

Эффекты нецентральности примесных ионов в икосаэдрическом окружении

А. Б. Ройцин, Л. В. Артамонов, А. А. Климов

Институт физики полупроводников НАН Украины, Украина, 252650, г. Киев, пр. Науки, 45
E-mail: max@spin.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 2 апреля 1997 г.

Рассмотрен многоямный потенциал, соответствующий смещению примесных ионов из центра симметрии в сторону центров граней икосаэдра, вершин додекаэдра и центров гексагональных граней фуллерена. Получено выражение для эффективного гамильтониана, описывающего поведение эндоэдральных комплексов с нецентральными ионами во внешних электрических полях произвольной ориентации. Найдены его собственные значения и рассчитаны интенсивности линий всех возможных переходов между туннельными уровнями — предсказан спектр параэлектрического резонанса. Проанализированы спектры параэлектрического резонанса во внешнем статическом электрическом поле и при его отсутствии (бесполевой резонанс).

Розглянуто многоямний потенціал, що відповідає зміщенню домішкових іонів з центра симетрії в бік центрів граней ікосаедра, верхівок додекаедра та центрів гексагональних граней фулерена. Одержано вираз для ефективного гамільтоніана, який описує поведінку ендоедральних комплексів з нецентральними іонами в зовнішніх електричних полях довільної орієнтації. Знайдено його власні значення та розраховано інтенсивності ліній усіх можливих переходів між тунельними рівнями — передбачено спектр параелектричного резонансу. Проаналізовано спектри параелектричного резонансу в зовнішньому статичному електричному полі і при його відсутності (безпольовий резонанс).

PACS: 36.40.Vz, 66.35.+a, 78.66.Tr

Введение

Открытие фуллеренов и создание на их основе кристаллов — фуллеритов [1–3] привело к возникновению целого ряда новых направлений исследования в различных областях науки, в том числе в физике низких температур. Одновременно возрос интерес к симметриям, среди элементов которых содержатся повороты на угол кратный $2\pi/5 = 72^\circ$, таким, как C_5 , C_{5v} , D_5 , D_{5h} , Y , Y_h , особенно к двум последним. При этом внимание привлекает не только своеобразная структура и симметрия этих новых образований, но и необычные, разнообразные свойства таких веществ. Так, было показано, что при внедрении в фуллерены атомов других элементов могут возникать полупроводниковые, металлические, в том числе сверхпроводящие, свойства. Оказалось также возможным внедрять непосредственно в

фуллерены атомы (молекулы) элементов, относящихся к различным группам периодической системы (вплоть до лантанидов и даже урана [4–6]). Такие образования получили название эндоэдральных фуллеренов и соответственно обозначения $M@C_N$, где M — внедряемый атом (ион) или группа атомов, N — число атомов углерода в фуллерене. Цель подобного обозначения — отличить эти соединения от обычных, когда элементы соседствуют (в случае фуллеренов присоединяются снаружи).

Большой диаметр полости фуллеренов (в случае C_{60} диаметр $d \approx 7,1 \text{ \AA}$) указывает на возможность возникновения эффекта нецентральности, наблюдавшегося ранее в кристаллах с локальной симметрией ниже икосаэдрической [7–9]. Он заключается в смещении минимума потенциальной энергии взаимодействия внедренного атома с каркасом

фуллерена из центра симметрии последнего. Обычно эффект нецентральности возникает в случаях, когда атомный радиус внедряемой частицы мал по сравнению с радиусом полости внедрения, что подтверждается расчетами. Так, в [10] проведен расчет положений равновесия (r_{\min}) большой группы ионов периодической системы, внедренных в C_{60} , и показано, что для многих из них $r_{\min} \neq 0$, т.е. атом находится не в центре симметрии C_{60} . В частности, для Li^+ $r_{\min} \approx 1,3 \text{ \AA}$, что подтверждается расчетами в [11]. Расчеты для Na^+ [12,13] показали, что $r_{\min} \approx 0,7 \text{ \AA}$. Для сравнения отметим, что в случае более тяжелых ионов, например K^+ [14] и атомов благородных газов [15–17], $r_{\min} = 0$.

Икосаэдрической симметрией (ИС) обладает также фуллерен C_{20} и один из высших фуллеренов C_{180} [18]. Наряду с ними исследуются кластеры, состоящие из других атомов и обладающие различной симметрией, в том числе икосаэдрической [19–21]. Так, в [22] был рассмотрен кластер — икосаэдр $M@Co_{12}$ из двенадцати атомов кобальта, — внутри которого помещались атомы различных элементов группы железа от Ti до Ni. Показано, что во всех случаях, кроме атомов Ti, Mn и Co, имеющих внутри кластера замкнутую оболочку, допускается смещение из центра икосаэдра.

Создание из эндоэдральных фуллеренов и других кластеров конденсированных веществ открывает новые возможности в области физики низких температур. В частности, в [23] отмечалось, что внедрение в фуллерены полярных молекул с постоянным дипольным моментом может стать основой для создания нового класса сегнетоэлектрических кристаллов. А в [10] указывалось на возможность возникновения нового класса высокотемпературных сверхпроводников со специфической электрон-фононной связью, основанной на базе эндоэдральных фуллеренов (в отличие от уже опробованных примесных фуллеритов, когда примесь внедряется между фуллеренами [3]).

Эффекты нецентральности сопровождаются наличием нескольких (n) эквивалентных равновесных позиций. В случае примесных ионов эти положения смещены из центра симметрии вдоль симметричных направлений; в случае дипольных молекул возможны как смещения, так и дипольная ориентация вдоль этих направлений. Из-за перекрытия потенциальных ям и волновых функций движущейся в них частицы происходит межъямное туннельное движение последней и

расщепление n -кратно вырожденного терма. Возникающая при этом характерная система туннельных энергетических уровней приводит к разнообразным явлениям, в том числе — к параэлектрическому резонансу (ПЭР) [7,8], который при использовании его в качестве метода позволяет непосредственно изучать эффекты нецентральности. Из-за сильной ион-решеточной связи и обусловленных ею коротких времен релаксации ПЭР наблюдается обычно лишь при низких температурах.

