

МНОГОЯМНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ

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

*Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины
252650, Киев 28, Украина*

Поступила в редакцию 29 августа 1997 г.

Рассмотрены многоямные потенциалы, соответствующие смещениям нецентральных ионов в комплексах икосаэдрической симметрии (додекаэдрах, икосаэдрах, фуллеренах и др.) вдоль симметричных направлений (в сторону вершин, середин ребер и граней). Выведен эффективный гамильтониан, описывающий поведение эндоэдральных комплексов с нецентральными ионами во внешних электрических полях произвольной величины и ориентации. Найдены его собственные значения и рассчитаны интенсивности линий всех возможных переходов между туннельными уровнями. Предсказаны и проанализированы спектры паразлектрических резонансов как в отсутствие внешнего статического электрического поля (бесполевых), так и при его наличии. Даны рекомендации для обнаружения предсказанных эффектов, обсуждается специфика и возможности их исследования.

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие фуллеренов и создание на их основе кристаллов — фуллеритов — привело к возникновению новых направлений исследования в различных областях науки [1]. Возрос и интерес к симметриям, содержащим повороты на угол кратный $2\pi/5$, в частности к группе икосаэдра Y_h [2]. Внимание привлекает не только своеобразная структура и симметрия этих новых образований из углерода, но и их необычные разнообразные свойства. Так, было показано, что при внедрении в фуллериты атомов других элементов могут возникать полупроводниковые, металлические, в том числе сверхпроводящие свойства [3].

Оказалось возможным внедрять непосредственно в фуллерены атомы (молекулы) элементов различных групп периодической системы (вплоть до лантанидов и даже урана включительно [4–6]). Такие образования получили название эндоэдральных фуллеренов и обозначаются $M@C_N$, где M — внедряемый атом (ион) или группа атомов, а N — число атомов углерода в фуллерене. Создание из эндоэдральных фуллеренов конденсированных веществ открывает новые возможности для физики твердого тела. В частности, отмечалось [7], что внедрение в фуллерены полярных молекул может быть основой для получения нового класса сегнетоэлектрических кристаллов. А в [8] указывалось на возможность возникновения нового класса высокотемпературных сверхпроводников со специфической электрон-фононной связью на основе эндоэдральных фуллеренов (в отличие от уже опробованных примесных фуллеритов, когда примесь внедряется между фуллеренами [3]).

* E-mail: roitsin@roklar.semicond.kiev.ua

Большой диаметр полости фуллеренов (в случае C_{60} он равен $\approx 7.1 \text{ \AA}$) указывает на возможность возникновения эффекта нецентральности, наблюдавшегося ранее в кристаллах с локальной симметрией ниже икосаэдрической [9–11]. Эффект состоит в смещении минимума потенциальной энергии взаимодействия внедренной частицы с каркасом фуллерена из центра симметрии последнего. Обычно эффект нецентральности возникает в случае, когда атомный радиус частицы мал по сравнению с радиусом полости внедрения. Высказанные соображения подтверждаются расчетами. Так, в [8] 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. что атом находится не в центре симметрии C_{60} . В [12] указывается, например, что в случае Li^+ $r_{min} \approx 1.4 \text{ \AA}$. Расчеты для Na^+ [13, 14] показали, что $r_{min} \approx 0.7 \text{ \AA}$. В случае более тяжелых щелочных ионов (например, K^+ [15]) и благородных газов [16–18] $r_{min} = 0$.

Икосаэдрической симметрией обладают фуллерен C_{20} и ряд высших фуллеренов C_N ($N = 80, 180, 240, 540, 960$) [19, 20]. Кроме того, расчеты [20–22] показали, что возможны устойчивые обладающие икосаэдрической симметрией высшие фуллерены с $N \approx 10^4$. Имея в виду вышесказанное, можно предположить, что в высших фуллеренах эффекты нецентральности будут проявляться наиболее часто и сильно. Наряду с фуллеренами исследуются кластеры, состоящие из других атомов и обладающие различной симметрией, в том числе икосаэдрической [23–25]. В [26] был рассмотрен кластер-икосаэдр $M@Co_{12}$ из 12 атомов кобальта, внутри которого помещались атомы различных элементов (M) группы железа: от Ti до Ni . Было показано, что во всех случаях, кроме атомов Ti , Mn , Co , имеющих внутри кластера замкнутую оболочку, допускается смещение из центра икосаэдра. Установлены икосаэдрические структуры кластеров S_{12} [27] и B_{12} [28]. Наконец, отметим, что еще задолго до открытия фуллеренов авторы [29] исследовали конфигурационную неустойчивость кластеров икосаэдрической симметрии, вызванную эффектом Яна-Теллера.

Эффекты нецентральности сопровождаются наличием нескольких (N) эквивалентных равновесных местоположений. В случае примесных ионов эти положения смещены из центра симметрии, в случае дипольных молекул возможны как смещения, так и дипольная ориентация вдоль эквивалентных направлений. Из-за перекрывания 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) [9, 10], который при использовании его в качестве метода позволяет непосредственно изучать эффекты нецентральности.

Таким образом, имеется достаточное количество работ, указывающих на возможность возникновения во многих эндоздральных комплексах икосаэдрической симметрии эффектов нецентральности, приводящих к многоямным потенциалам и системе туннельных уровней, между которыми можно реализовать квантовые переходы. В данной работе изучена энергетическая структура нецентральных ионов, находящихся во внутрикристаллическом электрическом поле, возникающем вследствие различной конфигурации атомов (икосаэдр, додекаэдр, роклар и фуллерен); рассмотрены влияние внешнего статического электрического поля и переходы между туннельными уровнями под действием внешнего переменного электрического поля.

2. УРОВНИ ЭНЕРГИИ. ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ

Проведенные ранее исследования [9, 10] высокосимметричных систем (группа O_h) показали, что нецентральные ионы смещаются вдоль симметричных направлений типа [100], [110] и [111], т. е. в сторону граней, ребер и вершин. В связи с этим с учетом данных расчетов r_{min} [8, 12–18] ниже будут рассмотрены симметричные направления смещения. Рассмотрим детально один из наиболее сложных многоямных потенциалов — 30-ямный потенциал, одновременно соответствующий смещениям нецентральных ионов в сторону вершин роклара, центров ребер икосаэдра, додекаэдра и фуллерена. В последнем случае имеются в виду ребра, соединяющие два шестигранника. Во всех этих случаях равновесные положения i образуют фигуру роклар (рис. 1). Соответствующее ей приводимое представление Π_{30} осуществляет преобразование центров потенциальных ям друг в друга. Для него на основании таблицы характеров неприводимых представлений группы Y_h [30] получаем разложение

$$\Pi_{30} = A_g + F_{1u} + F_{2u} + G_g + G_u + 2H_g + H_u, \quad (1)$$

указывающее на природу и число туннельных уровней.

