

О бесструктурной форме полос оптического поглощения криокристалла β -кислорода

В. М. Локтев^{1,2}, С. Г. Шарапов¹

¹ *Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины
Украина, 03143, г. Киев, ул. Метрологическая 14-6*

² *Национальный технический университет Украины «КПИ», Украина, 02056, г. Киев, пр. Победы 37
E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 17 апреля 2000 г., после переработки 13 июня 2000 г.

Делается попытка рассчитать спектр поглощения β -фазы твердого кислорода с учетом отсутствия в ней дальнего магнитного порядка. Показано, что корреляционный характер спинового упорядочения в β - O_2 приводит к существенному изменению спектральной функции, описывающей электронный спектр этого криокристалла, и, как следствие, — потере тонкой структуры соответствующих полос оптического поглощения, становящихся широкими и бесструктурными.

Робиться спроба розрахувати спектр поглинання β -фазі твердого кисню з урахуванням відсутності в ній далекого магнітного порядку. Показано, що кореляційний характер спинового упорядкування в β - O_2 призводить до суттєвої зміни спектральної функції, що описує електронний спектр цього криокристалу, і, як наслідок, — втрати тонкої структури відповідних полос оптичного поглинання, що стають широкими та безструктурними.

PACS: 33.70.-w, 71.35.-y

Введение

Как известно (см. [1], часть III), молекула O_2 вследствие незаполненности внешней (валентной) электронной оболочки (два электрона на дважды вырожденной π_g -орбитали) имеет в соответствии с правилом Хунда нескомпенсированный электронный спин в основном электронном состоянии. В результате, в отличие от большинства других простейших криокристаллов, межмолекулярное взаимодействие в твердом кислороде в значительной степени определяется валентной (обменной) составляющей, обеспечивающей коллинеарную ориентацию молекул O_2 , а также спиновое упорядочение в его низкотемпературных моноклинной α - и ромбоэдрической β -модификациях ($T < T_{\alpha\beta} = 23,8$ К и $T_{\alpha\beta} \leq T \leq T_{\beta\gamma} = 43,8$ К, где $T_{\alpha\beta}$ и $T_{\beta\gamma}$ — температуры магнитоструктурных $\alpha\beta$ - и $\beta\gamma$ -превращений соответственно).

Если кристаллические структуры α -, β - и γ - O_2 известны и неплохо изучены (см., например, [2,3]), то в отношении магнитного порядка подобное можно сказать лишь применительно к α - O_2 , представляющему собой двухподрешеточный,

двухосный антиферромагнетик (АФМ) [2,4], «легкая ось» которого совпадает с моноклинной осью его решетки. Высокотемпературная кубическая γ -фаза является парамагнетиком (ПМ); в ней отсутствует также коллинеарность осей молекул. Что же касается магнетизма β -фазы, то долгое время сведения о нем были противоречивы. С одной стороны, многие экспериментальные (в частности, спектральные) данные указывают на то, что β -кислород следует отнести к ПМ системам [5–7]. С другой, — температурная зависимость статической магнитной восприимчивости явно свидетельствует об АФМ упорядочении в β - O_2 [8,9], что нашло свое независимое подтверждение в пике (хотя и сильно размытом), который проявляется в спектре рассеяния нейтронов [10–12].

Отмеченное противоречие было в известной степени устранено одним из авторов, который показал, что в первом приближении, учитывая лишь сильный АФМ обмен между ближайшими, выстроенными вдоль оси симметрии 3-го порядка, молекулами и заданный — положительный — знак константы A_{s-a} внутримолекулярной

связи «спин—ось», β - O_2 можно рассматривать как набор слабосвязанных гексагональных плоскостей с тремя магнитными подрешетками [13]. При этом углы между соседними спинами из разных подрешеток составляют $\pm 2\pi/3$, а магнитные свойства системы в целом суть изоморфны широко известной XY-модели, в рамках которой последние можно описать. И хотя трехподрешеточная магнитная структура β -кислорода (иногда называемая структурой Локтева) получила признание и изучалась в целом ряде работ (см., например, [14–18]), окончательно вопрос о его полной магнитокристаллической симметрии был решен относительно недавно [19,20].

Как было показано в работах [19,20], энергия основного состояния структуры Локтева вырождена относительно любых однородных поворотов векторов спинов S_n в базисной плоскости (n — вектор узла плоской решетки). Для такого случая известно, что непрерывное вырождение в $2D$ системе служит причиной разрушения дальнего (дипольного) порядка в системе при всех $T \neq 0$, что формально выражается в том, что $\langle S_n \rangle = 0$, или

$$\langle S_n^j S_m^k \rangle \rightarrow 0, \quad |n - m| \rightarrow \infty, \quad (1)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает статистическое усреднение, а j, k — спиновые проекции. И действительно, отсутствие среднего спина соответствует ПМ, но отличные от нуля на малых расстояниях спиновые корреляционные функции (1) говорят в пользу упорядочения, по крайней мере ближнего. Более того, последнее может быть «организовано» таким образом, чтобы магнитная симметрия системы в целом при любой конечной температуре оказалась ниже симметрии истинного ПМ состояния [21]. Именно такое упорядочение, получившее название корреляционного и характеризующееся [20] своим параметром порядка, реализуется в структуре β - O_2 .

Сказанного, по-видимому, достаточно, чтобы аргументировать необходимость отдельного рассмотрения тех свойств этой фазы твердого O_2 , которые связаны с ее магнитной подсистемой. Несомненно, к таковым следует, в первую очередь, отнести электронные (экситонные), а также соответствующие им оптические спектры.

Их экспериментальное исследование, наиболее полно проведенное Прихотько с сотр. [6,22–24] и Еременко с сотр. [5,25,26], убедительно продемонстрировало, что если полосы поглощения (как моно-, так и бимолекулярной природы) α -фазы являются дискретными с сильно развитой тонкой

структурой, сохраняющейся практически без видимых изменений вплоть до $T = T_{\alpha\beta}$, то после $\alpha\beta$ -перехода последняя буквально мгновенно исчезает, превращая эти полосы в очень размытые. Полная бесструктурность контуров полос поглощения характерна и для γ - O_2 , которая, однако, может быть (по крайней мере, в принципе) объяснена присущим этой модификации ориентационным разупорядочением молекул. Радикальную же трансформацию электронных спектров* при $\alpha\beta$ -переходе, выражающуюся в резкой смене формы полос, не удастся связать с его моноклинным искажением, а также с критическим возрастанием ширины спектральных линий, имеющим место лишь в непосредственной окрестности точки перехода [27,28]. По нашему мнению, подобная трансформация есть прямое следствие изменения характера магнитного порядка в системе. Причем не только потому, что изменяется тип, или, что то же самое, волновой вектор Q_{mag} плоской магнитной структуры (к примеру, от двух с $Q_{\text{mag}}^{(2)} = (\pi/\sqrt{3}, \pi)$ к трем с $Q_{\text{mag}}^{(3)} = (2\pi/\sqrt{3}, 2\pi/3)$ подрешеткам [29]), сколько в связи с потерей дальнего порядка и превращения его в корреляционный со свойствами (1). Этому, разумеется, способствует и увеличение двумерности магнитной подсистемы кристалла кислорода при переходе от α - к β -фазе, и легкоплоскостной (для структур последних) тип достаточно сильной собственной магнитной анизотропии молекулы O_2 , удерживающей, как отмечалось, ее спины в базисных плоскостях этих фаз.

