Физика низких температур, 1996, т. 22, № 11, с. 1345–1348

Парамагнитный резонанс примесных ионов в фуллеритах

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

Институт физики полупроводников НАН Украины, Украина, 252650, г. Киев, 28, пр. Науки, 45
E-mail:max@spin.kiev.ua

Теоретически рассмотрен парамагнитный резонанс (ПР) центров икосаэдрической симметрии (ИС), находящихся в полях более низкой симметрии (например, фуллерены с примесными атомами в фуллеритах). С этой целью предварительно разработан метод получения и получены матрицы всех элементов неприводимых представлений (НП) групп икосаэдра (ГИ). На их основе получены матрицы возмущения операторов зеемановской энергии, сверхтонкого и других взаимодействий для всех пар НП ГИ. Построен спиновый гамильтониан для парамагнитных центров ИС. Найдены его собственные значения, частоты переходов и резонансные значения магнитных полей при произвольной ориентации последних. К полученным характеристикам спектра ПР найдены поправки, обусловленные возмущающими внутрикристаллическими электрическими полями окружения фуллеренов в соответствии со структурой фуллеритов.

Теоретично розглянуто парамагнітний резонанс (ПР) центрів ікосаедричної симетрії (ІС), які знаходяться в полях більш низької симетрії (наприклад, фулерени с домішковими атомами в фулеритах). З цією метою спочатку розроблено метод одержання та одержано матриці усіх елементів незвідних зображень (НЗ) груп ікосаедра (ГІ). На їх основі одержано матриці збурення операторів земанівської енергії, надтонкої та інших взаємодій для усіх пар НЗ ГІ. Побудовано спіновий гамільтоніан для парамагнітних центрів ІС. Знайдено його власні значення, частоти переходів та резонансні значення магнітних полів при довільній орієнтації останніх. До одержаних характеристик спектра ПР знайдено доданки, які обумовлені збурюючими внутрішньокристалічними електричними полями оточення фулеренів у відповідності з структурою фулеритів.

1. Симметрии, содержащие пятиугольные мотивы, в течение длительного времени не вызывали интереса, так как считалось, что соответствующие им образования не реализуются в природе на атомном уровне. В силу этого таким симметриям, как C_5, C_{5v}, D_5, D_{5h}, Y, Y_h, особенно двум последним, не уделялось должного внимания, как это делалось, например, для известных 32-х точечных групп [1,2]. Однако в последние годы появились многочисленные доказательства того, что подобные симметрии представляют не только академический интерес, но и отражают реальные структуры, в ряде случаев перспективные для применений [3]. По-видимому, наибольший интерес вызвало открытие фуллеренов, молекул C_{60}, обладающих икосаэдрической симметрией (ИС), и создаваемых на их основе кристаллов-фуллеритов. При этом интерес представляет не только своеобразная структура и симметрия этой новой формы углерода, но и необычные свойства таких веществ. Было показано, например, что при внедрении в них атомов других элементов могут возникать полупроводниковые, металлические, в том числе и сверхпроводящие свойства [4]. В связи с возможностью внедрения в фуллерены элементов различных групп периодической системы (вплоть до лантанидов и даже урана включительно) [3,5,6] представляются актуальными исследования энергетической структуры, резонансных свойств и других характеристик примесных атомов в кристаллическом поле ИС. Данная статья посвящена изучению спектра парамагнитного резонанса (ПР) таких систем.

2. Для получения спинового гамильтониана (СГ), описывающего спектр ПР, был использован метод матриц возмущения [7]. Для его применения необходимо знание явного вида матриц, определяющих трансформационные свойства базисных функций всех неприводимых представлений (НП). Ниже дано краткое описание метода получения этих матриц.

Непосредственно из геометрического рассмотрения икосаэдра следует [8–10], что для получения всех элементов группы икосаэдра (ГИ) достаточно знать два генерирующих элемента ($N2$ и $N5$, рис. 1), представляющих собой повороты на 72° вокруг разных осей пятого порядка. Поэтому задача сводится к нахождению матриц генерирующих элементов.