Рассмотрим резонансные переходы в системе уровней (1) в отсутствие внешнего статического электрического поля E_0 , т. е. бесполовой параэлектрический резонанс. В нем переходы осуществляются под действием переменного электрического поля, вектор напряженности которого e преобразуется по неприводимому представлению F_{1u} . Анализ прямых произведений неприводимых представлений группы Y_h [30] приводит

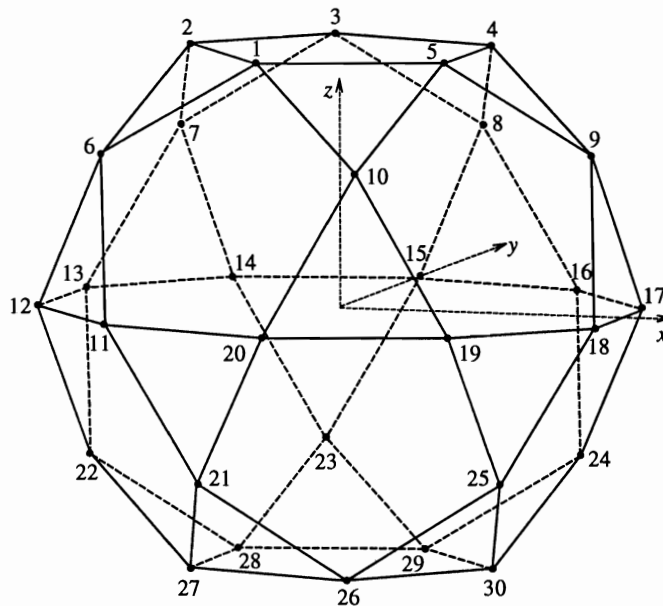


Рис. 1. Роклар (усеченный додекаэдр): 32 грани (12-пятиугольников и 20 треугольников), 30 вершин и 60 ребер. Равновесные положения i нецентральных ионов (направления диполей) в случае 30-ямого потенциала у эндоэдральных комплексов икосаэдрической симметрии. Точки i расположены в вершинах роклара

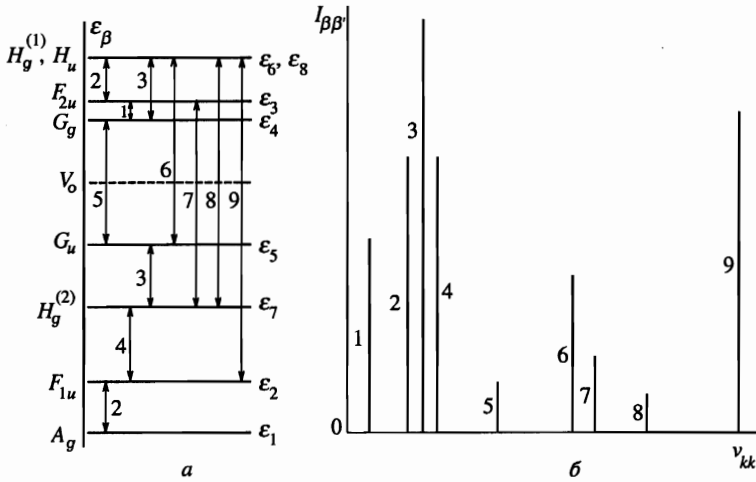


Рис. 2. Туннельные уровни в случае 30-ямого потенциала, соответствующего смещениям нецентральных ионов в сторону вершин роклара, центров ребер икосаэдра, додекаэдра и центров ребер фуллерена, соединяющих два шестигранника. Возможные резонансные переходы в бесполовом параэлектрическом резонансе (а). Относительные интенсивности линий $I_{\beta\beta'}$ (б)

к разрешенным переходам, указанным на рис. 2а; при этом переходы вызываются вектором e , произвольно ориентированном в пространстве.

При наличии поля E_0 туннельные уровни расщепляются, при этом число возникших уровней зависит от ориентации поля E_0 . Последнее для удобства анализа спектров ориентируется обычно вдоль симметричных направлений фигур, так что некоторые элементы симметрии при этом сохраняются. Выберем в качестве симметричных направлений направления из центра инверсии в сторону вершин, центров граней и ребер разных фигур. В табл. 1 указаны подгруппы симметрии, возникающие при таких направлениях поля. Наличие двух точечных групп в одной клетке в случае фуллерена 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. Аналогично в случае роклара верхний и нижний индексы относятся соответственно к пяти- и треугольникам. В табл. 2 приведены данные о характере расщеплений уровней под действием поля E_0 . В ней цифры показывают, сколько раз неприводимое представление, указанное в заголовке столбца вместе с обозначением подгруппы, содержится в неприводимом представлении группы Y_h , указанном в заголовке строки. Из таблицы видно, что для установления правил отбора в произвольном случае необходимо рассмотреть каждое неприводимое представление любой точечной подгруппы всего один или два раза. Результаты расчетов приведены на рис. 3. На нем стрелками указаны разрешенные электродипольные переходы. Индексы $\perp (x, y)$ и $\parallel (z)$ у стрелок означают направления компонент поля e . Отсутствие обозначений означает возможность перехода при любом направлении поля e .

Таблица 1

Точечные группы фигур при наличии поля E_0

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

Таблица 2

Расщепление туннельных уровней полем E_0 ,
приложенным вдоль симметричных направлений

Y_h	C_{5v}				C_{3v}			C_{2v}				C_s	
	A_1 z	A_2	E_1 x, y	E_2	A_1 z	A_2	E x, y	A_1 z	A_2 y	A_3	A_4 x	A_1 x, y	A_2 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
H_u	0	1	1	1	0	1	2	1	1	2	1	2	3
Размерности секулярных уравнений	5	1	6	6	7	3	10	10	7	6	7	17	13

Примечание: A — одномерные, E — двумерные неприводимые представления. Буквы x, y, z под обозначением неприводимых представлений указывают на принадлежность к ним соответствующих компонент полярного вектора.

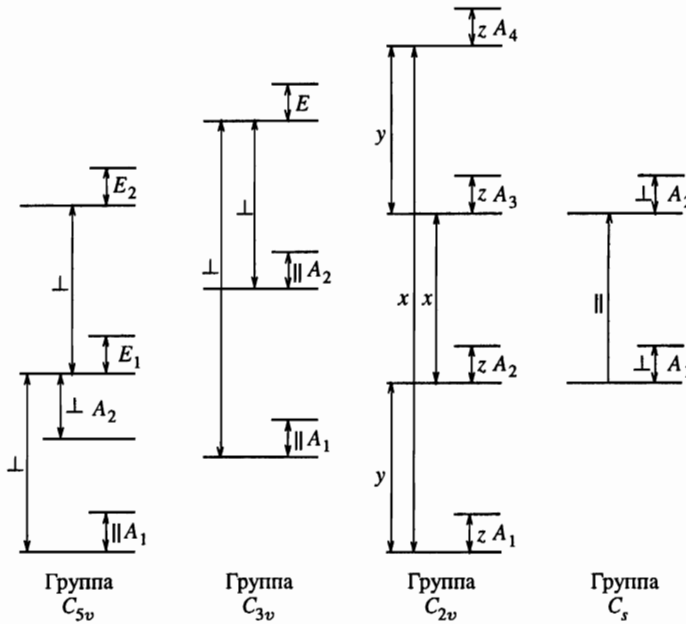


Рис. 3. Разрешенные переходы между туннельными уровнями при наличии внешнего постоянного электрического поля, ориентированного вдоль симметричных направлений