Ниже на примере β - O_2 делается попытка рассчитать оптический спектр в области одноэкситонного перехода кристалла, обладающего корреляционным магнитным упорядочением.

2. Спектр электронных возбуждений β -кислорода

Возбужденные состояния АФМ диэлектриков, соответствующие переходам (одно- и двухцентровым) электронов внутри незаполненных оболочек ПМ ионов (молекул), относятся к состояниям малого радиуса, или экситонам Френкеля. По существу, спектры таких возбуждений полно и детально изучены лишь для простейшего случая кристаллов с двумя магнитными подрешетками, обладающими дальним порядком [30–32]. Промежуточная же фаза твердого O_2 дает пример другой магнитной структуры, экситонный спектр

* Такие же изменения происходят и в спектре либронов [1].

которой, насколько нам известно, не рассчитывался даже для $T = 0$.

Чтобы рассмотреть его, ограничимся моделью кристалла, молекулы которого аналогично молекуле O_2 имеют двукратно вырожденную внешнюю оболочку с двумя электронами. Если при этом, ради простоты, учитывать лишь одноэлектронные возбужденные состояния одного типа, то экситонный спектр такого магнитного кристалла может быть описан гамильтонианом [1,32]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{SM} + \mathcal{H}_{res} + \mathcal{H}_{exch}, \quad (2)$$

в котором

$$\mathcal{H}_{SM} = -\frac{\Delta\epsilon}{2} \sum_{n_\alpha} \mathbf{S}_{n_\alpha}^2 \quad (3)$$

— оператор внутримолекулярных одночастичных состояний, который отвечает модели ориентированного газа в теории молекулярных экситонов [33];

$$\mathcal{H}_{res} = -\frac{t}{2} \sum_{\substack{n_\alpha, p_{\alpha\beta} \\ (\alpha \neq \beta)}} \sigma_{n_\alpha} \sigma_{n_\alpha + p_{\alpha\beta}} \quad (4)$$

— оператор резонансного взаимодействия электронно-возбужденных молекул между собой; и, наконец,

$$\mathcal{H}_{exch} = \frac{J}{2} \sum_{\substack{n_\alpha, p_{\alpha\beta} \\ (\alpha \neq \beta)}} \mathbf{S}_{n_\alpha} \mathbf{S}_{n_\alpha + p_{\alpha\beta}} \quad (5)$$

— оператор межмолекулярного обменного взаимодействия*. В (2)–(5) использованы следующие обозначения: $\Delta\epsilon$ — энергия возбужденного электронного состояния молекулы; t и J — резонансный и обменный интегралы для ближайших соседей из разных подрешеток, разделенных вектором $p_{\alpha\beta}$; \mathbf{S}_{n_α} — оператор спина; σ_{n_α} — псевдоспиновый оператор, задающий, в отличие от \mathbf{S}_{n_α} , переходы между состояниями разной мультиплетности (в данном случае — между основным триплетом $S = 1$ и возбужденным синглетом $S = 0$); α, β ($= 1, 2, 3$) — индексы магнитных подрешеток. В (2) опущен гамильтониан легкоплоскостной

магнитной анизотропии, определяемый оператором $A_{s-a}(\mathbf{S}_{n_\alpha}^Y)^2$ связи «спин–ось» в молекуле (где ось Y совпадает с молекулярной) и не дающий прямого вклада в интересующие нас оптические свойства.

Операторы σ_{n_α} подчиняются следующим перестановочным соотношениям:

$$\begin{aligned} [\sigma_{n_\alpha}^j, \sigma_{m_\beta}^k] &= [S_{n_\alpha}^j, S_{m_\beta}^k]; \\ [\sigma_{n_\alpha}^j, S_{m_\beta}^k] &= i\delta_{n_\alpha m_\beta} \epsilon_{jkl} \sigma_{n_\alpha}^l, \end{aligned} \quad (6)$$

где δ_{jk} — символ Кронекера, а ϵ_{jkl} — полностью антисимметричный единичный тензор.

Гамильтониан (2) записан в лабораторной системе координат; однако рассматриваемая физическая система имеет магнитную структуру, которая, согласно предположению, состоит из трех спиновых подрешеток, причем оси квантования каждой направлены под углами 120° друг к другу. В этом случае удобно использовать собственные системы координат, учитывающие это обстоятельство. Выберем ориентацию лабораторной системы так, что ее оси X и Z задают плоскость (средняя намагниченность лежит именно в ней), а ось Y «смотрит» в перпендикулярном к ней направлении (т.е. вдоль оси третьего порядка ромбоэдра). Переход к собственным осям квантования, соответствующим рассматриваемой физической ситуации, определяется матрицей

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi_{n_\alpha} & 0 & \sin \varphi_{n_\alpha} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi_{n_\alpha} & 0 & \cos \varphi_{n_\alpha} \end{pmatrix} \quad (7)$$

«плоских» поворотов, переводящей $\sigma_{n_\alpha} = (\sigma_{n_\alpha}^X, \sigma_{n_\alpha}^Y, \sigma_{n_\alpha}^Z)$ и $\mathbf{S}_{n_\alpha} = (S_{n_\alpha}^X, S_{n_\alpha}^Y, S_{n_\alpha}^Z)$ в $\sigma_{n_\alpha} = (\sigma_{n_\alpha}^\xi, \sigma_{n_\alpha}^\eta, \sigma_{n_\alpha}^\zeta)$ и $\mathbf{S}_{n_\alpha} = (S_{n_\alpha}^\xi, S_{n_\alpha}^\eta, S_{n_\alpha}^\zeta)$ и сохраняющей условия коммутации (6), причем ниже собственной для каждого спина полагается ось ζ_{n_α} .

Делая преобразования (7) и подставляя соответствующие операторы в гамильтонианы (4) и (5), получаем для последних выражения

* Он описывает взаимодействие молекул O_2 лишь в их основном состоянии, так как нижайшие электронные возбужденные состояния ${}^1\Delta_g$ и ${}^1\Sigma_g$ кислорода имеют $S = 0$.

$$\mathcal{H}_{\text{res}} = -\frac{t}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{p}_{\alpha\beta} \\ (\alpha \neq \beta)}} \left[(\sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^\xi \sigma_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\xi + \sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^\zeta \sigma_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\zeta) \cos(\varphi_{\mathbf{n}_\alpha} - \varphi_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}) + \sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^\eta \sigma_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\eta + (\sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^\xi \sigma_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\zeta + \sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^\zeta \sigma_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\xi) \sin(\varphi_{\mathbf{n}_\alpha} - \varphi_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}) \right]; \quad (8)$$

$$\mathcal{H}_{\text{exch}} = \frac{J}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{p}_{\alpha\beta} \\ (\alpha \neq \beta)}} \left[(S_{\mathbf{n}_\alpha}^\xi S_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\xi + S_{\mathbf{n}_\alpha}^\zeta S_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\zeta) \cos(\varphi_{\mathbf{n}_\alpha} - \varphi_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}) + S_{\mathbf{n}_\alpha}^\eta S_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\eta + (S_{\mathbf{n}_\alpha}^\xi S_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\zeta + S_{\mathbf{n}_\alpha}^\zeta S_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}^\xi) \sin(\varphi_{\mathbf{n}_\alpha} - \varphi_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}) \right]; \quad (9)$$

