

УЧАСТИЕ МАГНОНОВ В ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА АНТИФЕРРОМАГНИТНЫМ α -КИСЛОРОДОМ

Б.Г. Литвиненко, В.В. Еременко, Т.И. Гарбер

В конденсированных фазах кислорода в области $15500 - 30500 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, которые отождествляются с оптическими переходами, обуславливающими одновременное возбуждение двух молекул одним фотоном. Частоты полос таких "двойных" переходов представляют собой приблизительно линейные комбинации частот "одинарных" переходов в свободной молекуле [1]. Одной из наиболее интересных особенностей "двойных" переходов в низкотемпературной антиферромагнитной α -фазе кислорода ($T \leq 23,8^\circ\text{K}$), где переходы индуцируются обменным взаимодействием [2,3], является значительное отклонение (до 180 см^{-1}) положения полос поглощения от частот, соответствующих газообразному кислороду. Такое отклонение (в коротковолновую сторону) тем более удивительно, что, как показал электронно-колебательный анализ, молекулярные постоянные для кристаллического кислорода (α -фазы) и свободной молекулы практически совпадают [4,5].

Для получения экспериментальных данных, позволяющих однозначно интерпретировать различие вычисленных и наблюдаемых в спектре α -кислорода частот, нами было проведено изучение зависимости положения полос поглощения от температуры и от концентрации немагнитной примеси (азота).

Исследование проводилось на дифракционном спектрографе ДФС-13 с линейной дисперсией 4 \AA/мм при спектральной ширине щели $0,4 \text{ \AA}$. Температура измерялась с точностью до $\pm 0,5^\circ\text{K}$.

Было изучено поведение четырех полос, соответствующих переходу $2^3\Sigma_g^- \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$ (чисто электронной — $\nu_{00} = 26405 \text{ см}^{-1}$ и электронно-ко-

лебательных — $\nu_{01} = 27721 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{02} = 29095 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{03} = 30437 \text{ см}^{-1}$). На рис.1 представлена зависимость изменения их частот от температуры. Характерным является медленное в области $T < 10^\circ\text{К}$, а затем, по мере повышения температуры, все более быстрое смещение полос в длинноволновую область спектра. Особенно велико смещение в районе $\alpha - \beta$ -перехода, при котором меняется не только кристаллическая, но и магнитная структура кислорода.

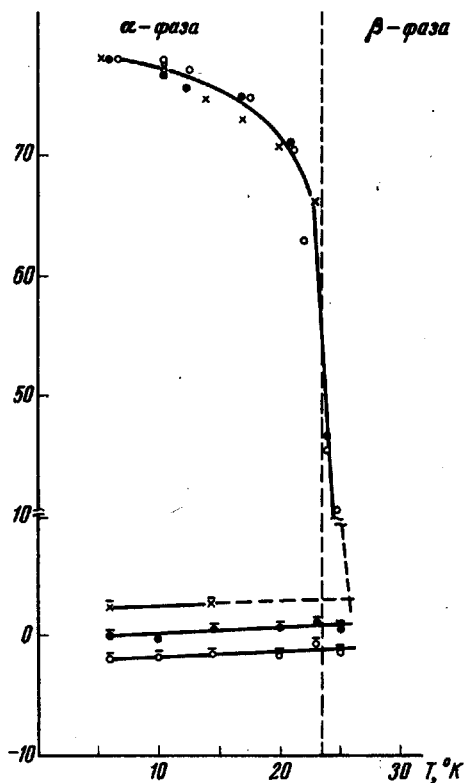


Рис.1. Температурная зависимость сдвига частот полос перехода $2^3\Sigma_g^- \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$: $\nabla - \nu_{00}$; $\bullet, \bar{\bullet} - \nu_{01}, \nu'_{01}$; $\circ, \bar{\circ} - \nu_{02}, \nu'_{02}$; $\times, \bar{\times} - \nu_{03}, \nu'_{03}$ (черта над значком и штрих у ν относятся к смеси 85% $\text{O}_2 + 15\% \text{N}_2$)

Введение немагнитного азота (спин основного состояния молекулы N_2 равен нулю) приводит к резкому падению интегральной интенсивности полос $\nu_{00}, \nu_{01}, \nu_{02}$ и ν_{03} , сопровождающемуся возникновением новых полос $\nu'_{00} = 26251 \text{ см}^{-1}$, $\nu'_{01} = 27645 \text{ см}^{-1}$, $\nu'_{02} = 29017 \text{ см}^{-1}$ и $\nu'_{0,3} = 30362 \text{ см}^{-1}$ (рис.2)*. Частоты максимумов полос ν' с точностью от 1 до 10 см^{-1} совпадают с частотами, вычисленными для свободных молекул. Положение этих полос не зависит от температуры и от концентрации азота в кислороде (рис.1 и 2).

