

БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В АЛЬФА-КИСЛОРОДЕ

Ю. Б. Гайдидей, В. М. Локтев, А. Ф. Приходько,
Л. И. Шанский

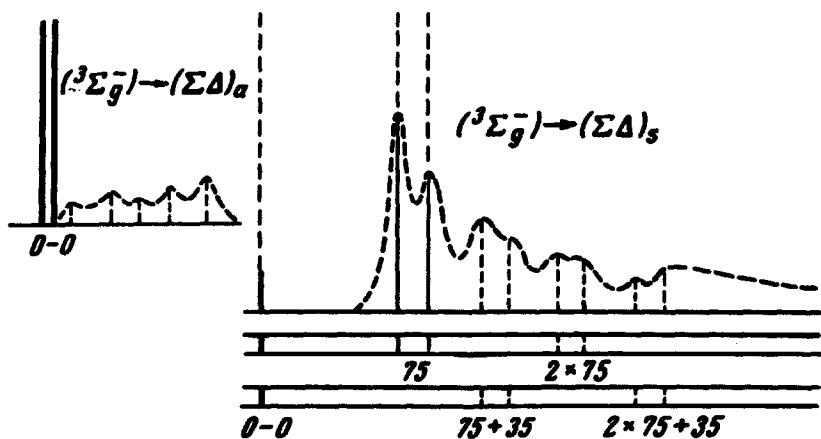
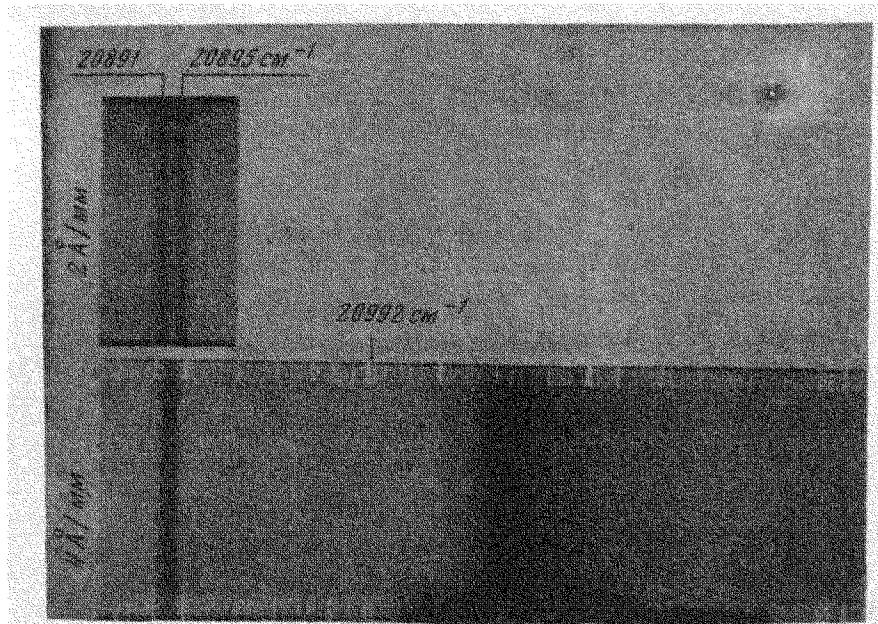
Показано, что наблюдаемое при 1,3°К тонкое расщепление линий поглощения альфа-кислорода обусловлено экситонной природой его бимолекулярных состояний.

В спектре антиферромагнитной альфа-модификации кислорода отчетливо наблюдается поглощение, обязанное одновременному возбуждению двух молекул, находящихся в разных магнитных подрешетках, из основного ($^3\Sigma_g^-$) в ($^1\Delta_g$)- и ($^1\Sigma_g^+$)-состояния нормальной электронной конфигурации O_2 . Исследование спектра при 4°К [1] позволило обнаружить и объяснить ряд особенностей его структуры взаимодействием возбужденных молекул между собой. В частности, взаимодействие возбужденных молекул друг с другом приводит к образованию связанных бимолекулярных состояний ($\Delta\Delta$), ($\Delta\Sigma$), ($\Sigma\Sigma$) [2], причем дважды вырожденное относительно перестановки возбуждений ($\Delta\Sigma$)-состояние расщепляется на симметричное ($\Delta\Sigma_s$) и антисимметричное ($\Delta\Sigma_a$)-состояния. Электронному переходу в ($\Delta\Sigma$) и связанным с ним вибронным состояниям отвечает серия дублетов с величинами расщепления порядка 100 см^{-1} .