среднеполевая структура которых, как нетрудно убедиться, аналогична гамильтониану XY-модели. Наиболее отчетливо это видно в квазиклассическом приближении, предполагающем замены $S_{\mathbf{n}_\alpha}^\zeta = \langle S_{\mathbf{n}_\alpha}^\zeta \rangle \equiv s$ (ср. с (1), где среднее относилось к лабораторной системе координат) и $\langle S_{\mathbf{n}_\alpha}^{\xi, \eta} \rangle = 0$ [34], в результате которых оператор (9) приобретает стандартный для этой модели вид

$$\mathcal{H}_{\text{exch}} \rightarrow \mathcal{H}_{\text{exch}}^{XY} = \frac{Js^2}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{p}_{\alpha\beta} \\ (\alpha \neq \beta)}} \cos(\varphi_{\mathbf{n}_\alpha} - \varphi_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}). \quad (10)$$

Что касается псевдоспиновых операторов, то для них подобное приближение (или какие-либо нетривиальные средние*) ввести невозможно, так как они описывают переходы между основным (триплетным) и возбужденным (синглетным) состояниями. Можно, однако, существенно упростить выражение (9), если принять во внимание следующее обстоятельство: операторы $\sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^+ = 2^{-1/2}(\sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^\xi \pm i \sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^\eta)$ и $\sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^\zeta$ могут быть представлены (см. [1,32]) операторами рождения $B_{\mathbf{n}_\alpha}^+(S_Z)$ и уничтожения $B_{\mathbf{n}_\alpha}(S_Z)$ возбуждений на каждом подуровне $S_Z = \pm 1, 0$ основного спинового мультиплета. Среди них актуальным следует считать лишь нижайший (в собственных координатных системах) подуровень с $S_Z = 1$, поскольку остальные два ($S_Z = 0$ и $S_Z = -1$) суть не что иное, как спиново возбужденные состояния, электронные переходы из которых так или иначе включают участие спиновых возбуждений (магнонов), которыми при расчете экситонных зон можно пренебречь. При этом компонента $\sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^\zeta$, содержащая

лишь операторы $B_{\mathbf{n}_\alpha}(0)$ и $B_{\mathbf{n}_\alpha}^+(0)$, в первом приближении (расчет энергетических зон невзаимодействующих экситонов и магнонов) вклада не дает и может быть опущена; последнее относится и к операторам $B_{\mathbf{n}_\alpha}(-1)$ и $B_{\mathbf{n}_\alpha}^+(-1)$. Подробности преобразований от псевдоспиновых операторов к операторам вторичного квантования (т.е. операторам переходов) изложены в [1].

В оговоренных приближениях гамильтониан свободных электронных возбуждений, движущихся по АФМ диэлектрику, спиновая подсистема которого соответствует квазиклассическому подходу, приобретает фактически стандартный вид

$$\mathcal{H}_{\text{res}} \rightarrow \mathcal{H}_{\text{res}}^{XY} = -\frac{t}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{p}_{\alpha\beta} \\ (\alpha \neq \beta)}} B_{\mathbf{n}_\alpha}^+ B_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}} \cos^2 \frac{\varphi_{\mathbf{n}_\alpha} - \varphi_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}}}{2}, \quad (11)$$

где операторы $B_{\mathbf{n}_\alpha}^+$ и $B_{\mathbf{n}_\alpha}$, отвечающие $S_Z = 1$, можно уже в хорошем приближении (см. [31–33]) считать бозевскими. В (11) опущены нерезонансные слагаемые, которые в рассматриваемой — экситонной — области спектра дают исчезающе малый ($\sim t^2/\Delta\epsilon$ [33]) вклад в энергию.

Без ограничения общности примем, что углы подворотов спинов каждого узла $\varphi_{\mathbf{n}_\alpha}$ связаны с углом подворота $\varphi_{\mathbf{n}}$, характеризующим ячейку в целом, так, что $\varphi_{\mathbf{n}_\alpha} = \varphi_{\mathbf{n}} + 2\pi(\alpha - 1)/3$. Это позволяет рассматривать систему как с дальним ($T = 0$) порядком, для которого $\varphi_{\mathbf{n}_\alpha} - \varphi_{\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{p}_{\alpha\beta}} = 2\pi(\alpha - \beta)/3$,

* Это, разумеется, не относится к эффектам типа оптической нутации в сильном внешнем электромагнитном поле.

так и с его отсутствием, когда $\varphi_{n_\alpha} - \varphi_{n_\alpha + \rho_{\alpha\beta}} = 2\pi(\alpha - \beta)/3 - \nabla \varphi_{n_\alpha} \rho_{\alpha\beta} + \dots$

Первый случай допускает вычисление спектра экситонов в трехподрешеточной магнитной структуре β -O₂ путем прямой диагонализации гамильтониана (11). В самом деле, принимая, что $\varphi_{n_\alpha} - \varphi_{n_\alpha + \rho_{\alpha\beta}} = \pm 2\pi/3$, и переходя к \mathbf{k} -представлению, получаем гамильтониан экситонов гексагональной плоскости в виде*

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \mathcal{H}_{SM} + \mathcal{H}_{\text{ex}} = \Delta\varepsilon \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}\alpha}^+ B_{\mathbf{k}\alpha} - \frac{tz}{4} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha \neq \beta} \left[\gamma(\mathbf{k}) B_{\mathbf{k}\alpha}^+ B_{\mathbf{k}\beta} + \text{h.c.} \right], \quad (12)$$

$$\gamma(\mathbf{k}) = \frac{1}{z} \left(2e^{ik_x(a/2)} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_z a + e^{-ik_x a} \right),$$

который приводится к диагональной форме преобразованием

$$\begin{pmatrix} B_1(\mathbf{k}) \\ B_2(\mathbf{k}) \\ B_3(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \frac{1}{3^{1/2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 \\ 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{\mathbf{k}1} \\ B_{\mathbf{k}2} \\ B_{\mathbf{k}3} \end{pmatrix}, \quad \varepsilon \equiv \exp(2\pi i/3). \quad (13)$$

В (12) использованы обозначения: $z = 3$ для числа ближайших соседей из другой магнитной подрешетки и a — для постоянной треугольной решетки. Непосредственная подстановка (13) в (12) дает:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \sum_{\mathbf{k}, \mu=1,2,3} \varepsilon_\mu(\mathbf{k}) B_\mu^+(\mathbf{k}) B_\mu(\mathbf{k}); \quad (14)$$

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}) \equiv \varepsilon_A(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon - tz \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{k});$$

$$\varepsilon_{2,3}(\mathbf{k}) \equiv \varepsilon_E(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon + \frac{tz}{2} [\operatorname{Re} \gamma(\mathbf{k}) + \sqrt{3} \operatorname{Im} \gamma(\mathbf{k})].$$

Таким образом, экситонный спектр β -фазы состоит из трех — A - и E -симметрии — зон, причем две последние вырождены. Для области малых волновых векторов ($\mathbf{k}a \ll 1$) из (14) легко получить, что

$$\varepsilon_A(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon - tz \left(1 - \frac{1}{4} \mathbf{k}^2 a^2 \right) = \Delta\varepsilon_A + \frac{\mathbf{k}^2}{2m_A^*},$$

$$\varepsilon_E(\mathbf{k}) = \Delta\varepsilon - \frac{tz}{2} \left(1 - \frac{1}{4} \mathbf{k}^2 a^2 \right) = \Delta\varepsilon_E + \frac{\mathbf{k}^2}{2m_E^*}, \quad (15)$$

где $\Delta\varepsilon_A \equiv \Delta\varepsilon - tz$ и $\Delta\varepsilon_E \equiv \Delta\varepsilon - tz/2$ — энергии состояний соответствующих $\mathbf{k} = 0$, а $m_A^* = m_E^*/2 = 2/tz a^2$ — эффективные массы A - и E -экситонов.