Используя таблицы характеров НП ГИ [8–10], можно получить разложение НП группы враще-

© А. Б. Ройцин, Л. В. Артамонов, А. А. Климов, 1996

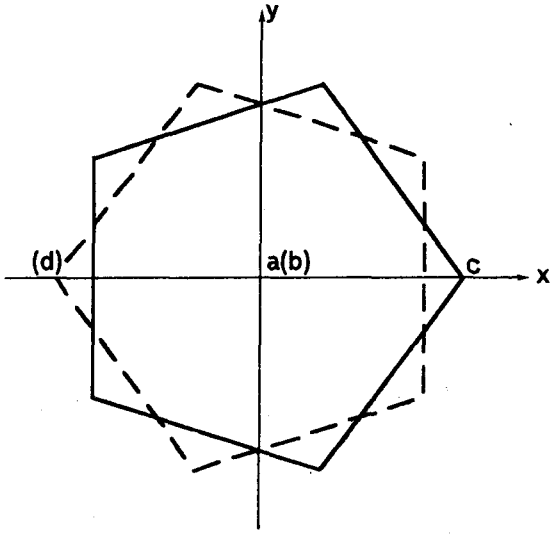

Рис. 1. Проекция икосаэдра на плоскость (x, y), проходящую через его центр и перпендикулярную оси z, направленной к читателю. Сплошной линией с буквами без скобок указана проекция части фигуры, расположенной над плоскостью; пунктирной с буквами в скобках — под ней. Ось $b \to a$, совпадающая с осью z, является осью 5-го порядка для элемента $N2$; ось $d \to c$, проходящая через вершины d и c — ось 5-го порядка для элемента $N5$.

ния D_J на НП ГИ. Оно показывает, что для значений $J = 0, 1/2, ..., 2, 5/2$ D_J «разлагается» лишь на одно НП ГИ (соответственно на A, E_1', F_1, G_1', H, I'), т.е. представление D_J и соответствующее ему НП ГИ совпадают. Отсюда следует, что в качестве матриц таких НП ГИ можно выбрать матрицы НП группы вращений $D_j(\alpha, \beta, \gamma)_{ls}$, выражения для которых приведены, например, в [7,11], где l и s принимают значения от $-J$ до $+J$; α, β, γ — углы Эйлера. Из геометрического анализа следует, что для элемента $N2$ $\alpha = 72°$, $\beta = \gamma = 0$; для элемента $N5$ $\alpha = \gamma = 18°$, $\sin\beta = 2\cos\beta = 2\sqrt{5}$.

Для получения матриц элемента $N2$ оставшихся НП (E_2', F_2 и G) использовался тот факт, что циклическая группа C_5 является подгруппой ГИ, а элемент $N2$ соответствует элементу группы C_5. На первом этапе устанавливалось, какие НП группы C_5 содержатся в представлениях E_2', F_2, G, $D_3 = F_2 + G$ и $D_{7/2} = E_2' + I'$ ГИ. На втором этапе из выражений для $D_j(\alpha, \beta, \gamma)_{ls}$ были получены матрицы элемента $N2$ для представлений D_3 и $D_{7/2}$. Сопоставление полученных на втором этапе диагональных матриц с элементами одномерных матриц группы C_5 позволило установить, какие из них относятся к искомым НП E_2', F_2 и G. В результате для последних были получены диагональные матрицы для элемента $N2$, матричными элементами (МЭ) которых служат характеры НП группы C_5.