Ранее [4], для объяснения различия в частотах переходов в газообразном кислороде и в α -фазе кристалла, структура полос поглощения в

* Погрешность в определении частот для чисто электронной полосы составила $\pm 7 \text{ см}^{-1}$, а для всех остальных электронно-колебательных полос — $\pm 5 \text{ см}^{-1}$.

α -кислороде интерпретировалась как наложение электронно-вибрационных обертонов с частотой внутримолекулярных колебаний ν_m на непрерывное распределение частот решетки, при котором частоты максимумов полос поглощения определялись соотношением $\nu = \nu_m + n\nu_D$ (где ν_D — дебаевская частота твердого кислорода, а $n = 1, 2, 3 \dots$). Однако, поскольку α -кислород антиферромагнитен, с равным основанием можно предположить, что причина обсуждаемой особенности в возбуждении не фононов, а магнонов (возможность наблюдения электронно-магнонных полос теоретически и экспериментально показана на примере ряда антиферромагнитных кристаллов [6]).

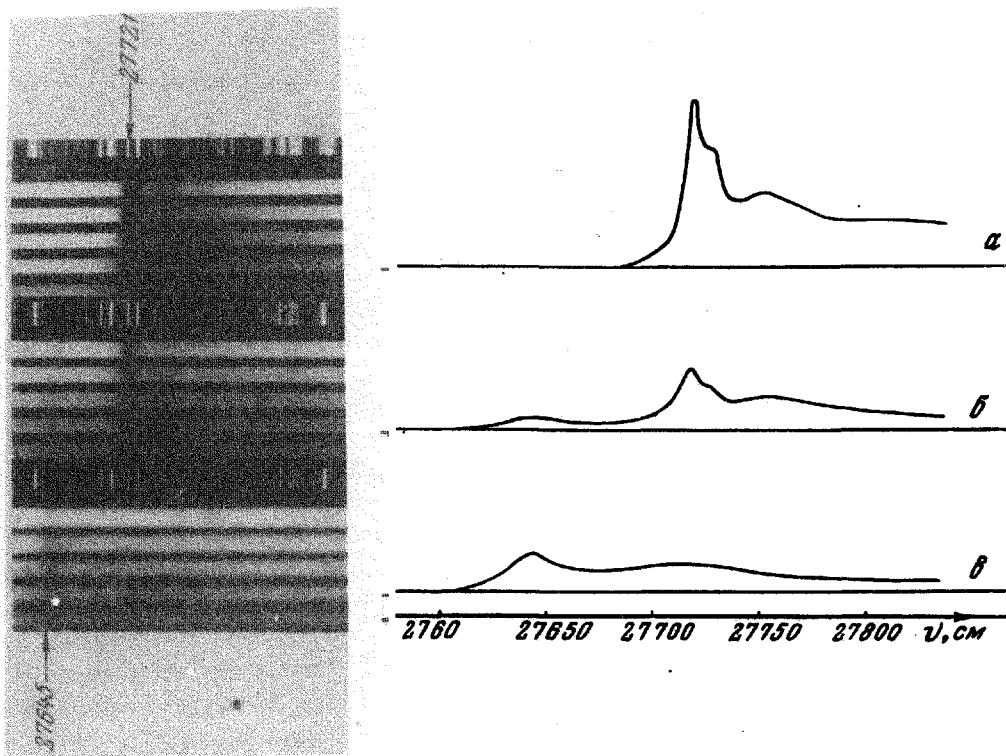


Рис.2. Контур полос поглощения в области перехода $2^3 \Sigma_g^- \rightarrow 2^1 \Sigma_g^+$ (0-1) при различных концентрациях азота в кристалле кислорода: а — 100% O_2 , б — 90% O_2 + 10% N_2 , в — 80% O_2 + 20% N_2 . $T = 5^\circ K$

Экспериментальные факты, изложенные выше, позволяют отдать предпочтение гипотезе о возбуждении магнонов. Действительно, эта гипотеза естественным образом объясняет температурный ход спектрального положения полос поглощения. По мере повышения температуры происходит разрушение антиферромагнитного порядка в α -кислороде, и обменная энергия (или же максимальная энергия магнона) уменьшается, что ведет к постепенному смещению максимумов полос в область низких энергий. В β -фазе, имеющей только ближний антиферромагнитный порядок [7], для возбуждения магнона требуется совсем незначительная затрата энергии и потому положение полос почти совпадает с вычислен-