3. Учет корреляционного упорядочения

Если дальний порядок в системе (в том числе, в 2D) отсутствует, то простое нахождение энергии экситонных возбуждений становится невозможным. Можно, однако, найти спектральную плотность (спектральную функцию), описывающую, в частности, спектр поглощения в области экситонного перехода. Для этого необходимо вычислить (см. [33]) функцию Грина экситонов G_{ex} .

Явное выражение для нее определяется видом оператора $W(t)$ взаимодействия β -O₂ с падающей электромагнитной волной с частотой ω и волновым вектором \mathbf{Q} . Поскольку в молекуле O₂ все нижайшие одноэлектронные переходы являются вследствие интеркомбинационного запрета дипольно запрещенными, для их разрешения необходимо привлечь спин-орбитальное взаимодействие. Учет последнего приводит к следующему выражению для $W(t)$ [1]:

$$W(t) = \sum_{\mathbf{n}_\alpha} h_{\text{eff}}^+ e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{n} - \omega t)} (\sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^X - i \sigma_{\mathbf{n}_\alpha}^Z) + \text{h.c.}, \quad (16)$$

где h_{eff}^+ — эффективная амплитуда магнитного поля волны с вращающейся в базисной плоскости поляризацией. Используя далее (7), а также преобразование (13), нетрудно для (16) получить, что

$$W(t) = h_{\text{eff}}^+ e^{-i\omega t} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}} e^{i\varphi_{\mathbf{n}}} (B_{\mathbf{n}1}^+ + \varepsilon B_{\mathbf{n}2}^+ + \varepsilon^2 B_{\mathbf{n}3}^+) + \text{h.c.} \equiv h_{\text{eff}}^+ e^{-i\omega t} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}} e^{i\varphi_{\mathbf{n}}} B_2^+(\mathbf{n}) + \text{h.c.} \quad (17)$$

* Оставаясь при этом в рамках бозе-представления для экситонных состояний, мы не включаем следующее из (9) среднеполювое слагаемое $\mathcal{H}_{\text{exch}}^{MF} = Jsz \sum_{\mathbf{n}_\alpha, \rho_{\alpha\beta}} S_{\mathbf{n}_\alpha}^z \cos(\varphi_{\mathbf{n}_\alpha} - \varphi_{\mathbf{n}_\alpha + \rho_{\alpha\beta}})$, приводящее лишь к обменному сдвигу одноэлектронных (или, что то же самое, экситонных) уровней.

Из этого выражения видно, что светом в $\beta\text{-O}_2$ возбуждаются лишь длинноволновые ($Qa \ll 1$) вырожденные состояния E -симметрии, причем каждая компонента дублета возбуждается «своей» — право- либо левополяризованной — волной (это позволяет ниже опустить индекс μ экситонных подзон).

При $T = 0$ в спектре поглощения тогда должен быть узкий (в пределе — δ -образный) пик, отвечающий частоте $\omega = \epsilon_E(\mathbf{Q}) \approx \epsilon_E(0)$. Но если $T \neq 0$ и углы φ_n даже слегка различны, то выражение (17) свидетельствует, что простейший закон сохранения нарушается и возбуждаться могут не только зонные состояния с $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$, и, соответственно, спектр должен терять свой δ -образный характер. Как известно (см., например, [33]), для вычисления формы линии при конечных T удобнее использовать мацубаровские функции Грина, которые применительно к (17) могут быть определены выражением

$$\begin{aligned} G_{\text{ex}}(\mathbf{n}, \tau) &= G_{\text{ex}}(\mathbf{n}, \tau + \beta) = \\ &= - \langle B(\mathbf{n}, \tau) e^{i\varphi_n(\tau)} B^+(0, 0) e^{-i\varphi_0(0)} \rangle \approx \\ &\approx G_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{n}, \tau) D_{\text{cor}}(\mathbf{n}, \tau), \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$G_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{n}, \tau) = - \langle B(\mathbf{n}, \tau) B^+(0, 0) \rangle \quad (19)$$

— чисто экситонная функция Грина в координатном представлении (τ — мнимое время, $\beta = 1/T$), соответствующая E -состояниям, а

$$D_{\text{cor}}(\mathbf{n}, \tau) = \langle e^{i\varphi_n(\tau)} e^{-i\varphi_0(0)} \rangle \quad (20)$$

— функция спиновых корреляций, вид которой необходимо подбирать из физических соображений. Факторизация полной функции Грина (18) является приближенной и соответствует пренебрежению в гамильтониане (9) последним слагаемым, которое описывает взаимное превращение спиновых и фазовых флуктуаций и в используемом нами длинноволновом подходе может считаться несущественным.

Поскольку искомая функция Грина (18) представлена произведением, ее частотно-импульсное представление превращается в свертку

$$\begin{aligned} G_{\text{ex}}(\mathbf{k}, i\Omega_n) &= \\ &= T \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} G_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{p}, i\Omega_m) D_{\text{cor}}(\mathbf{k}-\mathbf{p}, i\Omega_n - i\Omega_m), \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$G_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{k}, i\Omega_n) = \frac{1}{i\Omega_n - \epsilon(\mathbf{k})} \quad (22)$$

— фурье-образ функции (19), в котором $\Omega_n = 2\pi T n$ — мацубаровские бозе-частоты, а $\epsilon(\mathbf{k})$ определено в (15) и

$$D_{\text{cor}}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \int_0^\beta d\tau \sum_{\mathbf{n}} e^{i\Omega_n \tau - i\mathbf{q}\mathbf{n}} D_{\text{cor}}(\mathbf{n}, \tau) \quad (23)$$

— фурье-образ функции (20).

Если выражение для $G_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{n}, \tau)$ может быть восстановлено по известному для него фурье-образу (22), то функция $D_{\text{cor}}(\mathbf{n}, \tau)$ известна лишь своими асимптотиками (например, типа (1)). Ее пространственно-временное поведение определяется структурой основного спинового состояния системы. В частности, для квазиклассической $2D$ ХУ-модели (10) вид коррелятора (20) задается функцией [35]

$$D_{\text{cor}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{a}{r}\right)^{T/2\pi J s^2} \exp\left(-\frac{r}{\xi_{\text{mag}}(T)}\right), \quad (24)$$

соответствующей статическим магнитным пространственным флуктуациям с корреляционной длиной $\xi_{\text{mag}}(T)$, определяемой выражением [36]

$$\xi_{\text{mag}}(T) = \begin{cases} \infty, & T < T_{BKT}; \\ a \exp(b/\sqrt{T - T_{BKT}}), & T \geq T_{BKT}, \end{cases} \quad (25)$$

где a , как и выше, отвечает параметру решетки; b — некоторая константа; $T_{BKT} \approx (\pi/2) J s^2$ — температура перехода Березинского—Костерлица—Таулесса, который для такой ХУ-модели связывается с диссоциацией вихревых спиновых возбуждений. При $T < T_{BKT}$ они связаны в пары так, что $\xi_{\text{mag}}(T < T_{BKT}) = \infty$, и корреляции убывают алгебраически. При повышении же температуры вихри распариваются, что приводит к экспоненциальному затуханию корреляций, причем температурная зависимость ξ_{mag} имеет очень характерный вид (25).