Таким образом, имеется достаточное количество работ, указывающих на возможность возникновения во многих эндоэдральных комплексах системы туннельных уровней, между которыми можно реализовать квантовые переходы. В настоящей работе изучена энергетическая структура нецентральных ионов (НИ), находящихся во внутрикристаллическом электрическом поле ИС, возникающем при различных конфигурациях атомов (икосаэдр, додекаэдр, фуллерен). Рассмотрены переходы между туннельными уровнями под действием внешнего переменного электрического поля.

Энергетическая структура и резонансные переходы. Общее рассмотрение

Проведенные ранее исследования [7–9] высокосимметричных систем (группа O_h) показали, что НИ смещаются вдоль симметричных направлений типа [111], [100] и [110], т.е. в стороны вершин, середин граней и ребер. В связи с этим, и учитывая данные расчетов r_{\min} [10–17], ниже будут рассмотрены симметричные направления смещения. Именно, будет исследован двадцатиямный потенциал, одновременно соответствующий смещениям НИ в сторону центров граней икосаэдра, вершин пентагонального додекаэдра и центров гексагональных граней фуллерена. Все перечисленные фигуры обладают группой симметрии Y_h , характеры неприводимых представлений (НП) которой приведены в табл. 1 [24]. Приводимое представление Π_{20} , осуществляющее преобразования потенциальных ям, было получено прямым преобразованием друг в друга двадцати вершин додекаэдра, определяющих смещенные равновесные положения НИ всех рассмотренных фигур. Для него на основании табл. 1 получим разложение

$$\Pi_{20} = A_g + F_{1u} + F_{2u} + G_g + G_u + H_g, \quad (1)$$

Характеры НП группы Y_h

Неприводимые представления	$1E$	$12C_5^{1,4}$	$12C_5^{2,3}$	$20C_3^{1,2}$	$15C_2$	I	$12C_5^{1,4}I$	$12C_5^{2,3}I$	$20C_3^{1,2}I$	$15C_2I$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
F_{1g}	3	ϵ_+	ϵ_-	0	-1	3	ϵ_+	ϵ_-	0	-1
F_{1u}	3	ϵ_+	ϵ_-	0	-1	-3	$-\epsilon_+$	$-\epsilon_-$	0	1
F_{2g}	3	ϵ_-	ϵ_+	0	-1	3	ϵ_-	ϵ_+	0	-1
F_{2u}	3	ϵ_-	ϵ_+	0	-1	-3	$-\epsilon_-$	$-\epsilon_+$	0	1
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1

П р и м е ч а н и е: C_n^m — m -кратный поворот вокруг оси n -го порядка; цифра перед обозначением элемента — число таких элементов; $\epsilon_{\pm} = (1 \pm \sqrt{5})/2$.

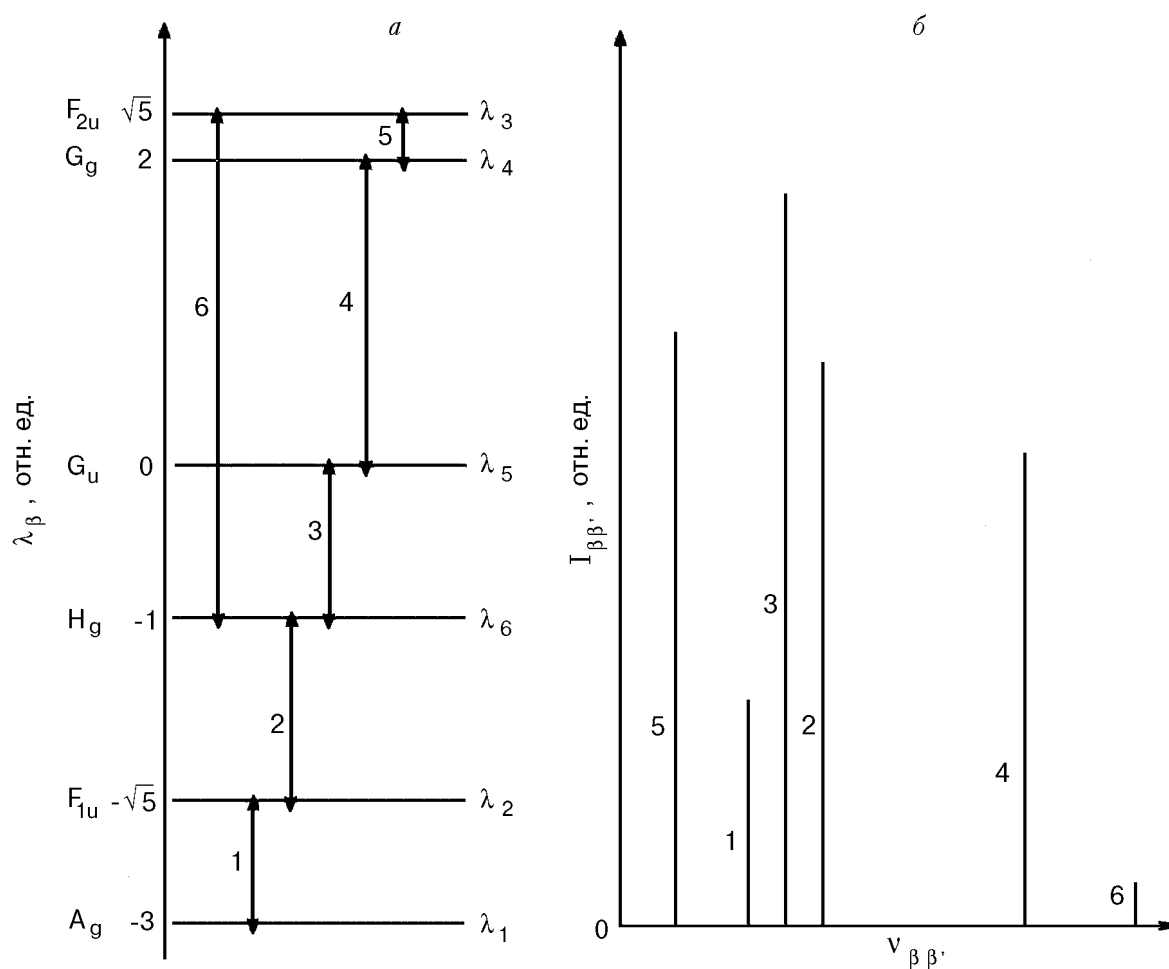


Рис. 1. Система туннельных уровней λ_i . Возможные резонансные переходы в бесполовом ПЭР (а). Относительные интенсивности линий (б): 1 \rightarrow ν_{21} , 2 \rightarrow ν_{62} , 3 \rightarrow ν_{36} , 4 \rightarrow ν_{45} , 5 \rightarrow ν_{34} , 6 \rightarrow ν_{36} .