ным для свободных молекул. Из гипотезы же о возбуждении фононов следует, что спектральное положение полос должно следовать за изменением дебаевской температуры (θ_D). Но сравнение изменения дебаевской температуры кислорода [8] с экспериментально обнаруженным смещением полос поглощения показывает, что в районе $\alpha - \beta$ -перехода полосы смещаются гораздо резче, чем изменяется θ_D . Более того, в β -фазе при температуре 26°K частоты максимумов полос практически совпадают с частотами, вычисленными по молекулярным постоянным свободной молекулы, тогда как, исходя из фононной гипотезы, следует ожидать, что интервал между вычисленными и измеренными частотами должен был бы составить около 70 см^{-1} ($\theta_D \approx 100^\circ\text{K}$). Таким образом, наблюдается качественное несоответствие эксперимента и интерпретации, основанный на предположении о возбуждении акустических фононов.

Предположение о "двойных" переходах, сопровождающихся возбуждением магнонов, хорошо согласуется и с поведением спектра α -кислорода при введении азота. Присутствие немагнитной примеси изменяет энергию обменного взаимодействия и приводит к локальному разрушению магнитного порядка и, следовательно, в кристалле возможно одновременное наблюдение полос характерных как для α -фазы (ν), так и для β -фазы (ν'). При 20% азота, когда дальний магнитный порядок отсутствует полностью, наблюдаются только одни полосы ν' (рис.2,а).

Следует отметить существенное различие между электронной полосой ν_{00} и ее колебательными повторениями ν_{01} , ν_{02} и ν_{03} . Для электронно-колебательных полос интервал $\nu - \nu'$ составляет $75 - 78 \text{ см}^{-1}$, тогда как для электронной полосы он равен 154 см^{-1} . Это, очевидно, связано с возбуждением в первом случае одного, а во втором — двух магнонов.

По аналогии с [6], можно ожидать, что поглощение света происходит с рождением магнона на краю зоны Брюллюэна при $k = \pi/a$.

Итак, можно сделать вывод, что в антиферромагнитной α -фазе кислорода в спектральной области $26000 - 31000 \text{ см}^{-1}$ обменное взаимодействие индуцирует "двойные" электронно-магнонные ($\nu = 2\nu(0) + 2\nu_\mu$) и электронно-колебательно-магнонные ($\nu = 2\nu(0) + \nu_m + \nu_\mu$) переходы, в результате чего правила отбора, относящиеся к чисто электронному переходу $2^3\Sigma_g^- \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$, нарушаются и обеспечивается значительная интенсивность этого перехода ($\nu(0)$ — частота перехода в свободной молекуле, ν_m — частота колебаний молекулы, ν_μ — частота магнонного возбуждения).

Подобные результаты, позволяющие говорить о магнонном характере полос, получены нами и для других переходов ($2^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$ и $2^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g + ^1\Sigma_g^+$), но появление в возбужденном состоянии для этих переходов ненулевого орбитального момента усложняют интерпретацию. Подробные данные по исследованию этих переходов будут опубликованы позже.

Литература

- [1] J. W. Ellis, D. Kneser, *Zs. Phys.*, **86**, 583, 1933; А.Ф.Прихотько, М.Руэман, А.С.Федеритенко. *ЖЭТФ*, **5**, 712, 1935.
- [2] В.С.Машкевич. Тр. Комиссии по Спектроскопии АН СССР, Выпуск 1, Материалы 15 Совещания по спектроскопии, **1**, 585, 1964.
- [3] В.В.Еременко, Ю.Г.Литвиненко, Э.М.Огнева. *ЖЭТФ*, **48**, 1611, 1965; В.В.Еременко, Ю.Г.Литвиненко. *ЖЭТФ*, **53**, 539, 1967.
- [4] A.Landau, E.J.Allin, H.L.Welsch. *Spectrochimica Acta*, **18**, 1, 1962.
- [5] А.Ф.Прихотько, О.С.Пахомова. *Укр. Физ.*, **13**, 19, 1968.
- [6] J.W.Halley, J.Silvera. *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 654, 1965; R.L.Greene, D.D.Sell, W.M.Yen, A.L.Schawlow, R.M.White. *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 656, 1965; В.В.Еременко, Ю.А.Попков, В.П.Новиков, А.И.Беляев. *ЖЭТФ*, **52**, 454, 1967.
- [7] M.F.Collins. *Proc. Phys. Soc.*, **89**, 415, 1966.
- [8] А.С.Боровик-Романов, М.П.Орлова, П.Г.Стрелков. *ДАН СССР*, **99**, 699, 1954.