Поскольку $\alpha\beta$ -переход не только магнитный, но и структурный, по-видимому, было бы неоправданным считать, что температура T_{BKT} (даже в предположении о существовании подобного перехода в магнитной системе собственно β -кислорода) может иметь что-либо общее с $T_{\alpha\beta}$. Скорее всего, температура T_{BKT} ($< T_{\alpha\beta}$) носит условный характер, задавая для трехподрешеточной струк-

туры точку, в которой длина $\xi_{\text{mag}}(T_{BKT}) = \infty$. Непосредственный же физический смысл имеет, естественно, температура $T_{\alpha\beta}$, при которой $\xi_{\text{mag}}(T_{\alpha\beta})$, соответствуя или не соответствуя (25),

конечна, причем с дальнейшим ростом T эта длина уменьшается так, что $\xi_{\text{mag}}(T_{\beta\gamma}) < \xi_{\text{mag}}(T_{\alpha\beta})$.

Фурье-преобразование (22) для коррелятора (24) дает выражение

$$D_{\text{cor}}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \delta_{n0} \frac{2\pi}{T} a^{T/2\pi J s^2} \int_0^\infty dr r^{1-T/2\pi J s^2} J_0(qr) \exp\left(-\frac{r}{\xi_{\text{mag}}(T)}\right) =$$

$$= \delta_{n0} \frac{2\pi}{T} \frac{a^{2(1-\alpha)} \xi_{\text{mag}}^{2\alpha}(T)}{[1 + q^2 \xi_{\text{mag}}^2(T)]^\alpha} \Gamma(2\alpha) F\left(\alpha, -\alpha + \frac{1}{2}; 1; \frac{q^2 \xi_{\text{mag}}^2(T)}{1 + q^2 \xi_{\text{mag}}^2(T)}\right), \quad (26)$$

в котором $J_0(x)$ — функция Бесселя нулевого порядка; $\Gamma(x)$ — гамма-функция; $F(a, b; c; z)$ — гипергеометрическая функция и введен параметр

$$\alpha = 1 - \frac{T}{4\pi J s^2} \equiv 1 - \frac{1}{8} \frac{T}{T_{BKT}}. \quad (27)$$

Поскольку $F(a, b; c; z)$ в (26) является медленно меняющейся функцией переменной z , выберем для последней значение $z = 1$ (что соответствует $q \rightarrow \infty$). В этом случае

$$D_{\text{cor}}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \delta_{n0} \frac{D_0}{T} \left[\frac{\xi_{\text{mag}}^2(T)}{1 + q^2 \xi_{\text{mag}}^2(T)} \right]^\alpha,$$

$$D_0 \equiv \frac{4\pi \Gamma(\alpha)}{\Gamma(1-\alpha)} \left(\frac{2}{a}\right)^{2(\alpha-1)}. \quad (28)$$

Подчеркнем, что использование в гипергеометрической функции значения аргумента $z = 1$ обеспечивает физически важное соответствие: при $\xi_{\text{mag}}^{-1}(T) = 0$ выражение (28) является точным фурье-образом коррелятора (24).

Зная (28), можно попытаться записать более общую, чем (24), феноменологическую форму для коррелятора спиновых флуктуаций, исходя из его частотно-импульсного представления. В самом деле, пусть этот коррелятор имеет вид (ср. (28))

$$D_{\text{mag}}(\mathbf{q}, i\Omega_n) =$$

$$= \frac{D_0 c_{\text{mag}}^{2\alpha}}{T [c_{\text{mag}}^2 \mathbf{q}^2 + c_{\text{mag}}^2 \xi_{\text{mag}}^{-2}(T) + \Omega_n^2 + 2\Gamma_{\text{mag}} |\Omega_n|]^\alpha}, \quad (29)$$

в котором c_{mag} и Γ_{mag} — скорость и затухание магнонов (напомним, что ввиду непрерывного вырождения спектр β - O_2 в предположении о даль-

нем магнитном порядке в нем имеет голдстоуновскую спиновую моду [37]). Тогда, делая обратное фурье-преобразование по частотам, нетрудно получить выражение для запаздывающей функции Грина, соответствующей (29):

$$D_{\text{cor}}^R(\mathbf{q}, t \rightarrow \infty) \sim$$

$$\sim \begin{cases} t^{\alpha-1} e^{-\Gamma_{\text{mag}} t}, & c_{\text{mag}}^2 q^2 > \Gamma_{\text{mag}}^2 - c_{\text{mag}}^2 \xi_{\text{mag}}^{-2}(T) \\ t^{\alpha-1} e^{-\tilde{\Gamma}_{\text{mag}} t}, & c_{\text{mag}}^2 q^2 < \Gamma_{\text{mag}}^2 - c_{\text{mag}}^2 \xi_{\text{mag}}^{-2}(T), \end{cases} \quad (30)$$

где

$$\tilde{\Gamma}_{\text{mag}} \equiv \Gamma_{\text{mag}} - \sqrt{\Gamma_{\text{mag}}^2 - c_{\text{mag}}^2 [q^2 + \xi_{\text{mag}}^{-2}(T)]} (> 0).$$

Заметим, что эта функция, учитывающая временную динамику спиновых корреляций, согласуется с предлагаемым в [38] коррелятором

$$D_{\text{cor}}^R(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{a}{r}\right)^{T/2\pi J s^2} \exp\left(-\Gamma_{\text{mag}} t - \frac{r}{\xi_{\text{mag}}(T)}\right). \quad (31)$$

Выражения (30) и (31), однако, физически не тождественны; в частности, первое из них свидетельствует, что скорость распада магнитных корреляций зависит от \mathbf{q} . При этом она минимальна при $q = 0$ и достигает своего максимального значения Γ_{mag} , когда $c_{\text{mag}}^2 q^2 > \Gamma_{\text{mag}}^2 - c_{\text{mag}}^2 \xi_{\text{mag}}^{-2}(T)$. Такая зависимость означает, что на больших расстояниях спиновые корреляции не «ощущают» вихревых возбуждений, и в этом смысле форма (29) является феноменологически наиболее общей независимо от конкретной структуры основного состояния неупорядоченной магнитной подсистемы (в этой связи можно заметить, что для 2D XY-модели $\Gamma_{\text{mag}}(T \rightarrow T_{BKT}^+) = 0$ [38]). Отметим также, что наибольший вклад в сумму по частоте

там в (21) вносит слагаемое с $n = t$, которое прямо соответствует учету статического коррелятора (28).

4. Расчет спектральной плотности для экситонов

Как известно, спектр экситонного поглощения прямо определяется спектральной функцией $A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega)$ экситонов, которая пропорциональна мнимой части гринвской функции [33]

$$A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega + i0), \quad (32)$$

при этом

$$G_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, i\Omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega)}{i\Omega_n - \omega}, \quad (33)$$

$$G_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{p}, i\Omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{A_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{p}, \omega)}{i\Omega_n - \omega}.$$

По аналогии можно определить соответствующую спектральную функцию

$$A_{\text{cor}}(\mathbf{q}, \Omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} D_{\text{cor}}(\mathbf{q}, \Omega + i0), \quad (34)$$

причем

$$D_{\text{cor}}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{A_{\text{cor}}(\mathbf{q}, \Omega)}{i\Omega_n - \Omega}. \quad (35)$$

Легко показать, что без учета корреляционного упорядочения

$$A_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\omega - \varepsilon(\mathbf{k})) \quad (36)$$

и, в частности, при $\Gamma_{\text{mag}} = 0$ (динамический случай в отсутствие затухания)

$$A_{\text{cor}}(\mathbf{q}, \Omega) = -\frac{D_0 c_{\text{mag}}^{2\alpha}}{\pi T} \sin(\pi\alpha) \times$$

$$\times \left[\Omega^2 - c_{\text{mag}}^2 q^2 - c_{\text{mag}}^2 \xi_{\text{mag}}^{-2}(T) \right]^{-\alpha} \times$$

$$\times \theta \left[\Omega^2 - c_{\text{mag}}^2 q^2 - c_{\text{mag}}^2 \xi_{\text{mag}}^{-2}(T) \right] \text{sgn} \Omega, \quad (37)$$

где $\theta(x)$ — ступенчатая функция.

