

©1993

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦЕНТРОВ ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ

А.Б.Ройцин

Дан теоретико-групповой анализ энергетической структуры и правил отбора для примесных центров в кристаллическом поле икосаэдрической симметрии. Рассмотрены все целые и полужелые значения полного момента количества движения J вплоть до $J = 6$ и всевозможные пары неприводимых представлений. Приведена таблица характеров всех неприводимых представлений группы икосаэдра. Даны правила последовательного получения всех элементов группы по двум ее образующим. Рассмотрены специфика спинового гамильтониана и особенности спектров парамагнитного резонанса центров этой симметрии.

1. Симметрии, содержащие пятиугольные мотивы, в течение длительного времени не вызывали интереса, так как считалось, что соответствующие им образования не реализуются в природе. В силу этого таким симметриям не уделялось должного внимания, как это делалось, например, для известных 32 точечных групп [1]. Однако в последние годы появились доказательства того, что подобные симметрии представляют не только академический интерес, но и отражают реальные структуры, в ряде случаев перспективные для применений.

Так, в [2] отмечалось, что малые ($\leq 10^3$ Å) металлические частицы могут принимать форму правильного пятиугольника либо обладать более сложными структурами (икосаэдр, пентагональная пирамида), содержащими оси пятого порядка. Так называемые квазикристаллы [3] также отличаются необычной симметрией — в их зернах четко просматриваются, например, пентагональные додекаэдры. Были обнаружены икосаэдрические симметрии в ряде молекул (типа $V_{12}H_{12}^{-2}$, $C_{20}H_{20}$), а также в более сложных образованиях (типа вирусов) [4]. Почти 40 лет обсуждается модель специфических парамагнитных центров, так называемых оборванных связей (dangling bonds), в алмазоподобных кристаллах [5]. При этом в последние годы предложена новая модель, в основе которой лежит пятикратно координированный кремний, а соответствующее состояние неспаренного электрона получило название «плавающей связи» (floating bond) [6].

По-видимому, наибольший интерес вызвало открытие так называемых фуллеренов [7], молекул C_{60} , обладающих икосаэдрической симметрией, и создаваемых на их основе кристаллов — фуллеритов. При этом интерес представляют не только своеобразная структура и симметрия этой новой формы углерода, но и необычные свойства таких веществ. Было, например, показано, что при внедрении в них атомов других элемен-

тов могут возникать полупроводниковые, металлические, в том числе и сверхпроводящие, свойства.

В связи с возможностью внедрения в фуллерены элементов, относящихся к различным группам периодической системы (вплоть до лантанидов и даже урана включительно) [7,8], представляются актуальными исследования энергетической структуры и резонансных свойств примесных атомов (ионов) в поле икосаэдрической симметрии. Этим вопросам и посвящена данная работа.

2. Группа симметрии икосаэдра Y состоит из 60 элементов — поворотов вокруг осей симметрии икосаэдра. Имеется 6 осей пятого порядка, 10 — третьего и 15 — второго. Полная группа симметрии икосаэдра Y_h получается из Y добавлением центра инверсии ($Y_h = Y_x \cdot C_I$). Она содержит 120 элементов [1]. Будем различать также двойные группы Y' и Y'_h , введение которых необходимо для получения двузначных неприводимых представлений (НП). Группы Y' и Y'_h содержат соответственно 120 и 240 элементов.

3. Рассчитанные нами характеры НП группы Y' приведены в табл. 1. Из нее путем перемножения на характеры (± 1) группы C_I легко получить характеры группы Y'_h . При этом число НП удваивается за счет добавления индексов g (четный) и u (нечетный). Штрихами отмечены двузначные НП группы Y' , соответствующие полупелым значениям полного момента количества движения J . Таблица характеров однозначных (нештрихованных) НП группы Y , соответствующих целым значениям J , получается из табл. 1, если совместить классы, характеры которых совпадают для всех первых пяти НП (например, столбцы 3 и 4), и отбросить элементы, содержащие умножение на Q . В результате число классов и

Таблица 1

Характеры неприводимых представлений (НП) группы Y'

