октаэдр свободно переходит в одну из трех возможных идентичных тетрагонально искаженных конформаций, поэтому усреднение всевозможных искаженных конформаций обусловливает изотропию  $g$ -фактора<sup>23</sup>. При низких же температурах переход между идентичными искаженными конформациями затрудняется и  $g$ -фактор становится анизотропным<sup>24</sup>.

### Гексафториды металлов третьего переходного периода ( $5d$ )

Гексафториды вольфрама, рения, осмия, иридия и платины представляют собой интересные примеры влияния вырождения основного состояния на колебательные спектры<sup>25</sup>. Спектры этих молекул указывают на октаэдрическое строение и не дают прямых доказательств по-

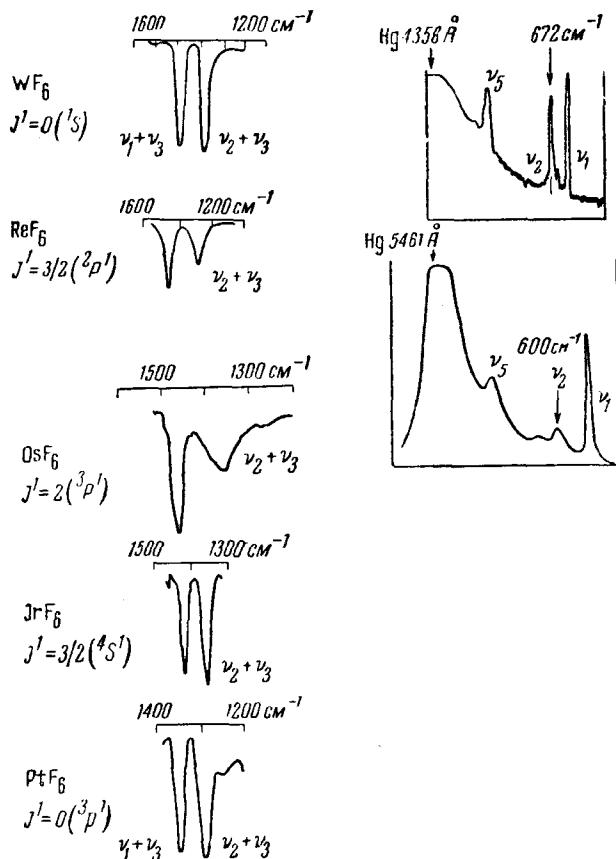


Рис. 4. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния гексафторидов металлов третьего переходного периода. Слева — на рисунке показаны инфракрасные спектры, а справа — спектры комбинационного рассеяния. У  $\text{OsF}_6$  в спектрах комбинационного рассеяния наблюдаются только линии  $\nu_1$  и  $\nu_5$ . При прочих равных условиях линия  $\nu_2$  наблюдается у  $\text{IrF}_6$  и не наблюдается у  $\text{OsF}_6$ . Спектр комбинационного рассеяния для  $\text{PtF}_6$  не получен. Значения основных состояний  $J^1$  взяты из работы Моффита и сотрудников<sup>26</sup>

стоянных отклонений симметрии  $O_h$ . Однако на рис. 4 показаны две особенности, наблюдаемые в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния. Во-первых: дважды вырожденное ( $e_g$ ) колебание  $v_2$ , активное в спектре комбинационного рассеяния, легко наблюдается у  $\text{WF}_6$  и  $\text{IrF}_6$  и в виде слабой линии у  $\text{ReF}_6$ . Эта частота совсем не наблюдается в сравнимых условиях у  $\text{OsF}_6$ , а для  $\text{PtF}_6$  вообще не получен спектр комбинационного рассеяния, так как это соединение темно-красного цвета. Во-вторых: инфракрасные комбинационные полосы  $v_2+v_3$  и  $v_1+v_3$  легко наблюдаются и одинаково четки для вольфрама, иридия и платины, но для осмия и рения полоса  $v_2+v_3$  значительно шире, чем  $v_1+v_3$ .

Заметим, что колебание  $v_2$  с симметрией  $e_g$  участвует в переходах даже в случае рения и осмия.