Подставляя представления (33) и (35) для «парциальных» спектральных функций в (21) и

суммируя по частотам, находим, что полная спектральная плотность (32) выражается интегралом

$$A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \left[\frac{1}{1 - e^{\Omega/T}} - \frac{1}{1 - e^{(\Omega-\omega)/T}} \right] \times$$

$$\times \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} A_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{p}, \Omega) A_{\text{cor}}(\mathbf{Q} - \mathbf{p}, \omega - \Omega). \quad (38)$$

Заметим, что в приведенном виде формула (38) учитывает как статические спиновые корреляции, для описания которых достаточно коррелятора (28), так и динамические, содержащиеся только в его более общей форме (29). Ниже мы отдельно рассмотрим оба — статический и динамический — случая, поскольку каждый из них представляет определенный интерес. Это связано, например, с тем, что первый из них допускает полное аналитическое изучение, в то время как второй, будучи ближе к реальной ситуации, требует использования и численного интегрирования.

4.1. Статические корреляции

Выше говорилось, что динамический коррелятор (29) переходит в статический (28), если в (29) ограничиться слагаемым, соответствующим $n = 0$, или в сумме (21) для гринвской функции — $n = t$. Формально этот же результат может быть достигнут, если в (38) после сдвига переменной интегрирования $\Omega \rightarrow \Omega + \omega$ сделать замену $\Omega \rightarrow c_{\text{mag}} \Omega$ и перейти к пределу $c_{\text{mag}} \rightarrow 0$ [39]. Тогда выражение (38) приводится к виду

$$A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} D_0 \sin \pi\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{\Omega} \text{sgn} \Omega \times$$

$$\times \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} \delta(\omega - \varepsilon(\mathbf{p})) \frac{\theta[\Omega^2 - (\mathbf{Q} - \mathbf{p})^2 - \xi_{\text{mag}}^{-2}(T)]}{[\Omega^2 - (\mathbf{Q} - \mathbf{p})^2 - \xi_{\text{mag}}^{-2}(T)]^\alpha}, \quad (39)$$

где использованы выражения (36) и (37). После выполнения интегрирования по частоте приходим к выражению

$$A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) =$$

$$= D_0 \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} \delta(\omega - \varepsilon(\mathbf{p})) \frac{1}{[(\mathbf{Q} - \mathbf{p})^2 + \xi_{\text{mag}}^{-2}(T)]^\alpha}, \quad (40)$$

которое интегрированием по углу и переменной q^2 (последнее «снимает» δ -функцию), а также вследствие тождества

$$F\left(\alpha, 1-\alpha; 1; \frac{1-z}{2}\right) = F\left(\frac{\alpha}{2}, \frac{1-\alpha}{2}; 1; 1-z^2\right) \quad (41)$$

может быть получено в явном виде:

$$A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\Gamma(\alpha)}{\Gamma(1-\alpha)} \left(\frac{2}{m^* a^2}\right)^{\alpha-1} \frac{1}{D^{\alpha/2}} \times \\ \times F\left(\frac{\alpha}{2}, \frac{1-\alpha}{2}; 1; -\frac{4\mathbf{Q}^2(\omega - \Delta\varepsilon)/2m^*}{D}\right) \theta(\omega - \Delta\varepsilon), \quad (42)$$

где

$$D \equiv \left(\Delta\varepsilon + \frac{\mathbf{Q}^2}{2m^*} - \omega + \frac{1}{2m^* \xi_{\text{mag}}^2(T)}\right)^2 + \frac{2(\omega - \Delta\varepsilon)}{m^* \xi_{\text{mag}}^2(T)}, \quad (43)$$

и мы использовали обозначения (15).

Спектральная плотность вида (42) соответствует функции Грина неполюсного вида [40]; в частности, при $T < T_{\text{BKT}}$, когда $\xi_{\text{mag}}^{-1}(T) = 0$ и магнитный порядок соответствует алгебраическому,

$$G_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) \sim \frac{1}{(\omega - \Delta\varepsilon - \mathbf{Q}^2/2m^*)^{2\alpha-1}}. \quad (44)$$

Из (44) видно, что такое поведение (см. (27)) целиком определяется параметром $\alpha \neq 1$. При $T = 0$, когда $\alpha = 1$, восстанавливается стандартное (полюсное) поведение гриновской функции, которое отвечает присутствию в системе дальнего порядка и δ -образной (см. (36)) спектральной плотности $A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) = A_{\text{ex}}^{(0)}(\mathbf{Q}, \omega)^*$.

Интересно отметить, что неполюсной характер функции Грина электронов в теории сверхпроводимости означает их нефермижидкостное поведение. Для экситонов оно проявляется, как будет видно ниже, в сильном размытии спектральной линии. Возможно также, что неполюсной вид (44) мог бы сказаться на коллективном поведении газа экситонов большой плотности, что, однако, выходит за рамки настоящей работы. Тем не менее упомянутый эффект уширения вследствие $\alpha \neq 1$ не способен сам по себе привести к наблюдаемой

потере структуры оптических полос при $\alpha\beta$ -переходе, и для ее достижения необходимо привлекать корреляционную магнитную длину конечной величины.

Уместно обратить внимание и на то, что θ -функция в (42) обеспечивает отсутствие спектрального веса экситонных состояний для области частот $\omega < \Delta\varepsilon$; при этом $A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega)$ в точке $\omega = \Delta\varepsilon$ претерпевает скачок, который устраняется в более реалистическом динамическом случае.

4.2. Динамические корреляции

Как отмечалось выше, выражение (14) описывает и динамические корреляции, если только после сдвига $\Omega \rightarrow \Omega + \omega$ и $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{Q}$ не перейти к пределу $c_{\text{mag}} \rightarrow 0$ и использовать спектральную функцию (35), соответствующую наиболее общей форме (29) спинового коррелятора. В результате имеем

$$A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{D_0 c_{\text{mag}}^{2\alpha}}{\pi T} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \left[\frac{1}{1 - e^{\Omega/T}} - \frac{1}{1 - e^{(\Omega+\omega)/T}} \right] \times \\ \times \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} \delta\left(\frac{(\mathbf{Q} + \mathbf{p})^2}{2m^*} + \Delta\varepsilon - \omega - \Omega\right) \times \\ \times \text{Im} \frac{1}{[c_{\text{mag}}^2 p^2 + c_{\text{mag}}^2 \xi_{\text{mag}}^{-2}(T) - \Omega^2 + 2i\Gamma_{\text{mag}} \Omega]^\alpha}. \quad (45)$$

Выражение (45) также может быть упрощено, если, как и выше, «снять» δ -функцию (интегрирование по углам) и проинтегрировать по «энергетической» переменной $p^2/2m^*$. Тем самым приходим к окончательному результату

$$A_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{2\pi T} \frac{\Gamma(\alpha)}{\Gamma(1-\alpha)} \left(\frac{2}{m^* a^2}\right)^{\alpha-1} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \left[\frac{1}{1 - e^{\Omega/T}} - \frac{1}{1 - e^{(\Omega+\omega)/T}} \right] \times \\ \times I(\mathbf{Q}, \omega, \Omega) \theta(\Omega + \omega - \Delta\varepsilon), \quad (46)$$