3. МАТРИЦЫ ВОЗМУЩЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТониАН

Метод получения обобщенного эффективного гамильтониана для центров с многоямным потенциалом и произвольной локальной симметрией описан в [31]. В рассматриваемом случае гамильтониан представляет собой матрицу M_{30} размерности 30×30 , матричные элементы которой определены в базисе симметризованных функций ψ_j^β , соответствующих неприводимым представлениям β группы Y_h . Исходный оператор возмущения представим в виде $\hat{W} = \hat{W}_K + \hat{W}_E$, где \hat{W}_K и \hat{W}_E — операторы энергии взаимодействия нецентрального иона соответственно с внутрикристаллическим и внешним электрическими полями. Оператор \hat{W}_K инвариантен относительно всех операций группы Y_h ; \hat{W}_E имеет вид $\hat{W}_E = -\hat{d}E$, где E — в общем случае сумма внешних электрических полей $E_0 + e$, действующих на нецентральный ион. Используя метод матриц возмущения [31, 32] и матрицы неприводимых представлений группы Y_h [33], найдем отличные от нуля матрицы возмущения $M(\beta \times \beta')$ оператора \hat{W} для всех пар неприводимых представлений β . Результаты расчетов систематизированы в Приложении 1. Приведенные в нем недиагональные матрицы ($\beta \neq \beta'$) не содержат матричных элементов оператора \hat{W}_K в силу его инвариантности ко всем преобразованиям группы. Его отличные от нуля матричные элементы будут содержаться лишь в квадратных матрицах вида $M(\beta \times \beta)$, где они расположены вдоль главной диагонали, и где для каждого неприводимого представления все матричные элементы равны между собой. В матрицах $M(\beta \times \beta)$ отсутствуют матричные элементы оператора \hat{W}_E в силу нечетности оператора \hat{d} по отношению к инверсии.

Искомая матрица-гамильтониан может быть представлена в виде комбинации матриц возмущения:

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{M}_{30} = \\
 & = \begin{pmatrix} \mathbf{M}(1 \times 1) & \mathbf{M}(1 \times 2) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & \mathbf{M}(2 \times 2) & 0 & 0 & 0 & \mathbf{M}(2 \times 6) & \mathbf{M}(2 \times 7) & 0 \\ & & \mathbf{M}(3 \times 3) & \mathbf{M}(3 \times 4) & 0 & \mathbf{M}(3 \times 6) & \mathbf{M}(3 \times 7) & 0 \\ & & & \mathbf{M}(4 \times 4) & \mathbf{M}(4 \times 5) & 0 & 0 & \mathbf{M}(4 \times 8) \\ & & & & \mathbf{M}(5 \times 5) & \mathbf{M}(5 \times 6) & \mathbf{M}(5 \times 7) & 0 \\ & & & & & \mathbf{M}(6 \times 6) & \mathbf{M}(6 \times 7) & \mathbf{M}(6 \times 8) \\ & & \text{с.с.} & & & & \mathbf{M}(7 \times 7) & \mathbf{M}(7 \times 8) \\ & & & & & & & \mathbf{M}(8 \times 8) \end{pmatrix}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

с.с. — комплексное сопряжение; нули означают, что все матричные элементы блока равны нулю. Строки и столбцы в (2) пронумерованы по неприводимым представлениям в порядке: $A_g, F_{1u}, F_{2u}, G_g, G_u, H_g^{(1)}, H_g^{(2)}, H_u$. В (2) содержатся 12 параметров $\alpha_{\beta\beta'}$, описывающих влияние внешних полей \mathbf{E} , и 9 параметров $\lambda_{\beta\beta}$, характеризующих внутрикристаллическое электрическое поле.

Нахождение точных аналитических выражений для собственных значений ϵ оператора (2) в общем виде при произвольной величине и ориентации поля \mathbf{E}_0 представляется невозможным. Поэтому целесообразно рассматривать приближенные решения по теории возмущений при наличии вырождения [34] 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, соответствующее (2), распадается на уравнения меньшего порядка. В последней строке табл. 2 цифры указывают порядок таких уравнений, соответствующих определенным неприводимым представлениям подгруппы. При этом в случае двумерных представлений возникают два одинаковых уравнения. Так, при ориентации поля \mathbf{E}_0 вдоль оси z , когда симметрия Y_h понижается до C_{5v} , секулярное уравнение распадается на 4 уравнения 6-го порядка (по два для неприводимых представлений E_1 и E_2), одно 5-го и одно 1-го порядка соответственно для неприводимых представлений A_1 и A_2 :

$$\begin{aligned}
 A_1 : \quad & \epsilon \{ \epsilon^4 - \epsilon^2 (E_{12}^2 + E_{26}^2 + E_{27}^2 + E_{27}^2 + E_{36}^2 + E_{37}^2) + E_{12}^2(E_{36}^2 + E_{37}^2) + \\
 & + E_{37}^2(E_{26}^2 + E_{36}^2) - 2E_{26}E_{27}E_{36}E_{37} \} = 0, \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$A_2: \quad \epsilon = 0, \text{ где } E_{\beta\beta'} = \alpha_{\beta\beta'} E_{0z}.$$

Для неприводимых представлений E_1 и E_2 получается более сложное уравнение третьей степени относительно ϵ^2 , которое для краткости здесь не приводится. При получении (3) для простоты положено $\lambda_{\beta\beta} = 0$, что соответствует нулевому приближению для случая $\hat{\mathbf{W}}_E \gg \hat{\mathbf{W}}_K$.

В случае $\hat{\mathbf{W}}_K \gg \hat{\mathbf{W}}_E$ нулевое приближение определяется значениями $\lambda_{\beta\beta}$ (при $\beta \neq 6, 7$) и выражением $(\lambda_{66} + \lambda_{77})/2 \pm \sqrt{(\lambda_{66} - \lambda_{77})^2/4 + \lambda_{67}^2}$. Для этого случая на основании данных Приложения 1 можно точно вычислить квадраты матричных элементов переходов в системе уровней, приведенных на рис. 2а. Имеем $e_{12}^2, (5/2)e_{26}^2, (5/2)e_{27}^2, (5/3)e_{36}^2, (5/3)e_{37}^2, (5/2)e_{56}^2, (5/2)e_{57}^2, 2e_{34}^2, 4e_{45}^2, 10e_{68}^2, 10e_{78}^2, (5/2)e_{48}^2$ соответственно для переходов $1 \leftrightarrow 2, 2 \leftrightarrow 6, 2 \leftrightarrow 7, 3 \leftrightarrow 6, 3 \leftrightarrow 7, 5 \leftrightarrow 6, 5 \leftrightarrow 7, 3 \leftrightarrow 4, 4 \leftrightarrow 5, 6 \leftrightarrow 8, 7 \leftrightarrow 8, 4 \leftrightarrow 8$, где $e_{\beta\beta'} = \alpha_{\beta\beta'} e; e^2 = e_x^2 + e_y^2 + e_z^2$.

4. СИММЕТРИЗОВАННЫЕ ФУНКЦИИ И ПАРАМЕТРЫ ГАМИЛЬТОНИАНА

Воспользуемся так называемым ямным приближением, являющимся колебательным аналогом метода МО ЛКАО в квантовой химии [35]. Пусть φ_i ($i = 1, 2, \dots, 30$) — ямная функция частицы в i -м квазиравновесном положении (рис. 1). Функции φ_i осуществляют приводимое представление P_{30} , определяющее преобразование их друг в друга под действием операций группы Y_h . Осуществим фактическое разложение P_{30} на неприводимые представления [32, 36], используя матрицы неприводимых представлений [33]. В результате получим линейно независимые, нормированные к единице симметризованные функции ψ_j^β :

$$\psi_j^\beta = D^\beta \sum_{i=1}^{30} k_{ij}^\beta \varphi_i. \quad (4)$$

Коэффициенты k_{ij}^β и D^β для каждой из 30 функций приведены в Приложении 2. Из функций (4) лишь функции ψ_j^6 и ψ_j^7 взаимно не ортогональны:

$$\int (\varphi_j^6)^* \varphi_j^7 d\tau = \left(\sum_{m=0}^8 n'_m \sigma_m \right) / \sqrt{S_6 S_7},$$

где $n'_{0,8} = -2$, $n'_{1,7} = 3p - 1$, $n'_{2,5} = 2$, $n'_{3,6} = -(3p + 1)$, $n'_4 = 4$. При $\lambda_{67} \neq 0$ линейная комбинация этих функций определяет правильные (взаимно ортогональные) волновые функции нулевого приближения термов $H_g^{(1)}$ и $H_g^{(2)}$.