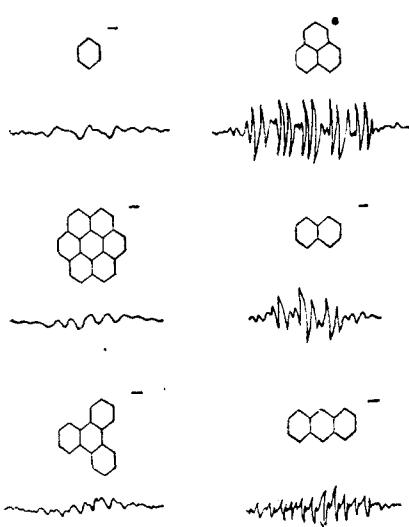
Эти гексафториды имеют ноль, один, два, три и четыре  $5d$ -электронов помимо заполненных оболочек, и константа спин-орбитального взаимодействия для этих атомов довольно велика (около  $3000 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому ею нельзя пренебрегать при расчете кратности вырождения основного состояния<sup>26</sup>. Эффективные значения  $J$  тогда будут соответственно  $0, \frac{3}{2}, 2, \frac{3}{2}$  и  $0$ , так что гексафториды рения, осмия и иридия будут иметь соответственно 4-, 5- и 4-кратно вырожденные основные состояния. Орбитальной частью основного состояния иридия является в основном  $S$ -состояние, обладающее шаровой симметрией, тогда как орбитальные части в случае рения и осмия — это в основном  $P$ -состояния. Поэтому для рения и осмия следует ожидать

Рис. 5. Спектры электронного спинового резонанса отрицательных ионов бензола, коронена, трифенилена, нафталина, антрацена и радикала перинафтенила

более отчетливого проявления эффектов, связанных с вырождением, чем для иридия, что и наблюдается на опыте. В соответствующих гексафторидах металлов второго переходного периода ( $4d$ ) подобное уширение комбинационной полосы  $v_2+v_3$  наблюдаются для  $\text{RuF}_6$  ( $4d^2$ ), но не наблюдается для  $\text{RbF}_6$  ( $4d^3$ )<sup>27</sup>.

### Отрицательный ион бензола

Отрицательный однозарядный ион бензола также имеет вырожденное основное состояние. При симметрии остова  $D_{6h}$  ион находится в состоянии  ${}^2E_{1g}$ . На рис. 5 показан спектр электронного спинового резонанса отрицательного иона бензола. В спектре наблюдаются семь линий примерно с биномиальным распределением интенсивностей:  $1:6:15:21:15:6:1$ , что указывает на полную эквивалентность шести протонов бензольного кольца<sup>28</sup>. Если бы кольцо подверглось искажению, то следовало бы ожидать иного распределения интенсивностей. Однако необходимо отметить, что линии значительно шире, чем в спектрах отрицательных ионов нафталина и антрацена. Аналогичные наблюдения были проведены над симметричными отрицательными ионами: 1 — трифенилена (симметрия остова  $D_{3h}$ ), 2 — коронена (симмет-



рия остова  $D_{6h}$ ), имеющими вырожденные основные состояния<sup>28</sup>, и  $3-$ радикала перинафтенила (симметрия остова  $D_{3h}$ ), у которого основное состояние не вырождено<sup>29</sup>. Очевидно, что уширение спектральных линий связано с вырождением основного состояния. Возникает вопрос: в состоянии ли эффект Яна — Теллера снять вырождение? Расчет показывает, что в этих случаях эффект Яна — Теллера не может снять вырождения. Для иона бензола<sup>30–33</sup> выигрыш в устойчивости за счет искажения составляет  $\sim 450 \text{ см}^{-1}$  с узловыми точками в нижней части потенциальной ямы, лежащими между 50 и  $100 \text{ см}^{-1}$ . При сравнении этих величин с нулевой энергией, равной  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ , видно, что ион легко может переходить из одной искаженной конформации в другую, а хаотическое усреднение таких переходов наблюдается на опыте как сохранение симметрии  $D_{6h}$ . Спектры же электронного спинового резонанса однозначно показывают, что любые искажения, если они и имеют место, происходят значительно чаще, чем один раз за  $10^{-7}$  сек. Некоторые другие механизмы, такие как взаимодействие с растворителем или спин-орбитальное взаимодействие, должны приводить к флюктуации спиновых плотностей и уширять линии сверхтонкой структуры спектров.

