

Об особенностях поляризации спектров биэлектронного поглощения криокристалла δ -O₂

В. М. Локтев

Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины
Украина, 03143, г. Киев, ул. Метрологическая, 14-б
E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 11 августа 2000 г.

Исходя из известной кристаллической структуры δ -фазы кислорода анализируется возможный вид ее спектра поглощения в поляризованном свете.

Виходячи з відомої кристалічної структури δ -фазы твердого кисню робиться аналіз можливого виду її спектра поглинання в поляризованому світлі.

PACS: 62.50.+p, 63.20.Dj, 75.50.Ee, 78.30.-j

1. Оптические спектры равновесных низкотемпературных α -, β - и γ -фаз твердого кислорода давно и, можно считать, хорошо изучены как экспериментально [1–3], так и теоретически [4,5] (см. также коллективную монографию [6]). Наиболее необычными и интересными оказались биомолекулярные электронные спектры антиферромагнитной α -фазы (имеющей моноклинную $C2/m$ структуру и существующей ниже $T_{\alpha\beta} = 23,8$ К), которые обнаружили богатую поляризованную тонкую структуру. Ее удалось качественно и количественно описать, исходя из представлений о френкелевских биэкситонах — связанных состояниях двух молекулярных экситонов, или экситонов малого радиуса. Линии оптического поглощения, отвечающие биэкситонам, в α -O₂ дублетны и поляризованы в его базисной (т.е. ab -) плоскости. Дальнейшее развитие теории показало, что характерное дублетное расщепление сопровождается и экситон-магнетонное поглощение в α -O₂, хотя не

содержит связанных состояний экситонов и магнетонов.

В последнее время спектроскопическая техника стала интенсивно использоваться (см. [7–9]) для изучения сравнительно недавно открытых фаз высокого давления, обозначаемых δ и ϵ , описание которых можно найти в обзоре [10]. Поэтому представляет интерес рассмотреть отличительные черты их оптического спектра. В данном сообщении делается попытка изучения поляризованных свойств δ -фазы, структура которой надежно установлена.*

2. Как показано в [11] (см. также [8,10]), приложение давления к α -O₂ сказывается в основном на межмолекулярных расстояниях в ab -плоскостях и вызывает сдвиговую межплоскостную деформацию. Рост последней по мере увеличения давления приводит к структурному переходу из моноклинной сингонии в орторомбическую $Fmmm$, которая собственно и есть не что иное, как δ -фаза.

* С ϵ -O₂ ситуация не вполне выяснена. Его структура считается моноклинной ($A2/m$), однако точечная симметрия и ориентация молекул все еще не установлены. В этой связи можно заметить, что еще не анализировалась возможность, согласно которой в твердом O₂ по мере сжатия возрастает роль квадрупольной составляющей межмолекулярного взаимодействия $\sim Q^2/r^5$ (Q — волновой вектор; a — межатомное расстояние). На малых расстояниях r оно может сравниться и даже превзойти обменное $\sim J \exp(r/a)/r$, что с неизбежностью вызовет развороты молекул. Разумеется, речь идет лишь о тенденции, поскольку вызванное внешним давлением сближение молекул ухудшает условие применимости мультипольного разложения для описания межмолекулярного взаимодействия. Но даже с учетом этого обстоятельства вновь возрожденная в [8] очень старая (см. [6]) гипотеза Эллиса и Кнезера об образовании устойчивых комплексов O₄ пока не кажется убедительной и достаточно обоснованной. Тем более, что в кристалле речь должна идти о спин-пайерлсовском переходе.

