

# Гигантский естественный круговой дихроизм вибронных переходов в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$

А. В. Малаховский<sup>+1)</sup>, А. Л. Сухачев<sup>+</sup>, В. В. Соколов\*, И. А. Гудим<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

\*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 10 августа 2015 г.

Обнаружена гигантская естественная оптическая активность (ЕОА) колебательных повторений  $f-f$ -перехода  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$  в  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ , которая на два порядка превосходит ЕОА электронных переходов. Такая ЕОА соответствует почти полной круговой поляризации переходов. Это явление объясняется локальными искажениями кристалла в возбужденном электронном состоянии, которые приводят к перемешиванию электронных и колебательных волновых функций и, как следствие, к делокализации вибронной функции и к увеличению пространственной дисперсии, вызывающей ЕОА.

DOI: 10.7868/S0370274X15200023

**Введение.** Естественный круговой дихроизм (ЕКД) давно и широко используется для исследования органических соединений. Однако работ, посвященных исследованию ЕКД в ионных кристаллах, в частности в  $4f$ -соединениях, не очень много. В качестве примера можно привести работы [1–5] в оптической и работу [6] в гигагерцовой области спектра. Тем не менее постоянный интерес к этому эффекту наряду с магнитным круговым дихроизмом (МКД) сохраняется, так как он дает дополнительную информацию о состояниях атома в кристалле.

Кристалл  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  имеет пространственную симметрию  $R32$ , при которой ионы  $\text{Ho}^{3+}$  расположены в центре тригональной призмы из ионов кислорода с симметрией  $D_3$ . Эта точечная группа не имеет центра инверсии, что обеспечивает снятие запрета по четности на  $f-f$ -переходы и дает возможность существования ЕКД. Параметры Джадда–Офельта и другие спектроскопические характеристики  $f-f$ -переходов в кристалле были определены в работе [7]. Кристалл  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  представляет особый интерес в связи с тем, что в нем обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект [8, 9].

**Результаты и обсуждение.** Кристаллы  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  выращены из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута и молибдата лития по методике, описанной в работе [10]. Измерены поляризованные спектры поглощения, МКД- и ЕКД-переходов  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_5$ ,  ${}^5F_5$ ,  ${}^5(S_2 + F_4)$ ,  ${}^5F_3$ ,  ${}^5F_2$ ,

${}^3K_8$ ,  ${}^5(G_6 + F_1)$ ,  ${}^5G_5$  в области энергий 11000, 15300, 18500, 20500, 21000, 21300, 22000, 23800  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Идентификация переходов осуществлена на базе работы [11]. Такие же измерения были проделаны в кристалле  $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ . Ниже приводятся данные только для перехода  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$  ( $G$ -полоса), так как лишь в этом переходе обнаружен обсуждаемый эффект. Магнитный круговой и естественный круговой дихроизм измерялись с использованием модуляции поляризации света с помощью пьезомодулятора [12]. Первый из них определялся как полуразность круговых дихроизмов в магнитных полях противоположного направления, а второй – как полусумма этих значений. Круговой дихроизм измерялся при распространении света вдоль оси  $C_3$ .

На рис. 1 представлены поляризованные спектры поглощения, спектры ЕКД и МКД алюмобората гольмия и в 10 раз увеличенный спектр ЕКД ферробората гольмия в области перехода  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$ . Участок спектров в области слабого поглощения показан на рис. 2. Спектры поглощения на этом участке были измерены отдельно с большим временем накопления сигнала для уменьшения шума. (Заметим, что спектры поглощения и ЕКД кристалла  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  представлены на рис. 2 в одинаковом масштабе.) Можно предположить, что линии V1–V6 в  $\sigma$ -спектре поглощения и линии V7–V9 в  $\pi$ -спектре поглощения являются повторениями электронной линии  $G1$  (рис. 1) колебаниями с частотами 75, 95, 110, 120, 135, 154, 82, 90, 116  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Между этими частотами и спектрами комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного (ИК)