### Примеры вырожденных возбужденных состояний

Рассмотрим теперь вырожденные возбужденные состояния. В этом случае влияние искажающих сил Яна — Теллера может привести к расщеплению полос в спектрах, если искажение достаточно велико. Вероятнее всего оно приведет к изменению колебательных правил отбора для разрешенных электронных переходов, т. е. может наблюдаться один квант дважды вырожденного колебания вместо двух.

#### Ионы металлов первого переходного периода ( $3d$ )

Спектры поглощения  $d — d$  ионов переходных металлов, внедренных в решетку окиси магния, не могут служить доказательством искаженности окружения ионов, так как спектральные полосы слишком широки.

На рис. 6 приведены спектры поглощения кристаллов гидратов ионов переходных металлов. Видно, что для ионов марганца, меди, титана и железа с конфигурациями  $d^4$ ,  $d^9$ ,  $d^1$  и  $d^6$ , где переходы происходят между дважды и трижды вырожденными уровнями, спектральные линии шире, чем для других ионов<sup>34</sup>.

Для иона  $\text{Cr}^{3+}$ , внедренного в решетки  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и обладающего вырожденными возбужденными состояниями, имеется множество спектральных данных об энергиях уровней. На рис. 7 показаны энергетические уровни иона хрома в решетке окиси магния. Тщательное изучение зеемановского расщепления узкой красной линии флуоресценции с уровня  $^2E$  на основной уровень указывает, что для полного объяснения зеемановского расщепления нет необходимости привлекать предположение об искажении<sup>35</sup>. Ион  $\text{Cr}^{3+}$  в решетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказывается в тригональном поле в состоянии  $^4T$ , которое расщепляется на невырожденный и дважды вырожденный уровни. В спектре перехода на нижний уровень  $^4E$  были идентифицированы единичные кванты полносимметричного колебания решетки и, что особенно важно, дважды вырожденного колебания решетки<sup>36</sup>. Существуют две интерпретации наблюдаемых спектральных полос переходов на нижние дублетные уровни. Во-первых, происхождение полос можно приписать дублетам  $R_1$  и  $R_2$  уровня  $^2E$  с единичными квантами полносимметричного и дважды вырожденного колебаний решетки<sup>37</sup>, во-вторых, три электронно-колебательные полосы можно трактовать как компоненты  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  уровня  $^2T_1$ <sup>38</sup>.

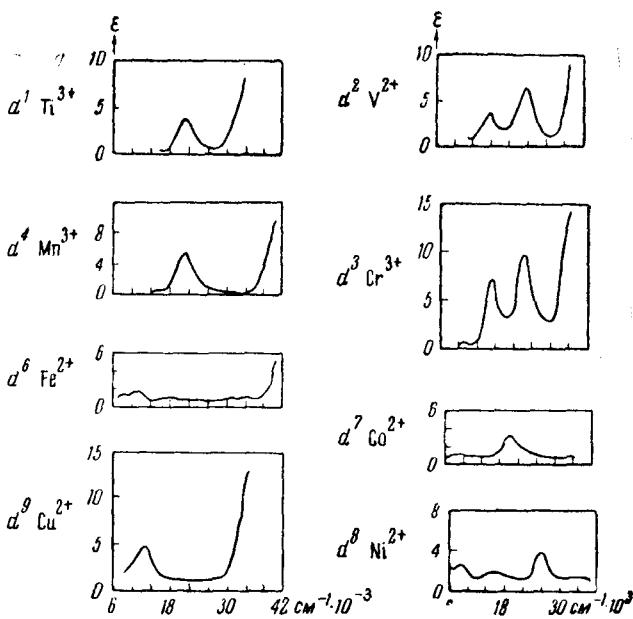


Рис. 6. Спектры поглощения кристаллогидратов ионов переходных металлов (из работы Холмса и Мак Клюра<sup>34</sup>)