НП	Классы								
	1E	1Q	$6C_5^1$ (2-7)	$6C_5^4$ (8-13)	$6C_5^2$ (14-19)	$6C_5^3$ (20-25)	$10C_3^1$ (26-35)	$10C_3^2$ (36-45)	$15C_2^1$ (46-60)
	(1)		$6QC_5^4$	$6QC_5^1$	$6QC_5^3$	$6QC_5^2$	$10QC_3^2$	$10QC_3^1$	$15QC_2^3$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1
F_1	3	3	ϵ_+	ϵ_+	ϵ_-	ϵ_-	0	0	-1
F_2	3	3	ϵ_-	ϵ_-	ϵ_+	ϵ_+	0	0	-1
G	4	4	-1	-1	-1	-1	1	1	0
H	5	5	0	0	0	0	-1	-1	1
E'_1	2	-2	ϵ_+	$-\epsilon_+$	$-\epsilon_-$	ϵ_-	1	-1	0
E'_2	2	-2	ϵ_-	$-\epsilon_-$	$-\epsilon_+$	ϵ_+	1	-1	0
G'	4	-4	1	-1	-1	1	-1	1	0
I'	6	-6	-1	1	1	-1	0	0	0

Примечание. Q — поворот на 2π ; C_n^m — m -кратный поворот вокруг оси n -го порядка; цифра перед обозначением элемента — число таких элементов; $\epsilon_{\pm} = (1 \pm \sqrt{5})/2$.

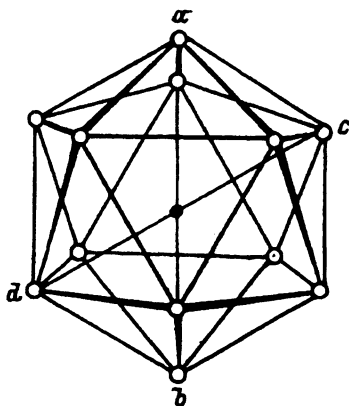
Правило последовательного получения всех элементов группы Y

1	2	3	4
$4 = 2 \times 2$	$10 = 7 \times 9$	$35 = 2 \times 23$	$48 = 27 \times 35$
$20 = 2 \times 14$	$18 = 6 \times 6$	$30 = 2 \times 24$	$49 = 31 \times 35$
$8 = 2 \times 20$	$24 = 6 \times 18$	$33 = 2 \times 25$	$50 = 26 \times 29$
$17 = 5 \times 5$	$12 = 6 \times 24$	$26 = 36 \times 36$	$51 = 27 \times 29$
$23 = 5 \times 17$	$22 = 10 \times 10$	$37 = 27 \times 27$	$52 = 28 \times 30$
$11 = 5 \times 23$	$4 = 28 \times 28$	$38 = 28 \times 28$	$53 = 31 \times 32$
$3 = 2 \times 11$	$16 = 4 \times 4$	$29 = 39 \times 39$	$54 = 32 \times 33$
$7 = 11 \times 2$	$1 = 2 \times 8$	$40 = 30 \times 30$	$55 = 26 \times 28$
$15 = 3 \times 3$	$27 = 2 \times 3$	$41 = 31 \times 31$	$56 = 30 \times 35$
$21 = 3 \times 15$	$28 = 2 \times 4$	$42 = 32 \times 32$	$57 = 26 \times 31$
$9 = 3 \times 21$	$32 = 2 \times 5$	$43 = 33 \times 33$	$58 = 27 \times 27$
$19 = 7 \times 7$	$44 = 2 \times 6$	$34 = 44 \times 44$	$59 = 28 \times 33$
$25 = 7 \times 19$	$31 = 2 \times 7$	$45 = 35 \times 35$	$60 = 29 \times 34$
$13 = 7 \times 25$	$36 = 2 \times 21$	$46 = 27 \times 30$	
$6 = 2 \times 9$	$39 = 2 \times 22$	$47 = 26 \times 34$	

Примечание. Перемножение следует производить начиная со столбца 1 сверху вниз.

НП сократится до 5, а число элементов — до 60. Полученная таким образом таблица совпадает с приведенной в [4].