<sup>1)</sup>e-mail: malakha@iph.krasn.ru

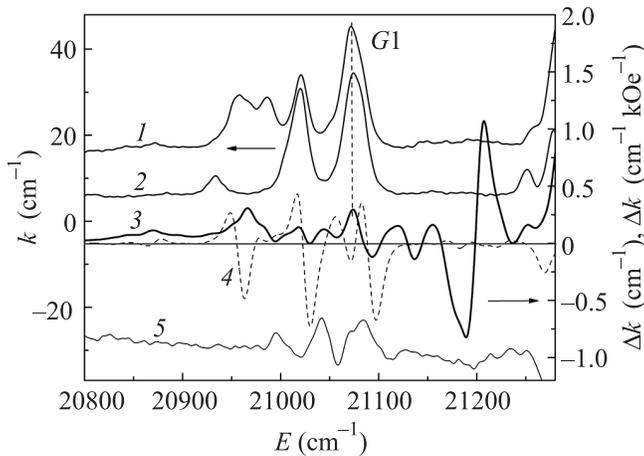


Рис. 1.  $\sigma$ -спектр поглощения  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (1);  $\pi$ -спектр поглощения  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (2); спектр ЕКД  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (3); спектр МКД  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (4); увеличенный в 10 раз спектр ЕКД в  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (5). Все спектры получены при температуре 90 К

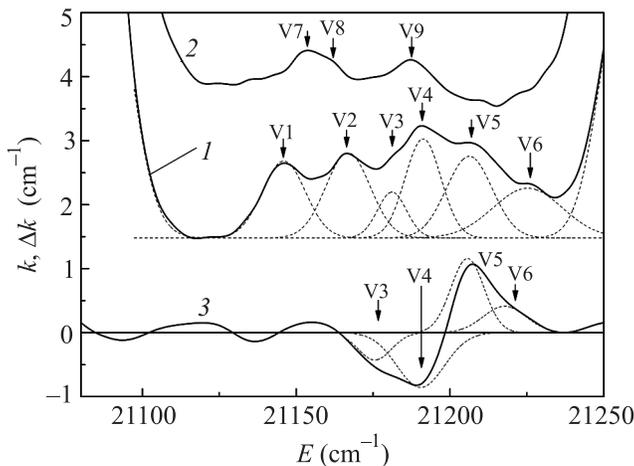


Рис. 2.  $\sigma$ -спектр поглощения  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (1);  $\pi$ -спектр поглощения  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (2); спектр ЕКД  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (3). Все спектры получены при температуре 90 К

поглощения кристалла  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [13] нет четкого соответствия. Дело в том, что ИК- и КР-спектры относятся к основному состоянию трансляционно инвариантного кристалла, а колебания, проявляющиеся в спектрах  $f-f$ -поглощения, есть локальные колебания в окрестности оптически возбужденного атома. Такой атом, по сути, является примесным.

Естественная оптическая активность (ЕОА) перехода определяется соотношениями

$$A = \frac{R_{if}}{D_{if}} \approx \frac{\langle \Delta k \rangle_0}{\langle k \rangle_0}. \quad (1)$$

Здесь  $k$  – коэффициент поглощения,  $\Delta k$  – ЕКД,  $D_{if} = |\langle i | \mathbf{d} | f \rangle|^2$  и согласно [14]

$$R_{if} = \text{Im}[\langle i | \mathbf{d} | f \rangle \langle f | \mathbf{m} | i \rangle], \quad (2)$$

где  $\mathbf{d}$  и  $\mathbf{m}$  – электрический и магнитный дипольные моменты соответственно. В силе перехода  $D_{if}$  учтен только электрический дипольный момент, так как переход является электродипольным ( $\alpha$ - и  $\sigma$ -поляризованные спектры совпадают). С помощью спектров рис. 2 и формулы (1) находим, что величина ЕОА ( $A$ ) переходов V3, V4 и V5 приблизительно равна 0,7, т.е. переходы почти полностью поляризованы по кругу. Это возможно, прежде всего, если кристалл в основном состоит из двойников одного типа. Большую величину ЕОА вибронной линии поглощения мы ранее наблюдали в кристалле  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [15]. Сравнение абсолютных значений ЕОА переходов в различных кристаллах некорректно, так как неизвестно соотношение противоположных двойников с противоположным знаком ЕОА. Правильнее сравнивать отношение ЕОА вибронных и электронных линий поглощений. В  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  это отношение приблизительно равно 70, а в  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  оно в два раза меньше.