где использованы следующие обозначения:

* Заметим, что при $T \rightarrow 0$ выражение (42) не переходит в δ -функцию, поскольку последняя является обобщенной функцией, и ее получение требует аккуратного использования исходных выражений (21) и (38).

$$I(\mathbf{Q}, \omega, \Omega) = \text{Im} \left[(\omega_- - a_I - ib_I)^{-\alpha} F \left(\frac{1}{2}, \alpha; 1; \frac{\omega_+ - \omega_-}{a_I + ib_I - \omega_-} \right) \right],$$

$$\omega_{\pm} \equiv \left[\left(\frac{\mathbf{Q}^2}{2m^*} \right)^{1/2} \pm \sqrt{\omega + \Omega + \Delta\varepsilon} \right]; \quad (47)$$

$$a_I \equiv \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\Omega^2}{c_{\text{mag}}^2} - \frac{1}{\xi_{\text{mag}}^2(T)} \right); \quad b_I \equiv \frac{\Gamma_{\text{mag}} \Omega}{m^* c_{\text{mag}}^2}.$$

5. Анализ результатов и заключение

Как уже говорилось, спектр поглощения свободными экситонами имеет δ -образный вид, который при учете их взаимодействия с низкочастотными возбуждениями (фононами, магнонами) бозе-типа приобретает характерную структуру. При достаточно низких температурах она состоит из основной линии и сопровождающих ее линий тонкой структуры, соответствующих одновременному возбуждению экситона и одного, двух и т.д. бозе-возбуждений. Именно такой вид имеет спектр оптического поглощения α -фазы в пределах всего температурного диапазона ее существования (см., например, [1], рис. 17.4–17.6, 18.5–18.7).

Переход в β -фазу из α -фазы размывает эти линии настолько, что они теряют какую бы то ни было видимую структуру, превращаясь в широкие асимметричные полосы с относительно резким длинноволновым крылом и протяженным коротковолновым (см. [1], рис. 17.6).

Подобный качественный вид обнаруживает уже спектр, описываемый выражением (42) (заметим, что при $\mathbf{Q} = 0$ оно существенно упрощается,

поскольку гипергеометрическая функция обращается в 1) и приведенный на рис. 1. Действительно, даже алгебраического порядка достаточно, чтобы коротковолновое крыло экситонной линии достигало 2–3 ширин экситонной зоны. При этом, однако, резко выраженная особенность в спектре, напоминающая уширенную асимметричную линию, сохраняется. Она полностью исчезает в случае конечных $\xi_{\text{mag}}(T)$, когда спектр приобретает вид, показанный на рис. 1 (линии 2 и 3), где даже проявление какой-либо структуры отсутствует, но длинноволновый край поглощения остается резким. Приблизительно такой вид имеет также ИК спектр кристалла с тяжелыми примесями [41].

Этот край размывается при учете временного затухания спиновых корреляций. При этом (см. рис. 2) форма численно рассчитанной по формуле (46) полосы практически совпадает с наблюдаемыми формами одно- и двухэкситонных полос поглощения β - O_2 , где все они имеют сходное строение [1] — относительно резкое красное крыло и достаточно длинный фиолетовый хвост. Таким образом, динамические спиновые флуктуации в среде с корреляционным упорядочением действительно обеспечивают вид экситонного спектра поглощения, наблюдаемого в β -фазе кислорода, и могут быть признаны ответственными за радикальное изменение спектра поглощения, происходящее в этом кристалле при $\alpha\beta$ -переходе.

Полученные результаты, касающиеся способа учета отсутствия дальнего спинового порядка и его влияния на спектр квазичастиц, имеют, возможно, более общее значение. В самом деле, можно привести примеры, когда корреляционное упорядочение может оказаться существенным. Один из них касается недавно обнаруженного

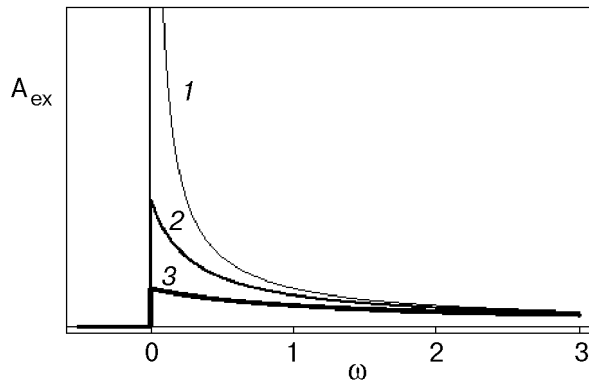


Рис. 1. Трансформация экситонного спектра $A_{\text{ex}}(\mathbf{Q} = 0, \omega - \Delta\varepsilon)$ при учете лишь статических магнитных флуктуаций для различных ξ_{mag} : ∞ (1); $2a$ (2) и a (3); (a — постоянная магнитной решетки, частота ω задана в единицах ширины экситонной зоны, $W = 1/2m^*a^2$ и отсчитывается от ее дна). Значение параметра α принимается постоянным и равным $\alpha(T_{\text{BKT}}) = 7/8$.

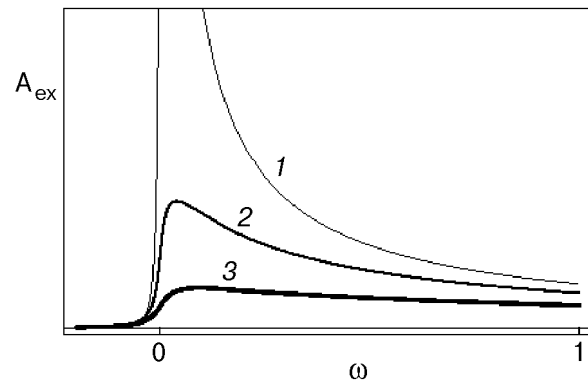


Рис. 2. Трансформация экситонного спектра $A_{\text{ex}}(\mathbf{Q} = 0, \omega - \Delta\varepsilon)$ при учете динамических магнитных флуктуаций: 1 — $\xi_{\text{mag}} = 10a$, $\gamma = 0,01W$; 2 — $\xi_{\text{mag}} = 2a$, $\gamma = 0,05W$; 3 — $\xi_{\text{mag}} = a$, $\gamma = 0,1W$. Обезразмеривание по ω и значение α , как и на рис. 1.

явления, при котором подобное поведение — полное исчезновение структуры — обнаруживает оптический спектр α -O₂ под действием внешнего давления [42]. Не претендуя на окончательный вывод, выскажем следующее предположение. Если давление даже слабо неоднородно, а температура конечна, его действие будет сводиться не только к неоднородному уширению спектральных линий, но и, в определенной мере, «создавать» среду, которую следует описывать соответствующей корреляционной длиной. Ее влияние в соответствии с изложенным выше должно видоизменять спектр.