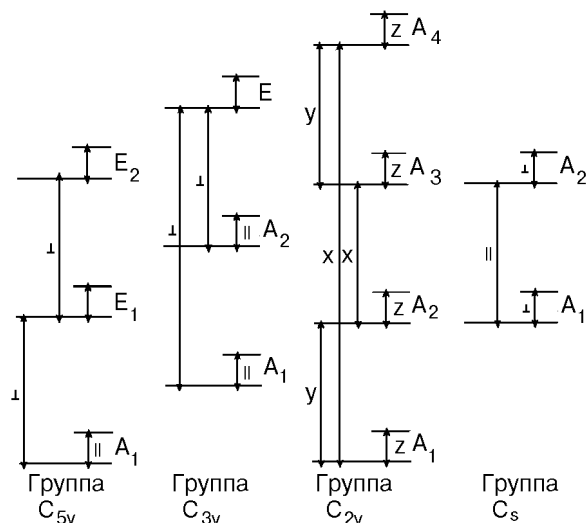


Рис. 2. Разрешенные переходы между туннельными уровнями при наличии внешнего постоянного электрического поля, ориентированного вдоль симметричных направлений.

указывающее на природу и число туннельных уровней.

Рассмотрим резонансные переходы в системе уровней (1) в отсутствие внешнего статического электрического поля \mathbf{E}_0 , т.е. бесполовой ПЭР. В ПЭР переходы осуществляются под действием переменного электрического поля, вектор напряженности которого \mathbf{e} преобразуется по НП F_{1u} . Анализ прямых произведений НП группы Y_h [25] приводит к разрешенным переходам, указанным на рис. 1,а; при этом переходы вызываются вектором \mathbf{e} , произвольно ориентированным в пространстве.

Параэлектрический резонанс часто осуществляется путем прохождения через резонанс при изменении внешнего поля \mathbf{E}_0 . При этом последнее последнее для удобства анализа спектров ориентируется вдоль симметричных направлений, так что некоторые элементы точечной группы сохраняются. Выберем в качестве симметричных направлений поля \mathbf{E}_0 направления из центра инверсии в сторону вершин, центров граней и ребер разных фигур. В табл. 2 указаны группы симметрии, возникающие при таких направлениях поля. Наличие двух точечных групп в одной клетке в случае фуллера связано с двумя типами граней и ребер. Верхние символы относятся к пятиугольнику и ребру, соединяющему пяти- и шестиугольник, нижние — к шестиугольнику и ребру, соединяющему два шестиугольника.

Таблица 2

Точечные группы многогранников при наличии внешнего ЭП

Многогранник	Направление из центра на		
	грань	вершину	ребро
Икосаэдр	C_{3v}	C_{5v}	C_{2v}
Додекаэдр	C_{5v}	C_{3v}	C_{2v}
Фуллерен	C_{5v}/C_{3v}	C_s	C_s/C_{2v}

В табл. 3 приведены данные о характере расщеплений уровней под действием поля \mathbf{E}_0 . Цифры показывают, сколько раз НП, указанное в названии столбца вместе с подгруппой, содержится в НП группы Y_h , указанном в названии строки. Из

Таблица 3

Расщепление туннельных уровней ЭП, приложенным вдоль симметричных направлений

Неприводимые представления группы Y_h	C_{5v}				C_{3v}			C_{2v}				C_s	
	A_1	A_2	E_1	E_2	A_1	A_2	E	A_1	A_2	A_3	A_4	A_1	A_2
	z		x, y		z		x, y	z	y		x	x, y	z
A_g	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0
F_{1u}	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	2	1
F_{2u}	1	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	2	1
G_g	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
G_u	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
H_g	1	0	1	1	1	0	2	2	1	1	1	3	2
Размерности секулярных уравнений	4	0	4	4	6	2	6	7	5	3	5	12	8

Примечание: A — одномерные, E — двумерные НП. Буквы x, y, z под обозначением НП указывают на принадлежность к ним соответствующих компонентов полярного вектора.

таблицы видно, что для установления правил отбора в произвольном случае достаточно рассмотреть каждое НП любой точечной подгруппы не более двух раз. Результаты расчетов приведены на рис. 2, стрелками указаны разрешенные электродипольные переходы. Индексы у стрелок обозначают направления компонент поля \mathbf{e} , при этом обозначения \perp и \parallel заменяют буквы (x, y) и z соответственно. Отсутствие обозначений указывает на возможность перехода при любом направлении поля \mathbf{e} .

Обобщенный эффективный гамильтониан

Метод получения обобщенного эффективного гамильтониана для центров с многоямным потенциалом и произвольной локальной симметрией описан в [26]. В рассматриваемом случае гамильтониан представляет собой матрицу \mathbf{M}_{20} размерностью 20×20 , матричные элементы (МЭ) которой определены в базисе симметризованных функций ψ^β , соответствующих определенным НП β -группы Y_h . Исходный оператор возмущения представим в виде $\hat{\mathbf{W}} = \hat{\mathbf{W}}_K + \hat{\mathbf{W}}_E$, где $\hat{\mathbf{W}}_K$ и $\hat{\mathbf{W}}_E$ — операторы энергии взаимодействия НИ с внутрикристаллическим и внешними электрическими полями соответственно. Оператор $\hat{\mathbf{W}}_K$ инвариантен по отношению ко всем