Подставляя (4) в выражение для $\lambda_{\beta\beta}$, получим

$$\lambda_{\beta\beta} = \sum_{m=0}^8 n'_m V_m / S_\beta,$$

где

$$V_{0-8} = \int \varphi_i^* \hat{W}_K \varphi_i d\tau,$$

а $i = 1, 2, 3, 7, 8, 14, 15, 23, 29$ соответственно для $m = 0, 1, \dots, 8$;

$$\lambda_{67} = \left(\sum_{m=0}^8 n'_m V_m \right) / \sqrt{S_6 S_7}.$$

Аналогично для интегралов $\alpha_{\beta\beta'} = \int \varphi_j^{\beta*} \hat{\mathbf{d}}_z \varphi_j^{\beta'} d\tau$ имеем

$$\alpha_{\beta\beta'} = -2D^\beta D^{\beta'} \sum_{m=0}^{12} R_m^{\beta\beta'} \mu_m, \quad (5)$$

где $R_m^{\beta\beta'}$ — линейная комбинация попарных произведений коэффициентов k_{ij}^β ; μ_m — выражения вида $\mu_{i,j} - \mu_{i,-j}$, где

$$\mu_{i,j} = \int \varphi_i^* \hat{\mathbf{d}}_z \varphi_j d\tau,$$

а « $-j$ » обозначает инверсионно-симметричную с j яму. Матричные элементы оператора \hat{d}_z , связанные с термами $H_g^{(1)}$ или $H_g^{(2)}$, определяются линейной комбинацией двух выражений типа (5).

Оценим интегралы перекрывания σ_m и средние дипольные моменты μ_m . В качестве ямной функции выберем нормированную к единице осцилляторную функцию вида $\varphi_i = (l/\pi)^{3/4} \exp(-lr_i^2/2)$, где $r_i^2 = (x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2$, а x_i, y_i, z_i — координаты центра i -ой ямы, $l = m\omega/\hbar$, m — масса нецентрального иона, ω — частота колебаний в потенциальной яме. Полагая $r_{min} = 1.4 \text{ \AA}$, $m = 1.2 \cdot 10^{-23} \text{ г}$, $\omega = 3 \cdot 10^{12} \text{ рад/с}$ [37] и $\hat{d} = z$, получаем, например, для максимальных значений σ_m и μ_m оценку $\sigma_1 = 0.37$ и $\mu_0 = \mu_{1,1} = 0.85$. Для сравнения отметим, что $\sigma_0 = 1$, а $\mu_{12} = \mu_{1,12} - \mu_{1,17} = 0.033$.

Рассмотрим туннельное приближение [9, 10], в котором все недиагональные матричные элементы оператора \hat{W}_K и интегралы неортогональности считаются малыми, причем сохраняются лишь интегралы, соответствующие ближайшим ямам. Кроме того, равными нулю полагаются все недиагональные матричные элементы оператора \hat{W}_E . В этом приближении $\lambda_{\beta\beta} = V_0 + \alpha_\beta U$, $\lambda_{67} = -[V_0 + (3p-1)(V_0\sigma_1/4 - V_1)/2]/2$, где $U = V_0\sigma_1 - V_1$, а $\alpha_\beta = -4, -(p+1), p-1, 1, -1, (3p+1)/4, -1/2, 2$ соответственно для $\beta = 1, 2, \dots, 8$. Уровни энергии ε_β , соответствующие неприводимым представлениям, содержащимся в (1) один раз, определяются равенством $\varepsilon_\beta = \lambda_{\beta\beta}$. Для $\beta = 6$ и 7 , решая соответствующее секулярное уравнение 2-го порядка, получим $\varepsilon_{6,7} = V_0 \pm 2U$. В этом масштабе и отложена система туннельных уровней на рис. 2а. Для частот переходов $\nu_{34}, \nu_{21}, \nu_{63}, \nu_{57}, \nu_{84}, \nu_{72}, \nu_{45}, \nu_{65}, \nu_{37}, \nu_{87}, \nu_{62}$, где $\nu_{kk'} = \varepsilon_k - \varepsilon_{k'}$, соответственно имеем (в единицах U): $p-2, 3-p, 3-p, 1, 1, p-1, 2, 3, p+1, 4, 3+p$. Эти значения отложены на рис. 2б. Отметим, что в этом приближении уровни H_u и $H_g^{(1)}$ совпадают (случайное вырождение) и имеются две пары совпадающих частот. Сохраняя в формулах (5) лишь локальный электрический дипольный момент μ_0 и используя соотношения для квадратов матричных элементов переходов в бесполевоом параэлектрическом резонансе, можно получить и для интенсивностей линий $I_{\beta\beta'}$ выражения в туннельном приближении. Эти данные (в единицах $e^2\mu_0^2$) вместе с соответствующими данными для частот переходов приведены на рис. 2б. Отметим, наконец, что рассмотренные параметры входят и в уравнения, определяющие энергетическую структуру нецентрального иона при наличии внешнего статического электрического поля, например, в (3). Поэтому их можно использовать и для оценки зависимости положения уровней от величины и ориентации поля E_0 .

5. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ НЕЦЕНТРАЛЬНЫХ ИОНОВ

Число возможных смещений нецентрального иона в различных кластерах икосаэдрической симметрии ограничено (счетное). При этом независимо от природы кластеров (икосаэдр, додекаэдр, роклар или фуллерен) лишь в силу их симметрии имеется конечное число наборов совокупностей потенциальных ям, одинаковых для всех видов кластеров. Поэтому задача о числе и природе возможных туннельных уровней, соответствующих им разрешенных квантовых переходов и спектре параэлектрического резонанса любого типа кластера сводится к рассмотрению лишь нескольких случаев, каждый из которых относится к определенной совокупности (числу) потенциальных ям. Имея небольшой набор решений в виде спектров параэлектрического резонанса и сопоставляя каждое такое решение с результатами эксперимента, можно получить дан-

ные о природе нецентральности и, в частности, о значениях параметров энергетической структуры и направлениях смещения ионов [9, 10].

Этот подход аналогичен исследованиям электронного парамагнитного резонанса, где в силу ограниченности величины спина S (обычно $S \leq 7/2$) число магнитных подуровней конечно, и задача сводится к определению величины S и параметров спин-гамильтониана из сопоставления данных эксперимента с теоретическими спектрами ЭПР, полученными в результате диагонализации конечного набора спиновых гамильтонианов. Аналогия с ЭПР может быть еще большей, если для параэлектрических центров ввести эффективный спин S_{eff} по известной формуле $2S_{eff} + 1 = n$, где n — суммарная кратность вырождения всех туннельных уровней, т. е. число потенциальных ям. В этом случае можно сказать, что задача сводится к определению из эксперимента величины S_{eff} и параметров «спин-гамильтониана» (2).