Более убедительный пример относится к драматическому изменению амплитуды μ SR сигнала от электронов, введенных в ориентационно-упорядоченную α -фазу твердого N₂ по сравнению с тем же сигналом от электронов, введенных в ориентационно-разупорядоченный криокристалл N₂—Ar [42]. Очевидно, что характер (спиновый либо ориентационный) подсистемы, от которой зависят кинетические характеристики квазичастицы, не имеет принципиального значения, и функция типа (24) (или (31)) может описывать корреляции ориентаций. При этом андерсоновская локализация и тем более автолокализация с образованием полярона, предполагаемые в [43], не кажутся необходимыми условиями наблюдаемого изменения μ SR сигнала и соответствующего изменения кинетических свойств электрона.

Наконец, тем же способом можно рассчитать функцию Грина магнов (их спектральную плотность) для таких систем, где в силу тех или иных причин подавляется дальнейшее упорядочение. И если сам порядок (корреляционный либо другой природы) может быть описан функциями типа (24) или (31), то в соответствующей ему среде вряд ли можно говорить о квазичастицах — магнонах, экситонах, электронах — в обычном смысле этого слова. Они (квазичастицы) будут отсутствовать, коль скоро параметр (27) отличен от единицы, а квазичастичные свойства будут постепенно восстанавливаться по мере уменьшения температуры, когда $\alpha \rightarrow 1$. Интересно, что именно такое восстановление наблюдается в сверхпроводящих медных оксидах, где квазичастичные ферми-возбуждения начинают наблюдаться только при температурах, существенно меньших критической; в окрестности и выше последней их зафиксировать не удается.

При этом необходимо иметь в виду, что корреляционное упорядочение в высокотемпературных сверхпроводниках относится, с одной стороны, к сверхпроводящему 2D конденсату [40], а с дру-

гой, — к магнитной подсистеме (спинам ионов Cu²⁺), которая в металлической фазе дальним порядком не обладает. Обобщение развитого выше подхода на упомянутые случаи магнитных сверхпроводящих систем с корреляционными длинами различной природы и, соответственно, упорядочениями, которые подчиняются условиям типа (1), будет сделано отдельно.

Мы признательны В. П. Гусынину за многочисленные консультации по методу, использованному в работе, и М. А. Иванову за обсуждение. В. М. Л. благодарит проф. Г.-Й. Йодля (Н.-J. Jodl) и В. Г. Сторчака за интерес к работе и стимулирующую поддержку. Хотели бы также поблагодарить рецензента работы за весьма конструктивные замечания, учет которых способствовал улучшению изложения полученных результатов. Работа частично поддержана Швейцарским национальным научным фондом (SCOPES-project 7UKPJ062150.00/1)

1. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
2. И. Н. Крупский, А. И. Прохвятилов, Ю. А. Фрейман, А. И. Эренбург, *ФНТ* **5**, 271 (1979).
3. А. С. Барыльник, А. И. Прохвятилов, *ФНТ* **20**, 912 (1994).
4. Р. А. Алиханов, *Письма в ЖЭТФ* **5**, 430 (1967).
5. В. В. Еременко, Ю. Г. Литвиненко, *ЖТФ* **52**, 539 (1967).
6. А. Ф. Прихотько, О. С. Пахомова, *УФЖ* **13**, 19 (1968).
7. J. E. Cahill and G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.* **51**, 97 (1969).
8. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, П. Г. Стрелков, *ДАН СССР* **99**, 699 (1954).
9. G. C. Defotis, *Phys. Rev.* **B23**, 4714 (1981).
10. M. F. Collins, *Proc. Phys. Soc. (London)* **89**, 415 (1966).
11. P. W. Stephens, R. J. Birgeneau, C. F. Majkrzak, and G. Shirane, *Phys. Rev.* **B28**, 452 (1983).
12. R. J. Meier and R. B. Helmholtz, *Phys. Rev.* **B29**, 1387 (1984).
13. В. М. Локтев, *ФНТ* **5**, 295 (1979).
14. В. А. Слюсарев, Ю. А. Фрейман, Р. П. Янкевич, *ФНТ* **7**, 536 (1981).
15. В. Kuchta, *Phys. Lett.* **A103**, 202 (1984).
16. R. J. Meier, *Phys. Lett.* **A107**, 275 (1985); *ibid.* **112**, 341 (1985).
17. E. Rastelli and A. Tassi, *J. Phys.* **C19**, L423 (1986).
18. M. A. Jansen, *Phys. Rev.* **B33**, 6352 (1986).
19. И. М. Витебский, В. М. Локтев, В. Л. Соболев, А. А. Чабанов, *ФНТ* **18**, 1044 (1992); *там же* **19**, 151 (1993).
20. И. М. Витебский, Н. М. Лавриненко, *ФНТ* **19**, 535 (1993).
21. Р. С. Гехт, *УФН* **159**, 261 (1989).
22. А. Ф. Прихотько, М. Руэман, А. С. Федоритенко, *ЖЭТФ* **5**, 712 (1935).
23. А. Ф. Прихотько, *ЖЭТФ* **7**, 929 (1937).
24. А. Ф. Прихотько, Т. П. Птуха, Л. И. Шанский, *УФЖ* **12**, 1166 (1967); *Оптика и спектроск.* **22**, 373 (1967).
25. V. V. Eremenko, Yu. G. Litvinenko, and T. I. Garber, *Phys. Status Solidi* **30**, 49 (1968).
26. Ю. Г. Литвиненко, В. В. Еременко, Т. И. Гарбер, *УФЖ* **14**, 326 (1969).

27. М. А. Кривоглаз, Г. Ф. Левенсон, *ФТТ* **9**, 457 (1967).
28. Yu. B. Gaididei and V. M. Loktev, *Solid State Commun.* **27**, 37 (1978).
29. Ю. Б. Гайдидей, В. М. Локтев, *ФНТ* **7**, 1305 (1981).
30. В. В. Еременко, *Введение в оптическую спектроскопию магнетиков*, Наукова думка, Киев (1975).
31. Э. Г. Петров, *Теория магнитных экситонов*, Наукова думка, Киев (1976).
32. Ю. Б. Гайдидей, В. М. Локтев, А. Ф. Прихотько, *ФНТ* **3**, 549 (1977).
33. А. С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Наука, Москва (1968).
34. В. М. Локтев, В. С. Островский, *ФНТ* **20**, 983 (1994).
35. P. Minnhagen, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1001 (1987).
36. J. M. Kosterlitz, *J. Phys.* **C7**, 1046 (1974).
37. В. М. Локтев, *УФЖ* **24**, 1409 (1979).
38. D. L. Huber, *Phys. Lett.* **A68**, 125 (1978).
39. V. P. Gusynin, V. M. Loktev, R. M. Quick, and S. G. Sharapov, submitted to *Europhys. Lett.*
40. V. P. Gusynin, V. M. Loktev, and S. G. Sharapov, *ЖЭТФ* **117**, 1143 (2000).
41. М. Н. Ботвинко, М. А. Иванов, *ФТТ* **22**, 2374 (1980).
42. H.-J. Jodl, in: *Abstracts of Third International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals* (Szklarska Poreba, Poland, July 28–August 4, (2000)), p. 30.
43. V. G. Storchak, D. G. Eschenko, J. H. Brewer, G. D. Morris, S. P. Cottrell, and S. F. J. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 166 (2000).

On the structureless shape of the optical absorption bands in β -oxygen cryocrystal

V. M. Loktev and S. G. Sharapov

An attempt is made to calculate the absorption spectrum of the solid oxygen β -phase with taking into account the absence of the long-range magnetic order in the phase. It is shown that the correlation character of the spin ordering in β -O₂ results in an essential change of the spectral function describing the cryocrystal electronic spectrum and, as a consequence, a loss in the fine structure of the corresponding optical bands which become wide and structureless.