операциям группы Y_h ; $\hat{\mathbf{W}}_E$ имеет вид $\hat{\mathbf{W}}_E = -\mathbf{dE}$, где \mathbf{d} — оператор дипольного момента НИ, преобразующийся по НП F_{1u} , а \mathbf{E} в общем случае — сумма внешних электрических полей $\mathbf{E}_0 + \mathbf{e}$, действующих на НИ. Используя метод матрицы возмущения [26,27] и матрицы НП группы Y_h [28], предварительно найдем отличные от нуля матрицы возмущения $M(\beta \times \beta')$ оператора $\hat{\mathbf{W}}$ для всех пар НП β и β' ($\beta \neq \beta'$). Результаты расчетов систематизированы в приложении 1, приведенные недиагональные матрицы ($\beta \neq \beta'$) не содержат отличных от нуля МЭ оператора $\hat{\mathbf{W}}_K$ в силу его инвариантности ко всем преобразованиям группы Y_h . Его отличные от нуля МЭ будут содержаться лишь в квадратных матрицах вида $M(\beta \times \beta)$. Они расположены вдоль главной диагонали, и для каждого НП β все МЭ одинаковы. Введем для них обозначения

$$\lambda_\beta = \int (\psi^{(\beta)})^* \hat{\mathbf{W}}_K \psi^{(\beta)} d\tau. \quad (2)$$

В матрицах $M(\beta \times \beta)$ отсутствуют отличные от нуля МЭ оператора $\hat{\mathbf{W}}_E$ в силу четности оператора \mathbf{d} по отношению к инверсии.

Искомая матрица \mathbf{M}_{20} может быть представлена в виде комбинации приведенных в приложении матриц возмущения:

$$\mathbf{M}_{20} = \begin{pmatrix} M(1 \times 1) & M(1 \times 2), & 0, & 0, & 0, & 0 \\ & M(2 \times 2), & 0, & 0, & 0, & M(2 \times 6) \\ & & M(3 \times 3), & M(3 \times 4), & 0, & M(3 \times 6) \\ & & & M(4 \times 4), & M(4 \times 5), & 0 \\ & \text{к.с.} & & & M(5 \times 5), & M(5 \times 6) \\ & & & & & M(6 \times 6) \end{pmatrix} \quad (3)$$

к.с. — комплексное сопряжение; нули означают, что все МЭ блока равны нулю. Строки и столбцы в (3) пронумерованы по НП в порядке $A_g, F_{1u}, F_{2u}, G_g, G_u, H_g$. В (3) содержатся шесть параметров $\alpha_{\beta\beta'}$, описывающих влияние внешних полей \mathbf{E} , и шесть параметров λ_β , характеризующих внутрикристаллическое электрическое поле.

В общем виде при произвольной ориентации поля \mathbf{E}_0 нахождение точных аналитических выражений для собственных значений оператора (3) не представляется возможным. Поэтому целесообразно рассматривать приближенные решения по теории возмущений при наличии вырождения [29] для двух возможных случаев:

$\hat{\mathbf{W}}_K \gg \hat{\mathbf{W}}_E$ и $\hat{\mathbf{W}}_E \gg \hat{\mathbf{W}}_K$. При симметричных направлениях поля \mathbf{E}_0 секулярное уравнение 20-го порядка распадается на уравнения меньшего порядка. В последней строке табл. 3 цифрами указаны размерности таких уравнений; они соответствуют определенному НП подгруппы. При этом в случае двумерных представлений возникают два одинаковых уравнения указанной размерности. Так, при ориентации поля \mathbf{E}_0 вдоль оси Z , когда симметрия Y_h понижается до C_{5v} , секулярное уравнение распадается на пять уравнений 4-го порядка. Одно из них соответствует НП A_1 , по два одинаковых — НП E_1 и E_2 ; они имеют вид

НП A_1 :

$$\mathcal{E}^4 - \mathcal{E}^2 (E_{12}^2 + E_{26}^2 + E_{36}^2) + E_{12}^2 E_{36}^2 = 0,$$

НП E_1 :

$$\mathcal{E}^4 - \mathcal{E}^2 \left(\frac{3}{4} E_{26}^2 + E_{56}^2 + E_{45}^2 \right) + \frac{3}{4} E_{26}^2 E_{45}^2 = 0,$$

НП E_2 :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^4 - \mathcal{E}^2 \left(\frac{1}{3} E_{36}^2 + \frac{1}{4} E_{56}^2 + E_{34}^2 + E_{45}^2 \right) + \frac{1}{4} E_{56}^2 E_{34}^2 + \\ + \frac{1}{3} E_{36}^2 E_{45}^2 + \frac{1}{\sqrt{3}} E_{36} E_{56} E_{34} E_{45} = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где $E_{\beta\beta'} = \alpha_{\beta\beta'} E_z$. При получении (4) для простоты положено $\lambda_i = 0$, что соответствует нулевому приближению для случая $\mathbf{W}_E \gg \mathbf{W}_K$. Из биквадратных уравнений (4) можно найти все энергетические уровни в аналитической форме. В случае $\mathbf{W}_K \gg \mathbf{W}_E$ нулевое приближение определяется уровнями λ_β . Для этого случая на основании данных в приложении 1 можно точно вычислить квадраты МЭ переходов в системе уровней, приведенных на рис. 1, а: e_{12}^2 , ${}^5/2 e_{26}^2$, ${}^5/3 e_{36}^2$, ${}^5/2 e_{56}^2$, $2e_{34}^2$, $4e_{45}^2$ соответственно для переходов $A_g \leftrightarrow F_{1u}$, $F_{1u} \leftrightarrow H_g$, $F_{2u} \leftrightarrow H_g$, $G_u \leftrightarrow H_g$, $F_{2u} \leftrightarrow G_g$, $G_g \leftrightarrow G_u$, где $e_{\beta\beta'} = \alpha_{\beta\beta'} e$; $e^2 = e_x^2 + e_y^2 + e_z^2$.