Из изложенного видно, что для исследования эффектов нецентральности необходимо предварительное знание теоретического спектра параэлектрического резонанса, соответствующего каждой совокупности потенциальных ям из имеющегося конечного их набора. Это и реализовано в данной работе. В ней детально рассмотрен наиболее сложный случай 30-ямного потенциала. Но по этой же методике нами изучены и два других относительно первого более простых возможных случая: 12- и 20-ямные потенциалы. Первый случай соответствует смещению нецентрального иона из центра в сторону вершин икосаэдра, центров граней додекаэдра и пентагональных граней роклара и фуллерена. Второй — смещению нецентрального иона в сторону вершин додекаэдра, тригональных граней икосаэдра и роклара и гексагональных граней фуллерена. Но независимо от конкретной конфигурации атомов каркаса в первом случае многоямный потенциал представляет собой икосаэдр, во втором — пентагональный додекаэдр. Соответствующие разложения приводимых представлений имеют вид:

$$\begin{aligned} \Pi_{12} &= A_g + F_{1u} + F_{2u} + H_g, \\ \Pi_{20} &= A_g + F_{1u} + F_{2u} + G_g + G_u + H_g. \end{aligned} \quad (6)$$

Из сопоставления (1) и (6) видно, что два последних случая можно рассматривать в качестве частного случая, детально рассмотренного в статье. Так, энергетическая структура, соответствующая (6), содержится в схеме, приведенной на рис. 2а. Результаты аналогично проведенных расчетов для 12- и 20-ямных потенциалов приведены соответственно на рис. 4 и 5. Из сопоставления рис. 2, 4 и 5 видно, что энергетические структуры и спектры параэлектрического резонанса, соответствующие различным многоямным потенциалам, существенно отличаются друг от друга. На основании (6) и табл. 2 нетрудно получить и аналоги рис. 3 для 12- и 20-ямных потенциалов. Все эти рисунки будут также отличаться друг от друга. Отмеченные различия позволяют идентифицировать направления смещений нецентрального иона в различных кластерах. Рассмотренный набор из трех совокупностей потенциальных ям практически исчерпывает все возможные случаи смещения нецентрального иона в любом кластере и является достаточным для анализа спектров параэлектрического резонанса. Иначе говоря, имея приведенные выше теоретические результаты, их можно отнести к конкретному направлению смещения нецентрального иона в любом экспериментально исследуемом кластере по данным его спектров параэлектрического резонанса.

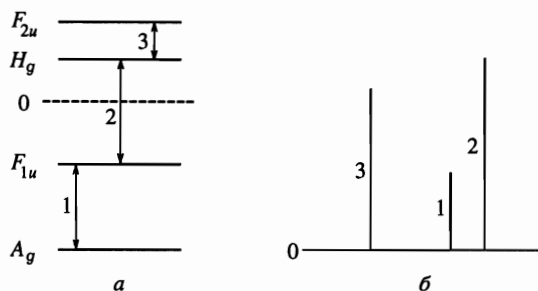


Рис. 4. Туннельные уровни в случае 12-ямого потенциала, соответствующего смещениям нецентральных ионов в сторону вершин икосаэдра, центров граней додекаэдра и пентагональных граней роклара и фуллерена. Смысл букв а) и б) тот же, что и на рис. 2

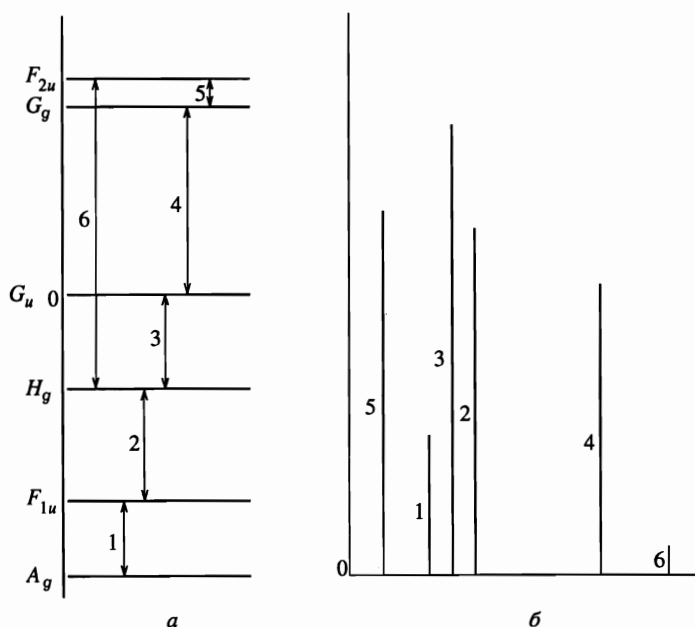


Рис. 5. Туннельные уровни в случае 20-ямого потенциала, соответствующего смещениям нецентральных ионов в сторону вершин додекаэдра, тригональных граней икосаэдра и роклара и гексагональных граней фуллерена. Смысл букв а) и б) тот же, что и на рис. 2

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ВЫВОДЫ

1. Имея в виду приложение полученных результатов к анализу экспериментальных данных, отметим следующее. Необходимо различать, по крайней мере, два случая. Во-первых, случай ориентационно-неупорядоченного конденсированного вещества, когда возникает хаотическая ориентация параэлектрических центров. Здесь оси последних распределены в пространстве хаотично, и для описания спектра параэлектрического резонанса необходимо предварительно провести соответствующее усреднение частот переходов (резонансных электрических полей) по углам, характеризующим ориентацию осей комплексов относительно системы координат, связанной с внешними

электрическими полями. Подобное усреднение приведет к дополнительному, неоднородному уширению линий параэлектрического резонанса, подобно тому как это имеет место в ЭПР [38]. 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 параэлектрическом резонансе является дефектная структура конденсированной фазы. Отметим, однако, что при $E_0 = 0$ спектры бесполевого параэлектрического резонанса в двух случаях будут совпадать в силу независимости спектров от ориентации поля e , вызывающего переходы. Это обстоятельство существенно расширяет круг исследуемых веществ, добавляя газовую фазу, раствор и порошки.

2. Сопоставление результатов данной работы с результатами рассмотренных ранее конфигураций кластеров и их симметрий [9–11] показывает, что в случае конфигураций икосаэдрической симметрии возникают качественно новые, ранее не наблюдавшиеся особенности в энергетической структуре, резонансных переходах между туннельными уровнями и в спектрах параэлектрического резонанса. Важной особенностью икосаэдрической симметрии по сравнению даже с группой O_h является обилие эквивалентных потенциальных минимумов и, как следствие этого, — многообразие и большое число туннельных уровней и возможных переходов между ними как при $E_0 = 0$, так и при $E_0 \neq 0$. Подчеркнем также, что следствием многоямности потенциала является, как видно из (1), вхождение в энергетическую структуру нескольких одинаковых неприводимых представлений, что в чисто теоретическом плане приводит к дополнительным особенностям и усложнениям. Ранее подобные ситуации не встречались.

3. Подчеркнем, что все возможные случаи реализации параэлектрического резонанса можно описать на основе обобщенного гамильтониана (2), содержащего максимально возможное число параметров теории, допускаемых пространственной симметрией и симметрией по отношению к инверсии времени. 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 (2) может быть основой для изучения и других свойств веществ, определяемых нецентральными примесями в эндоэдральных комплексах. Из них в первую очередь следует упомянуть эффекты поляризации.