Для получения матриц элемента $N5$ НП E_2', F_2 и G использовалось два подхода. Первый основан на решении системы уравнений для МЭ. Необходимое количество уравнений находилось из требования унитарности матриц и равенства суммы диагональных МЭ характерам. Таким способом были найдены матрицы НП E_2' и F_2. Второй подход основан на предварительном отыскании функций, реализующих искомое НП. Он использован для НП G. Поскольку $D_3 = F_2 + G$, методом фактического разложения [1] D_3 на НП были найдены функции $\varphi_i^{F_2}$, реализующие НП F_2, в виде линейной комбинации функций углового момента Y_M^3 ($M = -3, ..., +3$) представления D_3. Искомое выражение для функций φ_i^G НП G было представлено в виде $\varphi_i^G = \sum_{M=-3}^{3} K_{Mi} Y_M^3$. Коэффициенты K_{Mi} находились из условий ортонормированности функций $\varphi_i^{F_2}$ и φ_i^G и удовлетворения функциями φ_i^G преобразования, соответствующего элементу $N2$. В результате с учетом явного вида матрицы элемента $N5$ представления D_3 получена искомая матрица элемента $N5$ НП G.

Элементы матриц НП столь громоздки*, а размерности их настолько велики, что для работы с матрицами была разработана специальная программа для ЭВМ.

В методе матрицы возмущений важно знать еще матрицы оператора инверсии времени Θ для каждого НП. В случае НП A, E_1', F_1, G', H и I' базисными функциями являются функции углового момента Y_M^J. Для них [12] $\vec{\Theta}\, Y_M^J = (-1)^{J-M} Y_{-M}^J$. В случае НП E_2', F_2 и G в качестве базисных функций можно выбрать линейные комбинации функций Y_M^J, закон преобразования которых под действием оператора $\vec{\Theta}$ приведен выше.

3. Основным исходным оператором возмущения, определящим спектр ПР, является оператор зее-

* Из-за недостатка места в статье мы их не приводим.

мановской энергии $\mathbf{V_H} = -\vec{\mu}\mathbf{H}$, где $\vec{\mu}$ и $\mathbf{H}$ — соответственно оператор магнитного момента системы и вектор напряженности внешнего магнитного поля. С учетом того, что оператор $\vec{\mu}$ преобразуется, как базис НП F_1, были получены матрицы оператора возмущения $\mathbf{V_H}$ для всех пар НП ГИ (см. сноску).

4. Для получения СГ необходимо в матрицах возмущения осуществить переход в другое базисное представление (от симметризованных функций ψ к функциям углового момента) и учесть характер расщепления атомных термов с данным J в поле ИС. В результате для СГ имеем

$$\mathbf{W} = \mathbf{W}_c + \mathbf{W_H}\,, \quad \mathbf{W_H} = \mathbf{W}_\mathbf{H}^{(1)} + \mathbf{W}_\mathbf{H}^{(2)}\,, \qquad (1)$$

где $\mathbf{W}_c$ и $\mathbf{W_H}$ — соотвественно операторы энергии взаимодействия с внутрикристаллическим электрическим полем и внешним магнитным полем:

$$\mathbf{W}_c = d\left(\vec{\Psi}^6_{-(5)} - \sqrt{11/7}\,\vec{\Psi}^6_0\right),\ \mathbf{W}_\mathbf{H}^{(1)} = g_1(\mathbf{JH}),$$

$$\mathbf{W}_\mathbf{H}^{(2)} = g_2\left\{H_z\left(\vec{\Psi}^5_0 - \sqrt{7}/6\,\vec{\Psi}^5_{-(5)}\right) + \frac{\sqrt{5/6}}{2}\left[H_x\left(\vec{\Psi}^5_{-(1)} + \sqrt{7/3}\,\vec{\Psi}^5_{+(4)}\right) + iH_y\left(\vec{\Psi}^5_{+(1)} - \sqrt{7/3}\,\vec{\Psi}^5_{-(4)}\right)\right]\right\},$$

$$\vec{\Psi}^L_{\pm(m)} = \vec{\Psi}^L_m \pm \vec{\Psi}^L_{-m}\,,\ m = |m|\,,\ i = \sqrt{-1}\,,$$