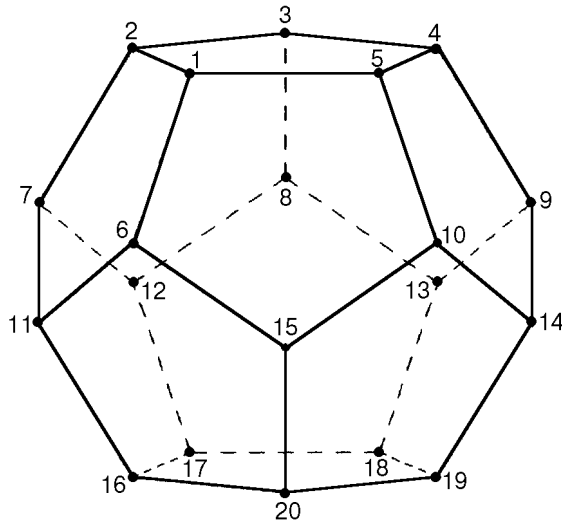


Рис. 3. Равновесные положения i нецентральных ионов (направления диполей) в случае 20-ямного потенциала у эндоэдральных комплексов икосаэдрической симметрии. Точки i расположены в вершинах пентагонального

Физический смысл параметров λ_β и $\alpha_{\beta\beta'}$

Воспользуемся так называемым ямным приближением, являющимся колебательным аналогом метода МО ЛКАО в квантовой химии [30]. Пусть ϕ_i ($i = 1, 2, \dots, 20$) — ямная функция частицы в i -м квазиравновесном положении (рис. 3). Функции ϕ_i осуществляют приводимое представление Π_{20} , определяющее преобразование их друг в друга под действием операций группы Y_h . Осуществим фактическое разложение Π_{20} на неприводимые представления [31], используя матрицы НП [28]. В результате получим ортонормированные симметризованные функции ψ_j^β :

$$\psi_j^\beta = D^\beta \sum_{i=1}^{20} k_{ij}^\beta \phi_i, \quad (5)$$

Коэффициенты k_{ij}^β и D^β для каждой из 20 функций приведены в приложении 2; $\sigma_{i \neq 0}$ (интегралы неортогональности) расположены ниже в порядке убывания их величины:

$$\begin{aligned} \sigma_1 = \int \phi_1^* \phi_2 d\tau, \quad \sigma_2 = \int \phi_1^* \phi_3 d\tau, \quad \sigma_3 = \int \phi_1^* \phi_{20} d\tau, \\ \sigma_4 = \int \phi_1^* \phi_{19} d\tau, \quad \sigma_5 = \int \phi_1^* \phi_{18} d\tau; \quad \sigma_0 = 1. \end{aligned}$$

Подставляя (5) в (2), получаем

$$\lambda_\beta = \sum_{i=0}^5 n_i^\beta V_i / S_\beta,$$

$$\text{где } V_0 = \int \phi_1^* \hat{W}_K \phi_1 d\tau, \quad V_1 = \int \phi_1^* \hat{W}_K \phi_2 d\tau,$$

$$V_2 = \int \phi_1^* \hat{W}_K \phi_3 d\tau, \quad V_3 = \int \phi_1^* \hat{W}_K \phi_{20} d\tau,$$

$$V_4 = \int \phi_1^* \hat{W}_K \phi_{19} d\tau, \quad V_5 = \int \phi_1^* \hat{W}_K \phi_{18} d\tau.$$

Аналогичные соотношения можно получить для параметров $\alpha_{\beta\beta'}$. В этом случае в качестве параметров теории наряду с интегралами σ_i будут фигурировать МЭ типа

$$\int \phi_i \hat{d}_z \phi_j d\tau.$$

Оценим наибольший интеграл перекрытия σ_1 . В качестве ямной функции выберем нормиро-

ванную на единицу осцилляторную функцию вида

$$\varphi_i = (l/\pi)^{3/4} \exp \{-(l/2)[(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2]\},$$

где x_i, y_i, z_i — координаты центра i -й ямы; $l = m\omega/\hbar$; m — масса НИ; ω — частота колебаний в потенциальной яме. Полагая $r_{\min} = 1,4 \text{ \AA}$, $m = 1,2 \cdot 10^{-23} \text{ г}$, $\omega = 3 \cdot 10^{12} \text{ рад/с}$ [32], получаем $\sigma_1 = 0,4$. Если пренебречь всеми недиагональными МЭ, то получим

$$\lambda_\beta = V_0 \quad (i = 1, \dots, 6);$$

$$\alpha_{12} = \frac{R_1}{2\sqrt{S_{12}}}; \quad \alpha_{26} = \frac{R_2}{2\sqrt{S_{26}}}; \quad \alpha_{36} = \frac{R_3}{2\sqrt{S_{36}}};$$

$$\alpha_{56} = \frac{R_2}{\sqrt{3S_{56}}}; \quad \alpha_{34} = \frac{R_1}{\sqrt{3S_{34}}}; \quad \alpha_{45} = \frac{t_3 r_{11} - t_4 r_{66}}{\sqrt{6S_{45}}};$$

где

$$R_{1,2} = t_1 r_{11} \pm t_2 r_{66}; \quad R_3 = -(t_2 r_{11} + t_1 r_{66});$$

$$S_{\beta\beta'} = S_\beta S_{\beta'}; \quad t_{1,2} = \sqrt{1 \pm 2/p};$$

$$t_{3,4} = \sqrt{1 \pm 1/p}; \quad r_{ii} = \int \varphi_i^* \hat{d}_z \varphi_i d\tau.$$

Полагая $r_{ii} = \int \varphi_i^* \mathbf{Z} \varphi_i d\tau$, получаем $r_{11}/r_{66} = 4,3$, откуда следует, что слагаемыми $\sim r_{66}$ можно пренебречь (кроме случая α_{36} , но этот МЭ будет значительно меньше других α_{ij} , и его роль будет незначительна). В этом приближении туннельное расщепление отсутствует и система описывается одним параметром $d_0 = r_{11}$ — локальным электрическим дипольным моментом. Такое приближение можно использовать в случае больших полей \mathbf{E}_0 ($\mathbf{W}_E \gg \mathbf{W}_K$).