4. Если нецентральные ионы магнитны, т. е. обладают отличными от нуля спинами ядра или электронов, возникают дополнительные возможности для их исследования. В этом случае кроме параэлектрического резонанса можно реализовать ЯМР или ЭПР [9–11]. Особенность проявления нецентральности в этих резонансах состоит в понижении локальной симметрии с понижением температуры и, как следствие этого, в увеличении числа констант спинового гамильтониана, изменении суперсверхтонкой структуры спектра и в ряде других эффектов. Уже имеются сообщения о магнитных резонансах на эндоэдральных фуллеренах. Так, методом ЭПР исследовались примеси La и Sc в фуллерене C_{82} [39, 40]. По мнению авторов, примесные атомы трехкратно положительно заряжены и имеют суммарный момент количества движения $J = 1/2$. За счет их взаимодействия с ядрами ^{139}La , ^{45}Sc (спин каждого из ядер равен $7/2$) четко просматривается сверхтонкая структура из восьми линий. Независимо от этих экспериментов было показано [41], что атомы Gd и Eu в C_{60} находятся в состояниях Gd^{3+} и Eu^{2+} , отличающихся высоким моментом ($J = 7/2$). Эти данные указывают на возможность

наблюдения ЭПР и на высокоспиновых ионах в фуллеренах, в частности в C_{60} . При смещении нецентральных ионов симметрия их окружения понижается до C_{5v} , C_{3v} , C_{2v} или C_s в зависимости от направления смещения. Для этих подгрупп спиновые гамильтонианы существенно отличаются друг от друга и от спиновых гамильтонианов группы Y_h [33], что позволяет дополнительно установить сам факт смещения и определить его направление. Оценки показывают [8], что внедренный в C_{60} ион Gd^{3+} смещается из положения равновесия на 1.4 Å, в то время как другой высокоспиновый ион Eu^{2+} располагается в центре C_{60} . Высокоспиновые ионы наиболее благоприятны для наблюдения ЭПР в высокосимметричных системах [33, 42]. Использование для этих целей Gd^{3+} и Eu^{2+} позволяет исследовать как смещенное из центра C_{60} положение ионов, так и центральное их положение.

5. Имея в виду выбор конкретных систем для исследования рассмотренных в статье эффектов, отметим прежде всего, что к 1994 г. почти 1/3 элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева была использована для образования эндоэдральных комплексов [1]; и это число непрерывно растет. Одновременно теоретически рассматривались возможности существования устойчивых комплексов при внедрении в соответствующие каркасы атомов и молекул (например, [8, 18]). Было, в частности, показано [43], что наряду с эндоэдральными комплексами возможны устойчивые экзоэдральные (exohedral) комплексы, у которых атом (ион) присоединяется снаружи каркаса, находясь у одного из эквивалентных симметричных положений. Между этими положениями возможны туннельные переходы внешних атомов, что приведет к системе туннельных уровней. Количество наборов эквивалентных положений для внешних атомов по соображениям симметрии совпадает с числом таких наборов для атомов, туннелирующих внутри кластера. Поэтому полученные в данной работе результаты применимы и для экзоэдральных комплексов. Одной из особенностей примесных ионов является их способность стабилизировать комплекс [13, 27, 44] даже в случае, когда пустой каркас неустойчив. Это обстоятельство увеличивает число эндоэдральных комплексов икосаэдрической симметрии, рассмотренной в этой статье.

Наиболее исследованным с точки зрения возможности возникновения эффектов нецентральности в эндоэдральных комплексах икосаэдрической симметрии является фуллерен C_{60} . Здесь эти эффекты можно ожидать от внедренных донорных атомов (ионов): Li^+ , Na^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Yb^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Gd^{3+} , Ac^{3+} , Th^{3+} , U^{3+} ; из акцепторных атомов (ионов) заслуживает внимания F^- ; из благородных газов — He и Ne. Из высших фуллеренов отметим C_{80} с примесью молекулы La_2 , которая стабилизирует весь комплекс, придавая его каркасу икосаэдрическую симметрию. В этом случае следует ожидать ориентационное туннелирование, которое наблюдалось ранее для примесных молекул OH^- и CN^- в щелочно-галлоидных кристаллах [9, 10]. Из других комплексов икосаэдрической симметрии отметим B_{12} , Si_{12} , Co_{12} , $C_{20}H_{20}$. Некоторые из них обладают достаточно большим диаметром полости (например, у Si_{12} он составляет ≈ 5 Å), что является благоприятным обстоятельством для возникновения эффектов нецентральности. Так, оценки показывают, что при внедрении атомов V, Cr, Fe и Ni внутрь кластера Co_{12} возникает их смещение из центра икосаэдра в силу эффекта Яна–Теллера.

Следует, однако, отметить, что приведенные данные, заимствованные из разных источников, носят оценочный, а в ряде случаев и противоречивый характер. Так, по данным [43], ионы He и Ne могут смещаться из centrosymmetricного положения, в то время как по [17, 18] их равновесные местоположения — в центре фуллерена. Ве-

личина смещения Li^+ по данным [8], с одной стороны, и данным [12, 14] — с другой, различаются в 7 раз. Есть расхождения в данных относительно возможности смещения иона Na^+ из центра C_{60} (см. [8] и [14]). И хотя подобные несовпадения единичны, они прежде всего указывают на сложность микрорасчетов структуры и свойств эндоэдральных комплексов и необходимость прямых экспериментов для обнаружения и изучения эффектов нецентральности. К ним в первую очередь следует отнести эксперименты по параэлектрическому резонансу.

Работа выполнена при поддержке Госкомитета по науке и технологии Украины.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Матрицы оператора возмущения \hat{W}

$$\mathbf{M}(1 \times 2) = \frac{\alpha_{12}}{q} (P \quad qE_z \quad -P^*),$$

$$\mathbf{M}(2 \times 6) = \frac{\alpha_{26}t}{2} \begin{pmatrix} P & E_z & -P^*/s & 0 & 0 \\ 0 & P/q & 2E_z/t & -P^*/q & 0 \\ 0 & 0 & P/s & E_z & -P^* \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{M}(3 \times 6) = \frac{\alpha_{36}}{2t} \begin{pmatrix} E_z & P^* & 0 & 0 & P \\ 0 & -P/q & tE_z & P^*/q & 0 \\ -P^* & 0 & 0 & P & -E_z \end{pmatrix},$$

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

$$\mathbf{M}(3 \times 4) = \frac{\alpha_{34}}{4} \begin{pmatrix} P & P^* & 0 & -2E_z \\ 0 & qP & qP^* & 0 \\ 2E_z & 0 & -P & -P^* \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}(4 \times 5) = \alpha_{45} \begin{pmatrix} -E_z & 0 & -P & 0 \\ 0 & -E_z & 0 & P \\ -P^* & 0 & E_z & 0 \\ 0 & P^* & 0 & E_z \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{M}(6 \times 8) = \alpha_{68} \begin{pmatrix} -2E_z & P^* & 0 & 0 & 0 \\ P & -E_z & sP^*/2 & 0 & 0 \\ 0 & sP/2 & 0 & sP^*/2 & 0 \\ 0 & 0 & sP/2 & E_z & P^* \\ 0 & 0 & 0 & P & 2E_z \end{pmatrix},$$