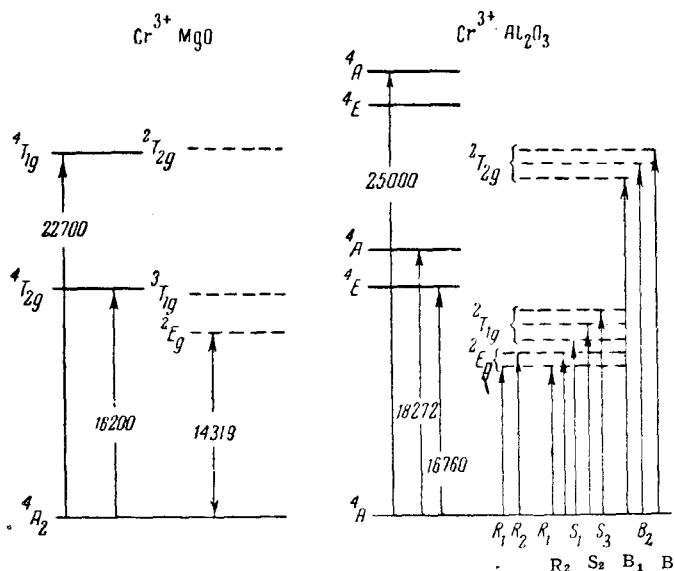


Рис. 7. Уровни энергии, в обратных сантиметрах, иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ), внедренного в решетки  $\text{MgO}$  (кубическая) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (тетрагональная). Для нижних дублетных уровней в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  даны два отнесения: одно<sup>37</sup> идентифицирует полосы  $R_1R_2$ , а другое<sup>38</sup> идентифицирует полосы  $R_1R_2$  и  $S_1S_2S_3$

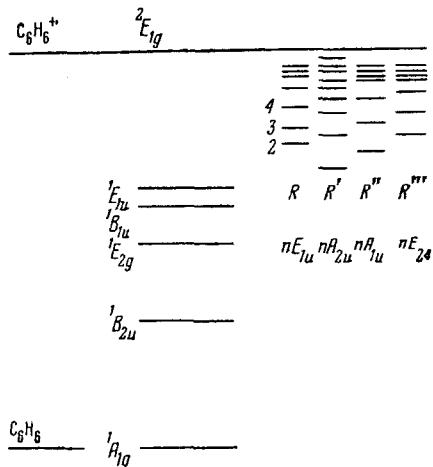
## Бензол и положительный ион бензола

Среди возбужденных состояний бензола имеется целый ряд вырожденных, которые подвергаются воздействию эффекта Яна — Теллера. На рис. 8 показаны некоторые низшие энергетические уровни бензола. Полоса 2000 Å ( $50\,000\text{ см}^{-1}$ ) является запрещенным переходом либо на

Рис. 8. Уровни энергии и конфигурации для нижнего  $\pi^*$  и ридберговского состояний бензола.

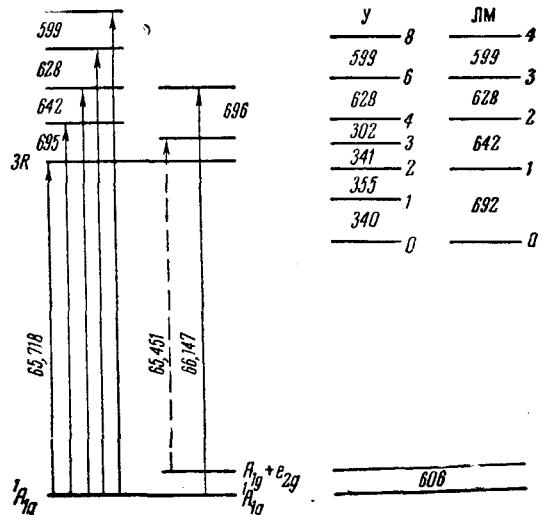
Конфигурации:

- ${}^1A_{1g} : a_{2u}^2 e_{1g}^4$
- ${}^1B_{2u}, {}^1B_{1u}, {}^1E_{1u} : a_{2u}^2 e_{1g}^3 e_{2u}$
- ${}^1E_{2g} : a_{2u}^2 e_{1g}^3 a_{2g}$
- $nR : a_{2g}^2 e_{1g}^3 a_{2u}^1$
- $nR' nR'' : a_{2g}^2 e_{1g}^3 e_{1u}'$
- ${}^2E_{1g} : a_{2u}^2 e_{1g}^3$



уровень  ${}^1B_{1u}$ , либо на уровень  ${}^1E_{2g}$ . Данн и Ингольд полагают, что состояние  ${}^1E_{2g}$  лежит на  $150\text{ см}^{-1}$  выше<sup>39</sup>. Для разрешенного перехода при 1800 Å на уровень  ${}^2E_{1u}$  в спектре наблюдаются два пика<sup>40</sup>, отстоящих друг от друга на  $703\text{ см}^{-1}$ , и до сих пор не ясно: вызвано ли это расщепление колебательной структурой, или обусловлено наличием двух