Рассмотрим туннельное приближение [7,8], в котором все недиагональные МЭ оператора \mathbf{W}_K и интегралы неортогональности считаются малыми, причем сохраняются лишь интегралы, соответствующие ближайшим соседям. Кроме того, равными нулю полагаются все недиагональные МЭ оператора \mathbf{W}_E . В этом приближении $\lambda_\beta = V_0 + a_\beta U$, где $U = V_0 \sigma_1 - V_1$, а a_β равны $-3, -\sqrt{5}, +\sqrt{5}, +2, 0, -1$ соответственно для $\beta = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, и расстояние между уровнями определяется одним параметром U . В

этом масштабе и представлена система уровней на рис. 1,а. Для частот переходов (в единицах U) имеем $\nu_{21} = 3 - \sqrt{5}$, $\nu_{62} = \sqrt{5} - 1$, $\nu_{56} = 1$, $\nu_{45} = 2$, $\nu_{34} = \sqrt{5} - 2$, $\nu_{36} = \sqrt{5} + 1$, где $\nu_{\beta\beta'} = \lambda_\beta - \lambda_{\beta'}$. Используя соотношения для параметров $\alpha_{\beta\beta'}$ и квадратов МЭ переходов в бесполевом ПЭР, можно получить и для интенсивностей линий выражения в туннельном приближении. Эти данные (в единицах $e^2 d_0^2$) вместе с соответствующими данными для частот переходов (в единицах U) приведены на рис. 1,б. Полученные результаты беспараметрически определяют относительные значения частот и интенсивностей переходов. Они позволяют идентифицировать линии ПЭР.

Заключение

Число линий в спектре ПЭР и их интенсивности зависят от наличия (или отсутствия) внешнего поля \mathbf{E}_0 и его ориентации по отношению к осям координат, связанным с конкретным кластером икосаэдрической симметрии. Так, при $\mathbf{E}_0 = 0$ имеется 6 линий, частоты $\nu_{\beta\beta'}$ и интенсивности $I_{\beta\beta'}$ которых относятся соответственно как $0,24:0,76:1,0:1,2:2,0:3,2$ и $1,3:0,47:1,6:1,20:0,96:0,044$. При $\mathbf{E}_0 \neq 0$ и ориентации его вдоль оси пятого порядка общее число линий ПЭР будет 50; из них 6 линий будут наблюдаться при $\mathbf{e} \parallel \mathbf{E}_0$, 32 — при $\mathbf{e} \perp \mathbf{E}_0$ и 12 линий — при любой ориентации вектора \mathbf{e} .

При проведении экспериментов следует различать два случая. Хаотическую ориентацию параэлектрических центров в случае ориентационно упорядоченного конденсированного кластера. Здесь оси центров распределены в пространстве хаотично, и для описания спектра ПЭР необходимо предварительно провести соответствующее усреднение частот переходов (резонансных электрических полей) по углам, характеризующим ориентацию осей комплексов. Подобное усреднение приведет к дополнительному уширению линий ПЭР. Второй случай соответствует однотипной ориентации центров, находящихся в одинаковых или нескольких неэквивалентных положениях. Он возможен в ряде переохлажденных жидкостей или кристаллах типа фуллеритов. В этом случае будут непосредственно проявляться рассмотренные выше выражения для частот переходов, а уширение линий будет вызвано иными причинами, среди которых наиболее актуальной в ПЭР является дефектная структура конденсированной фазы. Отметим, однако, что при $\mathbf{E}_0 = 0$ спектры бесполевого ПЭР в двух

случаях будут одинаковыми в силу независимости спектров от ориентации поля \mathbf{e} , вызывающего переходы. Это обстоятельство расширяет круг исследуемых веществ, добавляя газовую фазу, раствор и порошок.

Наконец, отметим, что все возможные случаи реализации ПЭР можно описать на основе гамильтониана (3); при этом соотношения для частот, интенсивностей и других характеристик линий спектра существенно упрощаются, если использовать туннельное приближение, которое целесообразно применять для описания первых экспериментов. Гамильтониан (3) может быть основой для изучения и других свойств веществ, определяемых нецентральными примесями в эндоэдральных комплексах.

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий.

Приложение 1

Матрицы оператора возмущения $\hat{\mathbf{W}}$.

$$M(1 \times 2) = \frac{\alpha_{12}}{\sqrt{2}} (P, \sqrt{2} E_z, -P^*);$$

$$M(2 \times 6) =$$

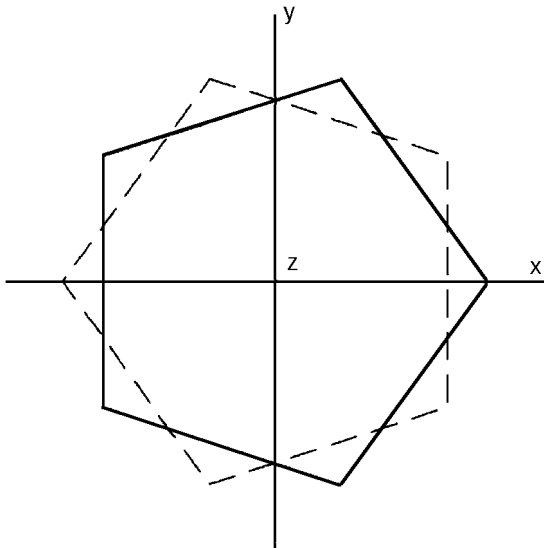


Рис. 4. Проекция икосаэдра на плоскость (xy) , проходящую через его центр и перпендикулярную оси z . Ось z проходит через вершины икосаэдра и направлена к читателю. Сплошной линией указана проекция части фигуры, расположенной над плоскостью; штриховой – под ней.

$$= \frac{\alpha_{26} \sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} P & E_z & -P^*/\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & P/\sqrt{2} & 2E_z/\sqrt{3} & -P^*/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & P/\sqrt{6} & E_z & -P^* \end{pmatrix};$$

$$M(3 \times 6) =$$

$$= \frac{\alpha_{36}}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} E_z & P^* & 0 & 0 & P \\ 0 & -P/\sqrt{2} & \sqrt{3} E_z & P^*/\sqrt{2} & 0 \\ -P^* & 0 & 0 & P & -E_z \end{pmatrix};$$

$$M(5 \times 6) = \frac{\alpha_{56}}{4} \begin{pmatrix} 3P^* & 0 & 0 & 2P & -2E_z \\ -P & 4E_z & \sqrt{6} P^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{6} P & 4E_z & P^* \\ 2E_z & 2P^* & 0 & 0 & -3P \end{pmatrix};$$

$$M(3 \times 4) = \frac{\alpha_{34}}{2} \begin{pmatrix} P & P^* & 0 & -2E_z \\ 0 & \sqrt{2} P & \sqrt{2} P^* & 0 \\ 2E_z & 0 & -P & -P^* \end{pmatrix};$$

$$M(4 \times 5) = \alpha_{45} \begin{pmatrix} -E_z & 0 & -P & 0 \\ 0 & -E_z & 0 & P \\ -P^* & 0 & E_z & 0 \\ 0 & P^* & 0 & E_z \end{pmatrix};$$