$\mathbf{M}(\beta \times \beta) = \lambda_{\beta\beta} \mathbf{I}$, где \mathbf{I} — единичная матрица, $P = E_x + iE_y$, $q = \sqrt{2}$, $t = \sqrt{3}$, $s = \sqrt{6}$. Общий множитель перед матрицей означает, что все ее матричные элементы необходимо умножить на него,

$$\alpha_{12} = -\int (\psi_1^{(1)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_2^{(2)} d\tau, \quad \alpha_{26} = -\int (\psi_2^{(2)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_3^{(6)} d\tau,$$

$$\alpha_{36} = -\int (\psi_2^{(3)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_3^{(6)} d\tau, \quad \alpha_{56} = -\int (\psi_2^{(5)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_2^{(6)} d\tau,$$

$$\alpha_{34} = -\int (\psi_3^{(3)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_1^{(4)} d\tau, \quad \alpha_{45} = -\int (\psi_4^{(4)})^* \hat{\mathbf{d}}_z \psi_4^{(5)} d\tau,$$

$$\alpha_{68} = -\frac{1}{2} \int (\psi_5^{(6)})^* \hat{d}_z \psi_5^{(8)} d\tau, \quad \lambda_{\beta\beta} = \int (\psi_i^{(\beta)})^* \hat{W}_K \psi_i^\beta d\tau.$$

Нижний индекс у функции означает ее порядковый номер в базе соответствующего неприводимого представления, обозначенного верхним индексом. При этом для удобства записи здесь и ниже традиционные обозначения неприводимых представлений заменены в формулах цифрами: $A_g \rightarrow 1, F_{1u} \rightarrow 2, F_{2u} \rightarrow 3, G_g \rightarrow 4, G_u \rightarrow 5, H_g^{(1)} \rightarrow 6, H_g^{(2)} \rightarrow 7, H_u \rightarrow 8, d\tau$ — элемент объема. Матрицы $M(2 \times 7), M(3 \times 7), M(5 \times 7), M(4 \times 8),$ и $M(7 \times 8)$ совпадают соответственно с матрицами $M(2 \times 6), M(3 \times 6), M(5 \times 6), M(5 \times 6), M(6 \times 8),$ если в последних заменить множители соответственно на $\alpha_{27}, \alpha_{37}, \alpha_{57}, \alpha_{48},$ и $\alpha_{78},$ явные выражения которых аналогичны соответствующим $\alpha_{\beta\beta'}$. Выражение $\lambda_{\beta\beta}$ включает и два одинаковых неприводимых представления, но принадлежащих разным уровням, именно, $\beta = 6 = H_g^{(1)}$ и $\beta = 7 = H_g^{(2)}$; при этом индекс i в $\lambda_{\beta\beta}$ — любой в пределах неприводимого представления β . Параметры $\lambda_{\beta\beta} \alpha_{12}, \alpha_{26}, \alpha_{27}, \alpha_{36}, \alpha_{37}, \alpha_{34}$ — действительные, параметры $\alpha_{56}, \alpha_{57}, \alpha_{45}, \alpha_{48}, \alpha_{68}, \alpha_{78}$ — мнимые. Выбор системы координат указан на рис. 1.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Коэффициенты для симметризованных функций различных неприводимых представлений (НП)

		k_{ij}^{β}														
НП	$i \backslash j$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	$j \backslash i$	29	30	26	27	28	24	25	21	22	23	16	17	18	19	20
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
F_{1u}	1	$-c_7^*$	c_9	a_6	c_9^*	$-c_7$	$-c_{11}^*$	c_{12}	c_{12}^*	$-c_{11}$	$-a_1$	$-c_{21}^*$	b_3	c_{21}	c_{19}	c_{19}^*
	2	1	1	1	1	1	a_3	a_3	a_3	a_3	a_3	0	0	0	0	0
F_{2u}	1	c_8^*	$-c_{10}^*$	a_7	$-c_{10}$	c_8	$-c_{12}$	c_{11}	c_{11}^*	$-c_{12}^*$	a_1	c_{22}^*	b_2	$-c_{22}$	c_{20}^*	c_{20}
	2	1	1	1	1	1	$-a_4$	$-a_4$	$-a_4$	$-a_4$	$-a_4$	0	0	0	0	0
G_g	1	c_4	$-c_6$	1	$-c_6^*$	c_4^*	$-c_6^*$	c_4^*	c_4	$-c_6$	1	c_4^*	1	c_4	$-c_6^*$	$-c_6$
	2	c_6^*	$-c_4$	-1	$-c_4^*$	c_6	$-c_4^*$	c_6	c_6^*	$-c_4$	-1	c_6	-1	c_6^*	$-c_4^*$	$-c_4$
G_u	1	c_3^*	$-c_1^*$	$-b_6$	c_1	$-c_3$	c_5	$-c_2$	c_2^*	$-c_5^*$	$-b_1$	$-c_4^*$	1	$-c_4$	$-c_6^*$	c_6
	2	$-c_5$	$-c_2^*$	b_1	c_2	c_5^*	$-c_3$	$-c_1^*$	c_1	c_3^*	$-b_6$	c_6	1	c_6^*	c_4^*	$-c_4$
H_{g1}	1	c_{17}^*	$-c_{18}^*$	a_8	$-c_{18}$	c_{17}	c_{16}	$-c_{15}$	$-c_{15}^*$	c_{16}^*	$-a_5$	$-c_{15}$	$-a_5$	$-c_{15}^*$	c_{16}	c_{16}^*
	2	c_{14}^*	$-c_{13}$	$-a_2$	$-c_{13}^*$	c_{14}	$-c_{30}^*$	c_{25}	c_{25}^*	$-c_{30}$	$-a_9$	$-c_{29}$	a_{10}	$-c_{29}^*$	c_{26}^*	c_{26}
	3	1	1	1	1	1	$-a_4$	$-a_4$	$-a_4$	$-a_4$	$-a_4$	a_3	a_3	a_3	a_3	a_3
H_{g2}	1	$-c_{15}^*$	c_{16}^*	$-a_5$	c_{16}	$-c_{15}$	$-c_{18}$	c_{17}	c_{17}^*	$-c_{18}^*$	a_8	$-c_{15}$	$-a_5$	$-c_{15}^*$	c_{16}	c_{16}^*
	2	$-c_{29}^*$	c_{26}	a_{10}	c_{26}^*	$-c_{29}$	$-c_{13}^*$	c_{14}	c_{14}^*	$-c_{13}$	$-a_2$	c_{25}	$-a_9$	c_{25}^*	$-c_{30}^*$	$-c_{30}$
	3	a_3	a_3	a_3	a_3	a_3	1	1	1	1	1	$-a_4$	$-a_4$	$-a_4$	$-a_4$	$-a_4$
H_u	1	$-c_{28}$	c_{24}	$-b_4$	$-c_{24}^*$	c_{28}^*	c_{27}^*	$-c_{23}^*$	c_{23}	$-c_{27}$	b_5	c_{13}	$-a_2$	c_{13}^*	c_{14}	$-c_{14}^*$
	2	$-c_{27}$	$-c_{23}^*$	b_5	c_{23}	c_{27}^*	c_{28}	c_{24}^*	$-c_{24}$	$-c_{28}^*$	b_4	$-c_{14}$	$-a_2$	$-c_{14}^*$	$-c_{13}^*$	c_{13}
	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	-1	1	-1

Примечание. Приведены коэффициенты для $i = 1 \div 15$. Для стоящих под ними номеров коэффициенты совпадают в случае четных неприводимых представлений и отличаются знаком в случае нечетных неприводимых представлений.

$$k_{i3}^{2,3} = -(k_{i1}^{2,3})^*, k_{i3,4}^{4,5} = (k_{i2,1}^{4,5})^*, k_{i5}^{6,7,8} = (k_{i1}^{6,7,8})^*, k_{i4}^{6,7,8} = -(k_{i2}^{6,7,8})^*;$$

$$D^\beta = (B^\beta S_\beta)^{-1/2}, \quad S_\beta = \sum_{m=0}^8 n_m^\beta \sigma_m, \quad \sigma_m \neq 0$$

S_β — возможные разные интегралы неортогональности (приводятся ниже в порядке убывания их величин): $\sigma_{1 \div 8} = \int \varphi_1^* \varphi_i d\tau$, где $i = 2, 3, 7, 8, 14, 15, 23, 29$ (в качестве i здесь и в других местах текста статьи указаны некоторые «представители» ям для данной величины σ_m) соответственно для $m = 1, 2, \dots, 8$; $\sigma_0 = 1$.