4. В головке табл. 1 в скобках все элементы группы Y (т.е. элементы, не содержащие произведения на Q) перенумерованы, что позволяет привести правила последовательного получения всех элементов группы исходя из образующих (генерирующих) элементов (табл. 2). Табл. 2 позволяет также тривиальным образом перенести эти правила на группы Y' , Y_h и Y'_h . В ней указан порядковый номер элемента, получаемого в результате определенной последовательности перемножения двух других элементов, найденных ранее или взятых в качестве образующих. Анализ операций симметрии группы Y показал, что в качестве образующих эле-



Икосаэдр.

Буквами отмечены вершины, через которые проходят оси образующих элементов.

ментов достаточно выбрать два поворота вокруг осей пятого порядка. Для определенности выбраны элементы 2 и 5, соответствующие поворотам на 72° вокруг осей пятого порядка $a \rightarrow b$ и $c \rightarrow d$, проходящих через вершины икосаэдра a, b и c, d (см. рисунок). Табл. 2 может быть использована, например, для получения полного набора матриц приводимых и неприводимых представлений, важных для приложений.

5. Характер расщепления термов атомов (ионов) в поле икосаэдрической симметрии, специфика структуры спинового гамильтониана, а также ряд других свойств и характеристик примесных центров определяются видом разложения приводимого представления D_j^i , задаваемого моментом J , на неприводимые. Результаты соответствующих расчетов для групп Y и Y' представлены в табл. 3. Цифра перед скобкой указывает величину J ; в скобках указаны НП, на которые разлагается представление D_j^i . Подчеркнем, что все НП для указанных в таблице J содержатся в D_j^i лишь один раз. Обобщение таблицы на группы Y_h и Y_h' осуществляется простым добавлением индексов g и u к НП в зависимости от индекса у D_j^i .

Таблица 3

Расщепление атомных термов с данным J

Группа Y		Группа Y'	
0 (A)	4 (G, H)	1/2 (E_1')	7/2 (E_2', I')
1 (F_1)	5 (F_1, F_2, H)	3/2 (G')	9/2 (G', I')
2 (H)	6 (A, F_1G, H)	5/2 (I')	11/2 (E_1', G', I')
3 (F_2, G)			

6. Правила отбора и отличные от нуля матричные элементы различных операторов, необходимые для расчета энергетической структуры, определяются разложением прямого произведения НП на НП. Результаты соответствующего расчета приведены в табл. 4. В ней цифры показывают, сколько раз НП, указанное в названии столбца, содержится в прямом произведении НП, указанном в названии строки. Квадратные скобки в обозначениях прямого произведения означают симметричные произведения, фигурные скобки — антисимметричные. В табл. 4 не включены тривиальные ситуации типа $A \times F_1 = F_1$; исключено также деление на четные и нечетные состояния, так как оно легко получается из таблицы, если учесть «закон сохранения четности», например $F_{1g} \times F_{2u} = G_u + H_u$.

7. Переходя к обсуждению результатов, прежде всего отметим, что, как следует из табл. 3, расщепление термов в кристаллическом поле начинается с больших значений J (с $J = 3$ и $7/2$), а если учесть, что наиболее распространенными являются ионы Gd^{3+} и Eu^{2+} , то фактически — с $J = 7/2$. Это означает, что до этих значений J кристаллическое поле икосаэдрической симметрии в бесполовом резонансе¹ или в угловой зависимости электронного парамагнитного резонанса непосредственно себя проявлять не будет и спектр будет изотропным. Для сравнения отметим, что в случае кубической симметрии кристаллическое поле проявляло себя уже с $J = 2$ и $5/2$.

¹ Т.е. в парамагнитном резонансе в отсутствие внешнего магнитного поля [9].

Таблица 4

Разложение прямого произведения НП группы Y'