где $P = E_x + iE_y$, а общий множитель перед матрицей означает, что все ее МЭ необходимо умножить на него;

$$\alpha_{12} = -\int (\psi^{(1)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_2^{(2)} d\tau,$$

$$\alpha_{26} = -\int (\psi_2^{(2)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_3^{(6)} d\tau,$$

$$\alpha_{36} = -\int (\psi_2^{(3)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_3^{(6)} d\tau,$$

$$\alpha_{56} = -\int (\psi_2^{(5)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_2^{(6)} d\tau,$$

Коэффициенты k_{ij}^β для симметризованных функций

НП	β	j	k_{ij}^β																			
			i																			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A_g	1	1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	
F_{1u}	2	1	+c ₃	+a ₃	+c ₃ [*]	-c ₂	-c ₂ [*]	+c ₅	+1	+c ₅ [*]	-c ₆	-c ₆ [*]	+c ₆	+c ₆ [*]	-c ₅	-1	-c ₅ [*]	+c ₂	+c ₂ [*]	-c ₃	-a ₃	-c ₃ [*]
		2	-a ₂	-a ₂	-a ₂	-a ₂	-a ₂	-a ₅	-a ₅	-a ₅	-a ₅	-a ₅	-a ₅	+a ₅	+a ₅	+a ₅	+a ₅	+a ₅	+a ₂	+a ₂	+a ₂	+a ₂
F_{2u}	3	1	-c ₄ [*]	+a ₄	-c ₄	+c ₁	+c ₁ [*]	+c ₆ [*]	-1	+c ₆	-c ₅	-c ₅ [*]	+c ₅	+c ₅ [*]	-c ₆ [*]	+1	-c ₆	-c ₁	-c ₁ [*]	+c ₄ [*]	-a ₄	+c ₄
		2	+a ₁	+a ₁	+a ₁	+a ₁	+a ₁	-a ₆	-a ₆	-a ₆	-a ₆	-a ₆	-a ₆	+a ₆	+a ₆	+a ₆	+a ₆	+a ₆	-a ₁	-a ₁	-a ₁	-a ₁
G_g	4	1	-c ₁₀	+a ₈	-c ₁₀ [*]	+c ₈ [*]	+c ₈	+c ₆	-1	+c ₆ [*]	-c ₅ [*]	-c ₅	-c ₅ [*]	-c ₅	+c ₆	-1	+c ₆ [*]	+c ₈ [*]	+c ₈	-c ₁₀	+a ₈	-c ₁₀ [*]
		2	+c ₅	+1	+c ₅ [*]	-c ₆	-c ₆ [*]	-c ₈	-a ₈	-c ₈ [*]	+c ₁₀	+c ₁₀ [*]	+c ₁₀	+c ₁₀ [*]	-c ₈	-a ₈	-c ₈ [*]	-c ₆	-c ₆ [*]	+c ₅	+1	+c ₅ [*]
G_u	5	1	-c ₂	+a ₃	-c ₂ [*]	+c ₃ [*]	+c ₃	-c ₆	+1	-c ₆ [*]	+c ₅ [*]	+c ₅	-c ₅ [*]	-c ₅	+c ₆	-1	+c ₆ [*]	-c ₃ [*]	-c ₃	+c ₂	-a ₃	+c ₂ [*]
		2	+c ₅	+1	+c ₅ [*]	-c ₆	-c ₆ [*]	-c ₃	-a ₃	-c ₃ [*]	+c ₂	+c ₂ [*]	-c ₂	-c ₂ [*]	+c ₃	+a ₃	+c ₃ [*]	+c ₆	+c ₆ [*]	-c ₅	-1	-c ₅ [*]
H_g	6	1	-c ₇ [*]	+a ₇	-c ₇	+c ₉	+c ₉ [*]	-c ₆ [*]	+1	-c ₆	+c ₅	+c ₅ [*]	+c ₅	+c ₅ [*]	-c ₆ [*]	+1	-c ₆	+c ₉	+c ₉ [*]	-c ₇ [*]	+a ₇	-c ₇
		2	-c ₅	-1	-c ₅ [*]	+c ₆	+c ₆ [*]	-c ₉	-a ₇	-c ₉ [*]	+c ₇	+c ₇ [*]	+c ₇	+c ₇ [*]	-c ₉	-a ₇	-c ₉ [*]	+c ₆	+c ₆ [*]	-c ₅	-1	-c ₅ [*]
		3	+a ₉	+a ₉	+a ₉	+a ₉	+a ₉	-a ₉	-a ₉	-a ₉	-a ₉	-a ₉	-a ₉	-a ₉	-a ₉	-a ₉	-a ₉	+a ₉	+a ₉	+a ₉	+a ₉	+a ₉

Примечание: $k_{i3}^{2,3} = -(k_{i1}^{2,3})^*$, $k_{i3,4}^4 = (k_{i2,1}^4)^*$, $k_{i3,4}^5 = -(k_{i2,1}^5)^*$, $k_{i5}^6 = (k_{i1}^6)^*$, $k_{i4}^6 = -(k_{i2}^6)^*$.

$$\alpha_{34} = - \int (\psi_3^{(3)})^* \hat{d}_z \psi_1^{(4)} d\tau,$$

$$\alpha_{45} = - \int (\psi_4^{(4)})^* \hat{d}_z \psi_4^{(5)} d\tau.$$

НП, верхний индекс — НП (при этом для удобства записи здесь и ниже обозначения НП в формулах заменены цифрами: $A_g \rightarrow 1$, $F_{1u} \rightarrow 2$, $F_{2u} \rightarrow 3$, $G_g \rightarrow 4$, $G_u \rightarrow 5$, $H_g \rightarrow 6$); $d\tau$ — элемент объема; все $\alpha_{\beta\beta}$ действительны. Выбор системы координат указан на рис. 4.