Коэффициенты B^β и n_m

β	B^β	$n_{0,8}$	$n_{1,7}$	$n_{2,6}$	$n_{3,5}$	n_4
1	30	1	4	4	4	4
2	$5p$	$\pm(p-1)$	± 4	$\pm 2(p-1)$	$\pm 2(3-p)$	0
3	$5p$	$\pm(p+1)$	∓ 4	$\pm 2(p+1)$	$\mp 2(3+p)$	0
4	30	1	-1	-1	-1	4
5	-30	± 1	± 1	∓ 3	∓ 1	0
6	10	4	$-(3p+1)$	$3p-1$	2	-8
7	10	4	2	$-(3p+1)$	$3p-1$	-8
8	-10	± 1	∓ 2	0	± 2	0

$$a_1 = 1/q, \quad a_2 = 1/s, \quad a_{3,4} = (p \mp 1)/2, \quad a_5 = 2a_2, \quad a_{6,7} = a_{3,4}/q, \quad a_8 = 4a_2, \\ a_{9,10} = (3p \mp 1)/2s, \quad b_{1,6} = i/N^\mp, \quad b_{2,3} = iR^\pm/2, \quad b_{4,5} = b_{2,3}/t;$$

$$c_{1,2} = 1/(3 \pm p) + i/qR^\pm, \quad c_{3,5} = 1/(p \pm 1) + i/qU^\pm, \\ c_{4,6} = 1/(p \pm 1) + iR^\pm/2q, \quad c_{7,8} = 1 + iN^\mp/2q, \\ c_{9,10} = 1/q(3 \pm p) + iR^\mp/4, \quad c_{11,12} = c_{4,6}/q, \\ c_{13,14} = c_{4,6}/s, \quad c_{15,16} = 2c_{4,6}/s, \\ c_{17,18} = 4c_{4,6}/s, \quad c_{19,20} = (p + iN^\mp)/2q, \\ c_{21,22} = p/q(p \pm 1) + iR^\pm/4, \quad c_{23,24} = c_{19,20}/t, \\ c_{25,26} = ((7 \pm p)/q + i\sqrt{65 \mp 19p})/4t, \quad c_{27,28} = c_{21,22}/t, \\ c_{29,30} = (4 \pm p + i\sqrt{25 \mp 2p})/2s;$$

$$p = \sqrt{5}, \quad N^\pm = \sqrt{5 \pm 2p}, \quad R^\pm = \sqrt{5 \pm p}, \quad U^\pm = \sqrt{25 \pm 11p}.$$

Литература

1. А. В. Елецкий, УФН **164**, 1007 (1994); Ю. А. Осипьян, Вестник РАН **66**, 597 (1996).
2. А. Б. Ройцин, Природа **8**, 10 (1993).
3. В. М. Локтев, ФНТ **18**, 217 (1992).
4. F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien et al., J. Am. Chem. Soc. **110**, 4464 (1988).
5. D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem et al., Monthly nature **1**, 67 (1993).
6. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, УФН **165**, 977 (1995).

7. J. Cioslowski and A. Nanayakkara, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2871 (1992).
8. Y. Wang, D. Tománek, and R. S. Ruff, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 79 (1993).
9. М. Д. Глинчук, В. Г. Грачев, М. Ф. Дейген и др., *Электрические эффекты в радиоспектроскопии*, Наука, Москва (1981).
10. У. Х. Копвиллем, Р. С. Сабурова, *Параэлектрический резонанс*, Наука, Москва (1982).
11. В. С. Вихнин, *Радиоспектроскопия твердого тела*, под ред. А. Б. Ройцина, Наукова думка, Киев (1992), с. 258.
12. C. G. Joslin, J. Yang, C. G. Gray et al., *Chem. Phys. Lett.* **208**, 86 (1993).
13. J. Cioslowski and E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **94**, 3730 (1991).
14. J. L. Ballester and B. I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **45**, 7985 (1992).
15. C. G. Joslin, J. Yang, C. G. Gray et al., *Chem. Phys. Lett.* **211**, 587 (1993).
16. G. Cardini, P. Procacci, P. R. Salvi et al., *Chem. Phys. Lett.* **200**, 39 (1992).
17. L. Pang and F. Brisse, *J. Phys. Chem.* **97**, 8562 (1993).
18. J. Breton, J. Gonzales-Platas, and C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **99**, 4036 (1993).
19. B. Shanker and J. Appliquist, *J. Phys. Chem.* **98**, 6486 (1994).
20. A. C. Tang, F. Q. Huang, Q. S. Li et al., *Chem. Phys. Lett.* **227**, 579 (1994).
21. A. C. Tang and F. Q. Huang, *Phys. Rev. B* **51**, 13830 (1995); **52**, 17435 (1995).
22. A. C. Tang, F. Q. Huang, and R. Z. Liu, *Phys. Rev. B* **53**, 7442 (1996).
23. И. Д. Морохов, В. И. Петин, Л. И. Трусов и др., *УФН* **133**, 653 (1981).
24. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
25. H. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993).
26. Y. Jinlong, X. Chuanyun, X. Shangda et al., *Phys. Rev. B* **48**, 12155 (1993).
27. A. Bahel and M. V. Ramakrishna, *Phys. Rev. B* **51**, 13849 (1995).
28. D. Li and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **52**, 17073 (1995).
29. I. V. Bersuker, V. Z. Polinger, and V. P. Khlopin, *Theor. Chim. Acta* **48**, 87 (1978).
30. А. Б. Ройцин, *ФТТ* **35**, 2547 (1993).
31. А. Б. Ройцин, *ФТТ* **37**, 1594 (1995).
32. А. Б. Ройцин, *Некоторые применения теории симметрии в задачах радиоспектроскопии*, Наукова думка, Киев (1973).
33. А. Б. Ройцин, Л. В. Артамонов, А. А. Климов, *ЖЭТФ* **110**, 1392 (1996).
34. А. Б. Ройцин, *УФЖ* **19**, 1216 (1974).
35. И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Наука, Ленинград (1986).
36. Г. Я. Любарский, *Теория групп и ее применение в физике*, Физматгиз, Москва (1957).
37. B. I. Dunlap, J. L. Ballester, and P. P. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **96**, 9781 (1992).
38. А. Б. Ройцин, *Радиоспектроскопия твердого тела*, Наукова думка, Киев, (1992), с. 89.
39. H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito et al., *J. Phys. Chem.* **96**, 3571 (1992).
40. T. Kato, Sh. Suzuki, K. Kikuchi et al., *J. Phys. Chem.* **97**, 13425 (1993).
41. L. Moro, R. S. Ruoff, C. H. Becker et al., *J. Phys. Chem.* **97**, 6801 (1993).
42. А. Б. Ройцин, Л. В. Артамонов, А. А. Климов, *ФТТ* **38**, 3190 (1996).
43. M. S. Son and Y. K. Sung, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 113 (1995).
44. A. Kobayashi, Sh. Nagase, and T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 231 (1995).