Охлаждение кристалла до 1,3°К приводит к существенному обострению линий спектра и к расщеплению многих из них в узкие дублеты. Величины расщеплений вибронных и электрон-фононных линий, относящихся к слабым переходам в ($\Delta\Delta$)- и ($\Sigma\Sigma$)-состояния, порядка 10 см^{-1} [3]. Так же расщеплены и соответствующие линии, относящиеся к переходу в ($\Delta\Sigma_s$)-состояние. Тонкое расщепление испытывает и электронная линия, обязанная переходу в ($\Delta\Sigma_a$)-состояние. При 4°К она видна как одиночная [1], но при 1,3°К представляет собой дублет тонких линий с величиной расщепления 4 см^{-1} (рисунок).¹

Тонкие дублетные расщепления вибронных и либронных линий можно было бы объяснить в рамках модели парного взаимодействия, считая, что расщепляются такие бимолекулярные состояния, в которых одна из молекул возбуждена электронно, а другая электронно-колебательно. С этим, однако, не согласуются малые отличия интенсивностей компонент расщеплений, которые должны были бы различаться как силы осцилляторов дипольного и квадрупольного переходов, т. е. на несколько порядков. Кроме того, эта модель вовсе неприменима к узкому расщеплению электронной линии перехода в невырожденное ($\Delta\Sigma_a$)-состояние. Это заставляет искать иные причины наблюдаемых расщеплений бимолекулярного спектра, относя их не к парным, а к коллективным взаимодействиям в кристалле.¹

Рассмотрим поглощение света α -кислородом в области электронного перехода в ($\Delta\Sigma_a$)-состояние. Коэффициент поглощения света выра-



Электронная полоса бимолекулярного $(^3\Sigma_g^-) \rightarrow (\Delta\Sigma)$ -перехода в α -кислороде при 1,3°К. Штриховыми линиями показано поглощение, относящееся к колебаниям решетки

жается через функцию Грина

$$\langle 0 | C_{nm}(\omega - H - i0)^{-1} C_{n'm'}^+ | 0 \rangle, \quad (1)$$

где оператор энергии кристалла

$$H = \sum_{nm} (E + V_{nm}) C_{nm}^+ C_{nm} + \sum_{nmp} C_{nm}^+ (M_{n1p1} C_{pm} + M_{m2p2} C_{np})$$

учитывает не только взаимодействие V_{nm} между возбужденными молекулами, но и процессы передачи бимолекулярного возбуждения по

криSTALLу, определяющиеся резонансными интегралами $M_{\alpha\beta m\beta}$ ($\beta = 1, 2$ и различают магнитные подрешетки). В (1) C_{nm} – оператор рождения $(\Delta \Sigma)_\alpha$ -состояния на молекулах n и m , E – энергия возбуждения пары молекул в кристалле, а усреднение ведется по основному состоянию кристалла.

Учитывая, что решетка α -кислорода в хорошем приближении может быть представлена набором слабо взаимодействующих антиферромагнитных плоскостей с симметрией D_{2h} [4], мы получаем, что полюса (1) определяются уравнениями

$$I_{00} - I_{11} \pm (I_{10} - I_{01}) = V^{-1}; \quad (2)$$

$$I_{k\ell} = \frac{1}{\pi^2} \int \int \int \cos kx \cos \ell y dx dy \left[\omega - E - \frac{1}{2} (M_x \cos x + M_y \cos y) \right]^{-1};$$

$$(k; \ell = 0, 1),$$

где V – взаимодействие между ближайшими возбужденными молекулами, а $M_{x,y}$ – ширины двухэкспоненциальных зон вдоль главных осей двумерной решетки. Из (2) при $|V| > |M_x + M_y|$ (это неравенство, по всей видимости, имеет место для α -кислорода, так как V определяется кулоновским, а $M_{x,y}$ – обменным взаимодействием) находим две ветви бимолекулярных экспоненциальных состояний

$$E_{1,2}(K) = E + V \pm \frac{1}{4} \left(M_x \cos \frac{Ka_x}{2} - M_y \cos \frac{Ka_y}{2} \right) \quad (3)$$

(K – суммарный волновой вектор двух экспоненциальных состояний). Выражение (3) показывает, что коллективные свойства бимолекулярных состояний приводят к дублетной структуре линий поглощения α -кислорода. Величина расщеплений для световых значений K равна $\frac{1}{2} (M_x - M_y)$. Так как периоды $a_{x,y}$ решетки α -кислорода в разных направлениях различны [4], то очевидно, что $M_x \neq M_y$.

Существенно, что полученное расщепление не имеет аналога в однодиэлектронном спектре и может реализоваться лишь при бимолекулярных возбуждениях, причем таких, в которых возбуждающиеся центры пространственно разделены. Оно не должно наблюдаться в случаях вибронного [5] и двухфононного [6] поглощений.

К сожалению, трудно определить направление дипольного момента бимолекулярного перехода в кристалле кислорода. Однако, вне зависимости от его направления компоненты E_1 и E_2 поляризованы взаимно перпендикулярно. Если же предположить, что дипольный момент перехода пары молекул направлен по линии, их соединяющей, то оказывается, что интенсивности компонент E_1 и E_2 соотносятся как квадраты периодов двумерной решетки $|a_x|^2 : |a_y|^2$.

Литература

- [1] А.Ф.Прихолько, О.С.Пахомова. УФЖ, 13, 19, 1968.
 - [2] E. G. Petrov, V. M. Loktev, Yu. B. Gaididay. Phys. St. Sol., 41, 117, 1970.
 - [3] А.Ф.Прихолько, Л.И.Шанский. Оптика и спектроскопия, 33, 490, 1972.
 - [4] C. Barrett, L. Meyer, J. Wasserman. J. Chem. Phys., 47, 532, 1967.
 - [5] Э.И.Рашба. ЖЭТФ, 50, 1064, 1966; 54, 542, 1968.
 - [6] В. М.Агранович. ФТТ, 12, 562, 1970.
-