Вид произведения	A	F_1	F_2	G	H
$[F_1 \times F_1]$	1	0	0	0	1
$\{F_1 \times F_1\}$	0	1	0	0	0
$F_1 \times F_2$	0	0	0	1	1
$F_1 \times G$	0	0	1	1	1
$F_1 \times H$	0	1	1	1	1
$[F_2 \times F_2]$	1	0	0	0	1
$\{F_2 \times F_2\}$	0	0	1	0	0
$F_2 \times G$	0	1	0	1	1
$F_2 \times H$	0	1	1	1	1
$[G \times G]$	1	0	0	1	1
$\{G \times G\}$	0	1	1	0	0
$G \times H$	0	1	1	1	2
$[H \times H]$	1	0	0	1	2
$\{H \times H\}$	0	1	1	1	0
$[E'_1 \times E'_1]$	0	1	0	0	0
$\{E'_1 \times E'_1\}$	1	0	0	0	0
$E'_1 \times E'_2$	0	0	0	1	0
$E'_1 \times G'$	0	1	0	0	1
$E'_1 \times I'$	0	0	1	1	1
$[E'_2 \times E'_2]$	0	1	0	0	0
$\{E'_2 \times E'_2\}$	1	0	0	0	0
$E'_2 \times G'$	0	0	1	0	1
$E'_2 \times I'$	0	1	0	1	1
$[G' \times G']$	0	1	1	1	0
$\{G' \times G'\}$	1	0	0	0	1
$G' \times I'$	0	1	1	2	2
$[I' \times I']$	0	2	2	1	1
$\{I' \times I'\}$	1	0	0	1	2

Рассмотрим теперь исходный оператор зеемановской энергии, содержащий оператор момента количества движения \mathbf{J} , который преобразуется по представлению F_1 . Последнее, согласно табл. 4, содержится во всех прямых произведениях, кроме $I' \times I'$, по одному разу. Это означает, что начиная с $J = 1/2$ вплоть до $J = 2$ в спиновом гамильтониане оператор зеемановской энергии содержит оператор \mathbf{J} лишь в первой степени в форме изотропной части вида $\mathbf{J}\mathbf{H}$, где \mathbf{H} — напряженность магнитного поля. При $J = 5/2$ НП F_1 содержится в произведении $I' \times I'$ два раза. Это означает, что наряду со слагаемыми $\mathbf{J}\mathbf{H}$ возможны слагаемые ти-

па $J_x^5 H_x + J_y^5 H_y + J_z^5 H_z$, приводящие в отличие от первого слагаемого к угловой зависимости резонансного значения магнитного поля и, таким образом, к косвенному проявлению икосаэдрического поля.

Для сравнения отметим, что в случае кубической симметрии оператор зеemanовской энергии проявляет себя уже с $J = 3/2$ через слагаемые вида $J_x^3 H_x + J_y^3 H_y + J_z^3 H_z$, отсутствующие в случае икосаэдрической симметрии. Таким образом, в операторе зеemanовской энергии поле икосаэдрической симметрии будет проявляться при меньших значениях J , чем это необходимо для непосредственного проявления оператора кристаллического поля (т.е. тонкой структуры).

Наконец, сделаем несколько замечаний относительно вида оператора кристаллического поля. Согласно описанной ранее [10] процедуре получения спинового гамильтониана для определенного значения J , следует предварительно найти $(2J + 1)^2$ линейно-независимые функции-операторы, преобразующиеся по НП группы вращения D_L , причем значения L определяются выражениями

$$D_J^* \times D_J = \sum_{L=0}^{2J} D_L, \quad \sum_{L=0}^{2J} (2L + 1) = (2J + 1)^2. \quad (1)$$

Каждая группа операторов с данным L включает в себя $2L + 1$ оператор, состоящий из операторов \mathbf{J} в степени L . Затем следует осуществить фактическое разложение приводимого представления D_L^i на НП точечной группы, в результате чего получаются наборы операторов, необходимые для вывода инвариантного относительно всех преобразований точечной группы выражения.

Оператор кристаллического поля должен быть инвариантен относительно группы икосаэдра (НП A). Для его существования необходимо, чтобы представление D_L^i хотя бы один раз содержало НП A . Согласно табл. 3, единичное представление содержится в представлениях $D_{L=0}^i$ и $D_{L=6}^i$. Первый случай тривиальный и представляет собой изотропный оператор \mathbf{J}^2 . Второй случай может возникнуть лишь при $J \geq 3$, так как, согласно (1), максимальное значение $L = 2J$. Это означает, что первыми неисчезающими операторами кристаллического поля будут члены, содержащие операторы \mathbf{J} в шестой степени (в случае кубической симметрии эта степень равнялась четырем). Аналогично отличные от нуля слагаемые оператора зеemanовской энергии будут содержать первую и пятую степени оператора \mathbf{J} , так как НП F_1 содержится лишь в представлениях $D_{L=1}^i$ и $D_{L=5}^i$. В последнем случае $J = 5/2$.