$\vec{\Psi}^L_m$ — так называемые функции-операторы [7], представляющие собой линейную комбинацию произведений компонент J_i и являющиеся, как и сферические гармоники, базисом НП D_L группы вращения. Число сомножителей показывает величина L. Максимальное значение L равно $2J$. Поэтому число слагаемых, входящих в СГ (1), зависит от величины J : при $J \le 2$ отличным от нуля будет лишь $\mathbf{W}_\mathbf{H}^{(1)}$; при $J = 5/2$ — $\mathbf{W}_\mathbf{H}^{(1)}$ и $\mathbf{W}_\mathbf{H}^{(2)}$, при $J \ge 3$ сохраняются все слагаемые. Параметр d является функцией зазора между уровнями в нулевом магнитном поле; параметры g_i — линейная комбинация МЭ типа $(\vec{\mu}_z)_{ij} = \int \vec{\Psi}^*_i \vec{\mu}_z \vec{\Psi}_j\, d\tau$, входящих в матрицы возмущения. Отметим, что в силу одинаковых трансформационных свойств векторов $\mathbf{H}$, $\mathbf{J}$ и $\mathbf{I}$ (спина ядра) оператор сверхтонкого взаимодействия получается из $\mathbf{W}_\mathbf{H}^{(1)}$ и $\mathbf{W}_\mathbf{H}^{(2)}$ путем замены $\mathbf{H}_i \to \mathbf{I}_i$ либо $\mathbf{J}_i \to \mathbf{I}_i$ и $\mathbf{H}_i \to \mathbf{J}_i$ в зависимости от механизма взаимодействия.

5. Для нахождения собственных значений (1) выберем в качестве нулевого приближения оператор $\mathbf{W}_\mathbf{H}^{(1)}$, а остальные слагаемые — в качестве возмущения. С точностью до первого порядка теории возмущений получим

$$E_M = g_1 MH + \left[n_H(J, M)g_2 H - \sqrt{11/7}\,dn_c(J, M)\right]\Phi(\theta, \varphi), \qquad (2)$$

где $\Phi(\theta, \varphi) = (231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5 + 42x\sin^5\theta\sin 5\varphi)/16$; n_H и n_c — численные коэффициенты, равные диагональным МЭ операторов $\vec{\Psi}^5_0$ и $\vec{\Psi}^6_0$ соответственно; $x = \cos\theta$, θ и φ — полярный и азимутальный углы вектора $\mathbf{H}$, выбор системы координат дан на рис. 1.

На основании (2) для резонансного значения магнитного поля H_r получаем

$$H_r = H_r^{(0)} + 30\Phi(\theta, \varphi)\left[\sqrt{3}\,dn'_c(J, M) - g_2 H_r^{(0)} n'_H(J, M)/\sqrt{14}\right]/g_1\,;$$

$$H_r^{(0)} = h\nu/g_1\,;\ n'_c(J, M) = \sqrt{11/21}\left[n_c(J, M) - n_c(J, M-1)\right]/30;$$

$$n'_H(J, M) = \sqrt{14}\left[n_H(J, M) - n_H(J, M-1)\right]/30. \qquad (3)$$

В качестве конкретного примера рассмотрим наиболее общий случай $J = 7/2$. В отсутствие икосаэдрического поля ($d = g_2 = 0$) семь линий перехода $M \leftrightarrow M - 1$ совпадают и находятся в положении $H_r^{(0)}$ при любой ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$. При $d \ne 0$, $g_2 = 0$ (рис. 2,*а*) происходит расщепление этой линии на пять линий; при $d = 0$,