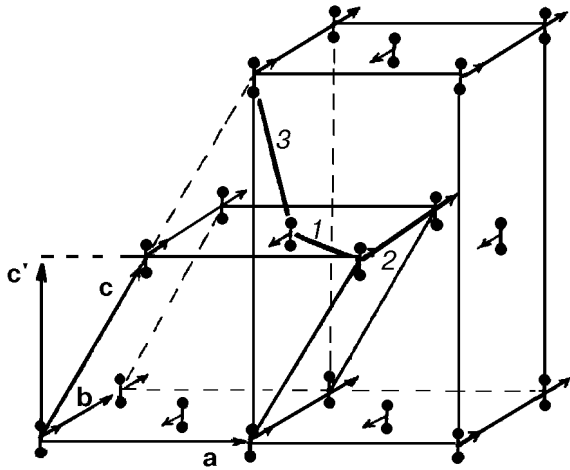


Рис. 1. Элементарные ячейки — моноклинная с двумя и орторомбическая с четырьмя молекулами — магнитоупорядоченного $\delta\text{-O}_2$. Цифрами показаны соседи из одной (1 и 2) и ближайших (3) базисных плоскостей, стрелками — направление спинов молекул O_2 . Соседи типа 1 и 3 как представители дипольно активных пар (включающие ближайшие молекулы из разных магнитных подрешеток) соединены жирными линиями. В моноклинной ячейке $\delta\text{-O}_2$ (в отличие от $\alpha\text{-O}_2$) выполняется соотношение $|c'| = (c^2 - a^2/4)^{1/2}$.

Коль скоро α -фаза является двухподрешеточным коллинеарным антиферромагнитным диэлектриком с конечным межплоскостным взаимодействием обменной природы, и оно в ней мало в силу слабости моноклинного искажения*, то представляется, что по мере приближения к δ -фазе это взаимодействие может только расти. В таком случае нет необходимости делать априорное предположение относительно квазидвумерности магнитных свойств орторомбической δ -фазы, хотя актуальные обменные параметры (в базисных плоскостях — для ближайших и следующих за ближайшими соседями, между плоскостями — для ближайших соседей (см. рис. 1)), несомненно, должны отражать имеющуюся в ней пространственную анизотропию решетки. При этом, однако,

* Здесь уместно отметить, что если проследить линию $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta$ -переходов, то ромбоэдрическая β -фаза действительно квазидвумерна, но не столько из-за относительной малости межплоскостного обмена между молекулами O_2 , сколько в силу такой кристаллической и магнитной структуры $\beta\text{-O}_2$, что основная часть межплоскостного взаимодействия (т.е. обменное поле) от разных молекул взаимно полностью компенсируется. Тем самым в среднем плоскости обменно «свободны», или фрустрированы [12]. Фрустрация снимается лишь слабыми взаимодействиями [13]. В α -фазах возникает двухподрешеточная структура именно благодаря декомпенсации обменов от разных соседей, которые в моноклинной структуре становятся неэквивалентными. При этом образование в $\beta\text{-O}_2$ трех подрешеток есть по сути тривиальное разрешение «проблемы фрустрации» для каждой из ab -плоскостей. Но, например, для модели Изинга на плоской треугольной решетке этого уже произойти не может.

** В то же время повышение симметрии решетки от моноклинной к орторомбической приводит к запрету одного из спиновых инвариантов ($S^X S^Y$ при выборе осей так, что $X \parallel a, Z \parallel b$), который в α -фазе может быть легко учтен простым поворотом системы координат, или, что эквивалентно, перенормировкой постоянных одномолекулярной (и межмолекулярной) анизотропии.

не видно причин для изменения α -фазной магнитной структуры**, и она должна, как свидетельствует эксперимент [8], сохраняться. Другими словами, будем считать, что спины молекул направлены вдоль «бывшей» моноклинной оси (без ограничения общности и по аналогии с α -фазой обозначим эту ось в $\delta\text{-O}_2$ как b).