Формула (2) не содержит возможности полной поляризации переходов, так как для этого должны быть равны матричные элементы электрического и магнитного дипольных моментов. С феноменологической точки зрения ЕОА электронных переходов в веществе возможна только при учете пространственной дисперсии:  $A \sim s/\lambda$ , где  $s$  – размер объекта, поглощающего свет,  $\lambda$  – длина волны света. Кроме того, ЕОА существует только в нецентросимметричных кристаллах, т.е. она должна быть пропорциональна отклонению активного кластера от центросимметричной геометрии:  $A \sim \delta$ , где  $\delta$  – параметр, характеризующий это отклонение. В результате

$$A \sim s\delta/\lambda. \quad (3)$$

Таким образом, большая величина ЕОА вибронного перехода может быть обусловлена большой делокализацией электронно-колебательной волновой функции. Такое предположение означает отклонение при описании электронно-колебательного взаимодействия от адиабатического приближения. Действительно, в адиабатическом приближении электронно-колебательная волновая функция – это просто произведение электронной и колебательной волновых функций. При нарушении адиабатического приближения электронные и колебательные функции перемешиваются, образуя единые делокализованные вибронные функции.

Спектр МКД (рис. 1) показывает, что магнито-оптическая активность (МОА) вибронных переходов невысока. Действительно, МОА переходов не зависит ни от делокализации волновых функций, ни от отклонения кластера от centrosymmetrichnosti. От этих параметров зависит только интенсивность  $f$ - $f$ -переходов и, соответственно, величина МКД. На рис. 1 показан также в 10 раз увеличенный спектр ЕКД в кристалле  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Малая абсолютная величина ЕКД обусловлена, по-видимому, близкими количествами противоположных двойников. Для нас важно, что мала величина ЕОА вибронных переходов. Таким образом, гигантская, близкая к предельно возможной ЕОА вибронных переходов обнаружена только в одном из исследованных  $f$ - $f$ -переходов и только в  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Это означает, что данное явление обусловлено локальными искажениями кристалла в конкретном возбужденном электронном состоянии и чувствительно к деталям кристаллической структуры (локальная симметрия гольмия в  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ниже, чем в  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ).

Работа поддержана грантом НШ-2886.2014.2.

1. L. Alyabyeva, V. Burkov, O. Lysenko, and B. Mill, *Opt. Mat.* **34**, 803 (2012).
2. V. I. Burkov, O. A. Lysenko, and B. V. Mill, *Cryst. Rep.* **55**, 983 (2010).
3. V. I. Burkov, A. V. Egorysheva, A. Y. Vasil'ev, Y. F. Kargin, and V. M. Skorikov, *Inorg. Mat.* **38**, 1035 (2002).
4. L. Fluyt, I. Couwenberg, H. Lambaerts, K. Binnemans, and C. Görller-Walrand, *J. Chem. Phys.* **105**, 6117 (1996).
5. K. A. Schoene, J. R. Quagliano, and F. S. Richardson, *Inorg. Chem.* **30**, 3803 (1991).
6. A. M. Kuzmenko, A. Shuvaev, V. Dziom, A. Pimenov, M. Schiebl, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, L. N. Bezmaternykh, and A. Pimenov, *Phys. Rev. B* **89**, 174407 (2014).
7. D. A. Ikonnikov, A. V. Malakhovskii, A. L. Sukhachev, V. L. Temerov, A. S. Krylov, A. F. Bovina, and A. S. Aleksandrovsky, *Opt. Mat.* **37**, 257 (2014).
8. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **83**, 180417(R) (2011).
9. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, and C. W. Chu, *J. Phys. Conf. Ser.* **400**, 032046 (2012).
10. А. В. Малаховский, А. Э. Соколов, А. Л. Сухачев, В. Л. Темеров, Н. А. Столбовая, И. С. Эдельман, *ФТТ* **49**, 32 (2007).
11. A. A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*, CRC Press, N.Y., London, Tokyo (1996).
12. A. V. Malakhovskii, S. L. Gnatchenko, I. S. Kachur, V. G. Piryatinskaya, A. L. Sukhachev, and I. A. Gudim, *J. Alloys Compd.* **542**, 157 (2012).
13. К. Н. Болдырев, Б. Н. Маврин, М. Н. Попова, Л. Н. Безматерных, *Оптика и спектроскопия* **111**, 452 (2011).
14. W. Moffit and A. Moscovitz, *J. Chem. Phys.* **30**, 648 (1959).
15. A. V. Malakhovskii, A. L. Sukhachev, V. V. Sokolov, T. V. Kutsak, V. S. Bondarev, and I. A. Gudim, *J. Magn. Magn. Mater.* **384**, 255 (2015).