8. Таким образом, на основании теоретико-группового анализа, проведенного с использованием полученных в работе таблицы характеров и правил отбора, можно сделать следующие выводы.

а) Возможность и характер проявления кристаллического поля икосаэдрической симметрии определяются видом слагаемого обобщенного спинового гамильтониана [11].

б) Для слагаемых зеemanовского типа кристаллическое поле проявляет себя в виде угловой зависимости спектра ЭПР лишь при $J \geq 2$ и $J \geq 5/2$ в случае четных и нечетных значений J соответственно.

в) Для слагаемых собственно кристаллического поля (тонкой структуры) последнее проявляется либо в угловой зависимости спектра ЭПР, либо в бесполовом перамагнитном резонансе лишь при $J \geq 3$ и $J \geq 7/2$ соответственно для четных и нечетных значений J .

г) Отмеченная в п. б) и в) угловая зависимость повторяет икосаэдрическую симметрию кристалла (в зависимости от направления оси, перпендикулярной плоскости вращения магнитного поля).

д) При значениях J , меньших указанных в п. б) и в), спектр ЭПР будет изотропным и состоять из одиночной линии. При значениях J , указанных в п. б) и в), линия «расщепится»; при этом число линий в спектре будет зависеть от величины J (степени собственного значения оператора J_z , входящего в выражение для резонансного значения магнитного поля).

Полученные выводы автоматически переносятся на сверхтонкое, квадрупольное и ядерное зеемановское взаимодействия, так как трансформационные свойства электронных и ядерных моментов количества движения идентичны.

Список литературы

- [1] Любарский Г. Я. Теория групп и ее применение в физике. М.: Госиздат ТТЛ, 1957. 354 с.; Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Госиздат ФМЛ, 1963. 702 с.; Хамермеш М. Теория групп. М.: Мир, 1966. 587 с.
- [2] Морохов И. Д., Петин В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф. // УФН. 1981. Т. 133. № 4. С. 653–692.
- [3] Левитов Л. С. // Природа. 1990. № 5. С. 76–84; Стивенз П. В., Гоулдман А. И. // В мире науки. 1991. № 6. С. 14–21.
- [4] Harter W. G., Weeks D. E. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 9. P. 4727–4771.
- [5] Ройцин А. Б., Маевский В. М. // УФН. 1989. Т. 159. № 2. С. 297–333.
- [6] Stathis J. H., Pantelides S. T. // Phys. Rev. 1988. V. 37. N 11. P. 6579–6582.
- [7] Елецкий А. В., Смирнов Б. Н. // УФН. 1991. Т. 161. № 7. С. 173–192; Керл Р. Ф., Смоли Р. Э. // В мире науки. 1991. № 12. С. 14–24; Кречмер В. // Природа. 1992. № 1. С. 30–33; Смит В. А.; Устынюк Ю. А. // Химия и жизнь. 1992. № 1. С. 8–17; Жариков О. В. // Природа. 1992. № 3. С. 68–73; Локтев В. М. // ФНТ. 1992. Т. 18. № 3. С. 217–237.
- [8] Weiss F. D., Elkind J. L., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. A. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. N 13. P. 4464–4465.
- [9] Ищенко С. С., Грачев В. Г., Окулов С. М., Климов А. А. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 6. С. 2102–2108; Bramley R., Strach S. J. // Chem. Rev. 1983. V. 83. N 1. P. 49–82; Bernstein E. R., Dobbs G. M. // Phys. Rev. Ser. B. 1975. V. 11. N 11. P. 4623–4638; Bramley R., Strach S. J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 85. N 5. P. 2435–2439.
- [10] Ройцин А. Б. Некоторые применения теории симметрии в задачах радиоспектроскопии. Киев: Наукова думка, 1973. 100 с.
- [11] Roitsin A. B. // Phys. Stat. Sol. Ser. B. 1981. V. 104. N 1. P. 11–35.

Институт полупроводников АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
11 ноября 1992 г.
В окончательной редакции
30 апреля 1993 г.