Нижний индекс у функций обозначает их порядковые номера в базисе соответствующего

Приложение 2

$$D^\beta = A^\beta / \sqrt{S_\beta}, \quad S_\beta = \sum_{i=0}^5 n_i^\beta \sigma_i;$$

Таблица 2П

Коэффициенты A^β и n_i для симметризованных функций.

β	A^β	D^β		
		n_0, n_5	n_1, n_4	n_2, n_3
A_g	$1/2p$	1	3	6
F_{1u}	$\sqrt{5+p}/10$	± 1	$\pm p$	± 2
F_{2u}	$\sqrt{5-p}/10$	± 1	$\mp p$	± 2
G_g	$\sqrt{3-p}/\sqrt{60}$	1	-2	1
G_u	$\sqrt{5+p}/10$	± 1	0	∓ 3
H_g	$\sqrt{3+p}/\sqrt{60}$	1	1	-2

$$a_{1,2} = \frac{\sqrt{2}}{p \pm 1}; \quad a_{3,4} = \sqrt{2} a_{1,2}; \quad a_{5,6} = \frac{\sqrt{2}}{3 \pm p};$$

$$a_{7,8} = \sqrt{2} a_{5,6}; \quad a_9 = \frac{\sqrt{6}}{p+1};$$

$$c_{1,2} = \frac{1}{2} + \frac{iA^\pm}{2}; \quad c_{3,4} = \frac{1}{3 \pm p} + \frac{iD^\mp}{\sqrt{8}};$$

$$c_{5,6} = \frac{1}{p \pm 1} + \frac{iD^\pm}{\sqrt{8}}; \quad c_{7,8} = \frac{1}{p \pm 1} + \frac{iJ^\mp}{\sqrt{8}};$$

$$c_{9,10} = \frac{1/(p \pm 2) + iA^\mp}{2};$$

$$A^\pm = \sqrt{5 \pm 2p}; \quad D^\pm = \sqrt{5 \pm p}; \quad J^\pm = \sqrt{25 \pm 11p}; \quad p = \sqrt{5}.$$

1. Р. Ф. Керл, Р. З. Смолли, *В мире науки* **12**, 14 (1991).
2. В. Кречмер, *Природа* **1**, 30 (1992).
3. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 217 (1992).
4. F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. A. Smolley, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4464 (1988).
5. D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, and C. S. Yannoni, *Monthly Nature* **1**, 67 (1993).
6. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *УФН* **165**, 977 (1995).
7. М. Д. Глинчук, В. Г. Грачев, М. Ф. Дейген, А. Б. Ройцин, Л. А. Суслин, *Электрические эффекты в радиоспектроскопии*, Наука, Москва (1981).
8. У. Х. Копвиллем, Р. В. Сабурова, *Параэлектрический резонанс*, Наука, Москва (1982).
9. В. С. Вихнин, *Радиоспектроскопия твердого тела*, А. Б. Ройцин (ред.), Наукова думка, Киев (1992).
10. Y. Wang, D. Tomanek, and R. S. Ruoff, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 79 (1993).
11. C. G. Joslin, J. Yang, C. G. Gray, S. Goldman, and J. D. Pol, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 86 (1993).
12. J. Cioslowski and E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **94**, 3730 (1991).
13. J. L. Ballester and B. I. Dunlap, *Phys. Rev.* **A45**, 7985 (1992).
14. C. G. Joslin, J. Yang, C. G. Gray, S. Goldman, and J. D. Poll, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 587 (1993).
15. G. Gardini, P. Procacci, P. R. Salvi, and V. Schettino, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 39 (1992).
16. L. Pang and F. Brisse, *J. Phys. Chem.* **97**, 8562 (1993).
17. J. Breton, J. Gonzales-Platas, and C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **99**, 4036 (1993).
18. B. Shanker and J. Applequist, *J. Phys. Chem.* **98**, 6486 (1994).
19. И. Д. Морохов, В. И. Петин, Л. И. Трусов, В. Ф. Петрунин, *УФН* **133**, 653 (1981).
20. W. Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
21. H. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993).
22. Y. Jimlong, X. Chuayun, X. Shangda, and W. Kelin, *Phys. Rev.* **B48**, 12155 (1993).
23. J. Cioslowski and A. Nanayakkara, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2871 (1992).
24. A. V. Roitsin, *Phys. Status Solidi* **B178**, 275 (1993).
25. А. Б. Ройцин, *ФТТ* **35**, 2548 (1993).
26. А. Б. Ройцин, *ФТТ* **37**, 1594 (1995).
27. А. Б. Ройцин, *Некоторые применения теории симметрии в задачах радиоспектроскопии*, Наукова думка, Киев (1973).
28. А. Б. Ройцин, А. А. Климов, Л. В. Артамонов, *ФТТ* **38**, 741 (1996).
29. А. Б. Ройцин, *УФЖ* **19**, 1216 (1974).
30. И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Наука, Ленинград (1986).
31. Г. Я. Любарский, *Теория групп и ее применение в физике*, Физ.-мат. лит., Москва (1957).
32. B. I. Dunlap, J. L. Ballester, and P. P. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **96**, 9781 (1992).

Noncentricity effects of impurity ions in icosahedral arrangement

A. V. Roitsin, L. V. Artamonov, and A. A. Klimov

The multi-well potential corresponding to the shift of impurity ions from the center of symmetry towards the centers of icosahedron faces the dodecahedron vortices, and the centers of hexagonal faces of fullerene is considered. An efficient Hamiltonian is derived that can be used to describe the behavior of endohedral complexes with noncentral ions in applied electric fields of arbitrary orientation. Its eigenvalues are obtained and the intensities of lines of all kinds of transitions between tunnel levels are calculated — a paraelectric resonance spectrum is predicted. The paraelectric resonance spectra are considered both with and without static electric field applied.