3. Поскольку нижайшие ${}^1\Delta_g$ и ${}^1\Sigma_g^+$ состояния молекулы O_2 дипольно и интеркомбинационно запрещены (а первое из них и в магнитодипольном приближении), интенсивность поглощения всех конденсированных фаз кислорода определяется бимолекулярными переходами, эффективный дипольный момент которых определяется выражением [6,14]

$$\mathbf{P}_{\text{eff}}^{fg} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta} \pi_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta}^{fg} B_{\mathbf{n}_\alpha}^+(f) B_{\mathbf{m}_\beta}^+(g) (1 - \delta_{\alpha\beta}), \quad (1)$$

где $\pi_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta}^{fg}$ — эффективный дипольный момент двухчастичного перехода молекул, расположенных в узлах \mathbf{n} и \mathbf{m} и принадлежащих магнитным подрешеткам α и β ; $B_{\mathbf{n}_\alpha}^+(f)$ — оператор рождения электронного возбуждения $f (= {}^1\Delta_g, {}^1\Sigma_g^+)$ на молекуле \mathbf{n}_α (если $f = g$, то дипольный момент пары отличен от нуля лишь при учете внутримолекулярного колебания [6]). Присутствие символа Кронекера в (1) обеспечивает (при $T = 0$) снятие интеркомбинационного запрета для пар молекул из разных магнитных подрешеток.

При расчете спектров поглощения $\alpha\text{-O}_2$ в сумме (1) ранее учитывались лишь ближайшие соседи из одной ab -плоскости, поскольку для световой волны с поляризацией $\mathbf{E} \parallel [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$ спектр какими бы то ни было поляризационными свойствами, а поэтому достаточной информативностью, не обладал. Специфика орторомбической δ -фазы как раз и состоит в необходимости учитывать в (1) наряду с внутри- также межплоскостные пары молекул (также из разных магнитных подреше-

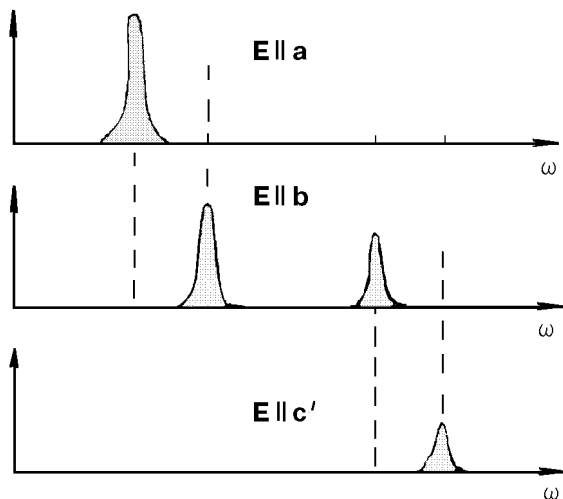


Рис. 2. Качественный вид биэкситонного спектра поглощения δ -фазы в поле \mathbf{E} световой волны с частотой ω .

ток). Это, в свою очередь, влечет за собой появление двух типов взаимодействующих молекул, а следовательно, — возможность появления двух бимолекулярных связанных состояний, различающихся энергией связи в паре. Экситонный характер «парциальных» одночастичных возбуждений приводит к дополнительному — биэкситонному [4,15] — расщеплению линий двухчастичного поглощения, становящихся поляризованными вдоль главных осей решетки. Причем величина расщепления и для связанных, и для диссоциированных (к примеру, экситон-магнонных) состояний полностью определяется ширинами экситонных (а также анизотропией магнонных) зон (см. [6]). Напомним, что в магнитных антиферродиелектриках электронное возбуждение движется так, что не покидает подрешетку, в которой оно возникло [6,14].

4. Вследствие того, что в δ -фазе главных осей три (\mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c}'), то, казалось бы, и линий поглощения должно быть три, как это наблюдается для объемноцентрированных решеток [15]. Однако δ - O_2 относится к гранецентрированным структурам, а поэтому и без расчета ясно, что число биэкситонных линий, в принципе, должно равняться четырем — по две для ab - и ac' -плоскостей (см. рис. 1). Фактически же легко убедиться, что в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ будет возбуждаться один (внутриплоскостной) биэкситон с волновым вектором $\mathbf{Q} \approx 0$, в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}'$ — другой (межплоскостной), а для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ — оба (см. рис. 2). Суммарная интенсивность каждого из дублетов будет, разумеется, разной, ибо определяется относительной величиной векторов $\pi_{\alpha m}^{fg}$ для соседей из одной и разных плоскостей, а компонент в каждом дублете —