Рис. 9. Диаграмма энергетического уровня ридберговской полосы З R при 1521,65 Å ( $65,718\text{ см}^{-1}$ ) бензола. В приведенном на рисунке колебательном анализе этой полосы даны расстояния между подуровнями, относящимися только к колебанию  $e_{2g}$ . Колебательные переходы  $1 \leftarrow 1$  и  $3 \leftarrow 1$  в кванте  $e_{2g}$  отнесены Уилкинсоном<sup>40</sup> к полосам  $65,451$  и  $66,147\text{ см}^{-1}$  соответственно. В правой части рисунка показаны расстояния между колебательными подуровнями  $e_{2g}$  уровня З R согласно анализу Уилкинсона (У) и Лира и Моффита (ЛМ)



разных переходов. Выше 1800 Å лежат четыре ридберговские серии, сходящиеся в точке первого потенциала ионизации, где возникает ион  $C_6H_6^+$  в состоянии  ${}^2E_{1g}$ . На основании значений потенциалов ионизации, полученных из четырех ридберговских серий, можно сказать, что указаний на значительное расщепление основного состояния нет.

Однако колебательный анализ некоторых прогрессий в полосах самих ридберговских серий выявляет ряд интересных особенностей. В одной группе полос серии  $3R$  наблюдается прогрессия: 695, 642, 628, 599  $\text{см}^{-1}$ . Вероятно, эта серия является разрешенным переходом с основного состояния на дважды вырожденный ридберговский уровень  $E_{1g}$ . Если выполняются обычные правила отбора для такого перехода, то эта серия включает два кванта дважды вырожденного колебания  $e_{2g}$ . С другой стороны, если применимы измененные правила отбора для комбинированного электронного и колебательного движения, то эта прогрессия включает один квант  $e_{2g}$ . Уилкинсон при анализе ридберговских полос высказывает в пользу предположений о двух квантаках, так как он идентифицирует в системе  $^3R \leftarrow ^1A_{1g}$  колебательные переходы  $1 \leftarrow 1$  и  $3 \leftarrow 1$  кванта  $e_{2g}$  (см. рис. 9) <sup>40</sup>. Однако легко наблюдаемая полоса  $3 \leftarrow 1$  может быть отнесена, таким образом, только при условии, что полоса при 65451  $\text{см}^{-1}$  является суперпозицией двух полос, но тогда анализ дает странную прогрессию расстояний между колебательными уровнями для серий  $3R$ , а именно: 340, 355, опять 340, понижение до 302, затем, вероятно, два раза 314 и, наконец, два раза 300  $\text{см}^{-1}$ , тогда как это колебание в основном состоянии имеет частоту 606  $\text{см}^{-1}$ . С другой стороны, Лир и Мофйт, используя правила отбора для комбинированного движения, предпочли предположение об однокvantовом переходе и получили более разумную прогрессию расстояний: 695, 624, 628 и 599  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с 606  $\text{см}^{-1}$  в основном состоянии <sup>10</sup>. Однако в поддержку представлений Уилкинсона говорит тот факт, что именно полученная им прогрессия наблюдается четыре раза в двух системах ( $3R$  и  $3R'$ ) в спектрах бензола и гексадайтеробензола.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные доказательства справедливости предсказаний теоремы Яна — Теллера сводятся к тому, что кристаллические структуры комплексов переходных металлов в основном соответствуют этим предсказаниям. В спектрах парамагнитного резонанса нет указаний на вырождение состояний, вызывающее искажение структуры ионов переходных металлов, внедренных в окись магния. Спектр же парамагнитного резонанса гексагидраты меди является прекрасным примером комбинированного движения в основном состоянии. Влияние вырождения и колебания  $e_{2g}$  на колебательные спектры соединений типа  $MF_6$  также не вызывает сомнений. Для отрицательных ионов ароматических углеводородов вырождение основного состояния остается даже при взаимодействии электронного и колебательного движений. Оптические спектры дают лишь предположительные доказательства влияния вырожденности уровней, но часто возможны альтернативные объяснения одних и тех же результатов, поэтому необходимы более тщательные исследования.