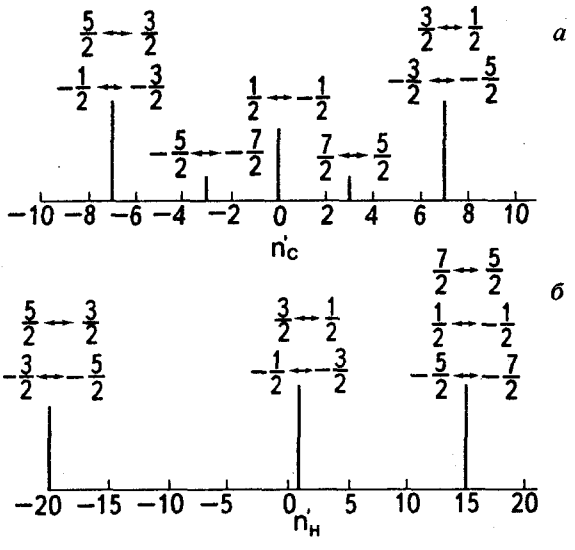

Рис. 2. Спектр ПР центра с $J = 7/2$, обусловленный слагаемыми спинового гамильтониана с константами $d \neq 0$, $g_2 = 0$ (*а*) и $g_2 \neq 0$, $d = 0$ (*б*). Относительные интенсивности отложены с учетом вклада каждого перехода (указанного над линией) и его квадрата матричного элемента.

$g_2 \neq 0$ (рис. 2,*б*) происходит расщепление линии с $H_r = H_r^{(0)}$ на три линии. В обоих случаях каждая из линий имеет угловую зависимость в соответствии с функцией $\Phi(\theta, \varphi)$. Одной из характерных особенностей этой зависимости является повторение спектра через 72° при вращении магнитного поля вокруг оси z. Из рис. 2 видно, что разные слагаемые СГ приводят к различным спектрам ПР, что позволяет их идентифицировать и определять параметры (d, g_2) из спектра.

Если на поле ИС налагается в виде слабого возмущения поле более низкой симметрии, например кубической, что может иметь место в фуллеритах [4], то спектр ПР существенно меняется. Так, влияние слагаемых, содержащих операторы $\vec{\Psi}_M^4$, как можно показать, используя данные [13], приводит к полному расщеплению линий спектров на рис. 2,*а*,*б*, на семь линий, а слагаемые с операторами $\vec{\Psi}_M^3$ — к полному расщеплению линий спектра на рис. 2,*а* и частичному расщеплению линий спектра на рис. 2,*б* на четыре линии. Кроме того, угловая зависимость линий в поле кубической симметрии будет совершенно иной: ее характерной особенностью является повторение спектра через 90° при вращении магнитного поля вокруг оси четвертого порядка.

1. Г. Я. Любарский, *Теория групп и ее применение в физике*, Госиздат ТТЛ, Москва (1957).
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
3. А. Б. Ройцин, *Природа* 8, 10 (1993).
4. В. М. Локтев, *ФНТ* 18, 217 (1992).
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, *УФН* 164, 1007 (1994).
7. А. Б. Ройцин, *Некоторые применения теории симметрии в задачах радиоспектроскопии*, Наукова думка, Киев (1973).
8. А. Б. Ройцин, *Препринт ИТФ-93-8Р*, Киев (1993).
9. A. B. Roitsin, *Phys. Status Solidi* B178, 275 (1993).
10. А. Б. Ройцин, *ФТТ* 35, 2548 (1993).
11. В. И. Смирнов, *Курс высшей математики*, т. 111, ч. 1, Физматгиз, Москва (1958).
12. Е. Вигнер, *Теория групп*, ИЛ, Москва (1961).
13. А. Абрагам и Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 1 и 2, Мир, Москва (1972–1973).

Paramagnetic resonance of impurity ions in fullerites

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

Paramagnetic resonance (PR) of icosahedral symmetry (IS) centres located in lower symmetry fields (for example, fullerenes containing impurity atoms in fullerites) is considered theoretically. To do this a method of obtaining matrices of all elements of all irreducible representations (IR) of icosahedral groups (IG) is developed and all these matrices are obtained. Using these matrices as a basis, perturbation matrices of operators of Zeeman energy, hyperfine and other interactions for all possible pairs of IR of IG are derived. A spin-Hamiltonian for IS paramagnetic centers is constructed. Its eigenvalues, transition frequencies and resonance values of magnetic fields of arbitrary orientation are calculated. Corrections to the PMR spectrum characteristics due to perturbing crystalline electric fields of the fullerenes surroundings corresponding to the fullerites structure are estimated.