отношениями $(\mathbf{a} + \mathbf{b})^2/(\mathbf{a} - \mathbf{b})^2$ и $(\mathbf{b} + \mathbf{c}')^2/(\mathbf{b} - \mathbf{c}')^2$, если под $|\mathbf{c}'|$ понимать межплоскостное расстояние (см. рис. 1). Что же касается биэкситонного расщепления, то оно, вообще говоря, должно быть одинаковым, так как для обоих биэкситонных дублетов определяется ширинами одноэкситонных зон. Это не относится к диссоциированным состояниям, дублетное расщепление поляризованных полос которых включает, как упоминалось, и анизотропию магнонных зон и, следовательно, может в дублетах несколько отличаться. Последовательное изучение вида одно- и биэлектронного спектра поглощения δ - O_2 будет сделано в отдельной работе. Отметим только, что экспериментальное исследование монокристаллов δ -фазы кислорода в поляризованном свете позволило бы не только проверить высказанные соображения, но, что важнее, установить для нее параметры обменных и резонансных взаимодействий, а также уточнить спектр α -фазы в поляризации $\mathbf{E} \parallel [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$.

Выражаю искреннюю признательность проф. Г.-Й. Йодлю (H.-J. Jodl), обратившему мое внимание на проблему, а также А. П. Бродянскому, Л. Уливи (L. Ulivi), М. Санторо (M. Santoro) и Ю. А. Фрейману за полезное обсуждение структуры кристаллических фаз кислорода и трансформации спектров его оптического поглощения под действием внешнего давления. Хотел бы поблагодарить проф. А. Ежовски (A. Jezowski) за финансовую поддержку, позволившую принять участие в конференции СС-2000, где были представлены спектры δ -фазы в неполяризованном свете.

1. А. Ф. Прихотько, Т. П. Птуха, Л. И. Шанский, *УФЖ* **12**, 1166 (1966).
2. V. V. Eremenko, Yu. G. Litvinenko, and T. I. Garber, *Phys. Status Solidi* **B30**, 49 (1968).
3. Ю. Г. Литвиненко, В. В. Еременко, Т. И. Гарбер, *УФЖ* **14**, 326 (1969).
4. Yu. B. Gaididei and V. M. Loktev, *Phys. Lett.* **A44**, 409 (1975).
5. Yu. B. Gaididei, V. M. Loktev, A. F. Prikhotko, and L. I. Shanskii, *Phys. Status Solidi* **B72**, 795 (1975); *ibid.* **73**, 415 (1976).
6. *Криокристаллы*, В. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
7. H.-J. Jodl, in: *Abstracts of Third International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals*, Szklarska Poreba, Poland, July 28-August 4, (2000), p. 30.
8. F. A. Gorelli, N. Santoro, L. Ulivi, and R. Bini, *Phys. Rev.* **B60**, 6179 (1999); *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4093 (1999).
9. S. Medvedev, A. P. Brodyanski, Y.-J. Jodl, M. Santoro, and F. A. Gorelli, in: *Abstracts of Third International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals*, Szklarska Poreba, Poland, July 28-August 4 (2000), p. 113.
10. Ю. А. Фрейман, *ФНТ* **16**, 955 (1990).
11. S. Desgreniers, Y. K. Vhora, and A. L. Ruoff, *J. Chem. Phys.* **94**, 1117 (1990).

-
12. В. М. Локтев, *ФНТ* **5**, 295 (1979).
 13. И. М. Витебский, В. М. Локтев, В. Л. Соболев, А. А. Чабанов, *ФНТ* **18**, 1044 (1992); *там же* **19**, 151 (1993).
 14. Э. Г. Петров, *Теория магнитных экситонов*, Научова думка, Киев (1976).
 15. Yu. B. Gaididei and V. M. Loktev, *Phys. Status Solidi* **B62**, 709 (1974).

Peculiarities of polarized spectra of bielectron absorption of δ -O₂ cryocrystal

V. M. Loktev

The possible form of the absorption spectra of δ -phase of solid oxygen in polarized light is analysed proceeding from its known crystalline structure.