Эффект Яна — Теллера представляет интерес и для многих других направлений теоретических исследований. Разобранные примеры качественно соответствуют предсказаниям теоремы, но внимательное исследование явления заставляет считать его более сложным.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Kahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc., **A161**, 220 (1937).
2. H. A. Kahn, Proc. Roy. Soc., **A164**, 117 (1938).
3. I. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., **7**, 61 (1939).
4. U. Öpik, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., **A238**, 425 (1957).
5. L. E. Orgel, An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand-Field Theory (1st Ed.), стр. 57. Methuen, London, 1960.

6. W. Moffitt, W. Thorson, Phys. Rev., **108**, 1251 (1957).
7. W. Moffitt, A. D. Liehr, Phys. Rev., **106**, 1195 (1957).
8. H. C. Longuet-Higgins, U. Öpik, M. H. L. Pryce, R. A. Sack, Proc. Roy. Soc., **A244**, 1 (1958).
9. A. D. Liehr, Revs. Modern Phys., **32**, 436 (1960).
10. A. D. Liehr, W. E. Moffitt, J. Chem. Phys., **25**, 1074 (1956).
11. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, J. Phys. Chem. Solids, **3**, 20 (1957).
12. K. H. Jack, R. Maitland, Proc. Chem. Soc., **1957**, 232.
13. C. Billy, H. M. Haendler, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1049 (1957).
14. W. H. Baur, Acta Cryst., **9**, 515 (1956); **11**, 488 (1958).
15. J. M. Stout, R. G. Shulman, Phys. Rev., **118**, 1136 (1960).
16. R. D. Peacock, Progress in Inorganic Chemistry, vol. 2, стр. 193, Interscience New York, 1960.
17. A. Okazaki, Y. Sueyoshi, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 176 (1961).
18. Kerro Knox, Acta Cryst. (в печати).
19. Kerro Knox, J. Chem. Phys., **30**, 991 (1959).
20. L. E. Orgel, J. D. Dunitz, Nature, **179**, 462 (1957).
21. W. Low, Phys. Rev., **105**, 793, 801 (1957); **109**, 247 256 (1958); **118**, 1130 (1960).
22. B. Bleaney, D. J. E. Ingram, Proc. Phys. Soc. (London), **A63**, 408 (1950); B. Bleaney, K. D. Bowers, там же, **A65**, 667 (1952).
23. A. Abragam, M. H. L. Pryce, Proc. Phys. Soc. (London), **A63**, 409 (1950).
24. A. D. Liehr, C. I. Ballhausen, Ann. Phys., **3**, 304 (1958).
25. B. Weinstock, H. H. Claassen, J. Chem. Phys., **31**, 262 (1959); **33**, 436 (1960).
26. W. Moffitt, C. L. Goodman, M. Fred, B. Weinstock, Mol. Phys., **2**, 109 (1959).
27. H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, L. L. Chernick, B. Weinstock, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2390 (1961); C. L. Chernick, H. H. Claassen, B. Weinstock, Там же, **83**, 3165 (1961).
28. M. G. Townsend, S. I. Weissman, J. Chem. Phys., **32**, 309 (1960).
29. P. B. Sago, M. Nakazaki, M. Calvin, Там же, **26**, 1343 (1957).
30. A. D. Liehr, Ztschr physik. Chem. (Frankfurt), **9**, 338 (1956).
31. L. C. Snyder, J. Chem. Phys., **33**, 619 (1960).
32. W. D. Hobey, A. D. McLachlan, Там же, **33**, 1695 (1960).
33. H. M. McConnell, A. D. McLachlan, Там же, **34**, I (1961).
34. O. G. Holmes, D. S. McClure, Там же, **26**, 1686 (1957).
35. S. Sugano, A. L. Schawlow, F. Varsanyi, Phys. Rev., **120**, 2045 (1960).
36. R. A. Ford, O. F. Hill, Spectrochim. Acta, **16**, 493 (1960).
37. R. A. Ford, Там же, **16**, 582 (1960).
38. W. Low, J. Chem. Phys., **33**, 1162 (1960).
39. T. M. Dunn, C. K. Ingold, Nature, **176**, 65 (1955).
40. P. G. Wilkinson, Can. J. Phys., **34**, 596 (1956).