

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ α -КИСЛОРОДА

А.Ф. Прихотько, Ю.Г. Пижус, Л.И. Шанский

Впервые проведены измерения в поляризованном свете монокристаллов кислорода в области двухэкситонного спектра, результаты которых подтверждают возможность существования биэкситонов в данном кристалле.

1. Исследования α - O_2 , антиферромагнитной модификации молекулярного кристалла кислорода (существуют три модификации γ , β и α с точками фазовых переходов $T_{\gamma \rightarrow \beta} = 43,8$ К и $T_{\beta \rightarrow \alpha} = 23,8$ К) показали, что его спектр определяется набором коллективных возбуждений — экситонов, вибронов, магнонов, либронов [1]. Для уверенного отнесения спектральных линий к тому или иному возбуждению необходимо знать их поляризацию. Однако при $\gamma \rightarrow \beta$ превращении (переход первого рода) возникает множество зародышей новой фазы и β - O_2 растет в виде поликристалла. Большое изменение объема, $6 - 8\%$, приводит к деформациям и напряжениям, которые могут затруднять развитие β -кристаллов и нежелательным образом сказаться в спектрах. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ мало что меняет — α - O_2 остается поликристаллом. Так как в обычных условиях кристаллизации избежать фазовых переходов не удастся, то все исследования низкотемпературных модификаций кислорода, в том числе и спектральные, ведутся с поликристаллами.

Можно, однако, улучшить условия кристаллизации, заменив "жесткую" кварцевую кювету, в которой кристаллизуется кислород, на "мягкую". Эта кювета металлическая, толщиной 0,2 — 0,4 мм. Ее окошки закрыты вакуумноплотной лавсановой пленкой, остающейся эластичной при низких температурах. После кристаллизации γ - O_2 пленка удаляется и эффект деформаций существенно ослабляется. Понижая затем в течении 5 — 6 часов температуру в узкой области $\gamma \rightarrow \beta$ перехода удается вырастить относительно крупные монокристаллы β - O_2 , размером до 1 мм, что достаточно для спектральных исследований. При понижении температуры монокристаллы β - O_2 переходят в монокристаллы α - O_2 , без каких либо нарушений их формы и вида. Переход происходит путем легкой перестройки ромбоэдрической решетки в моноклинную, за счет небольшого смещения центров молекул при сохранении параллельности и направления их осей [2].

При этом ось C_3 в β - O_2 переходит в ось c' в α - O_2 ($c' \perp ab$ плоскости), а плоскость, перпендикулярная C_3 , заменяется (ab) плоскостью $(001)_\alpha$. В оптическом отношении кристаллы β - O_2 одноосны, α - O_2 — двуосны. При распространении света вдоль оси C_3 изотропное поглощение β - O_2 становится после $\beta \rightarrow \alpha$ превращения анизотропным в α - O_2 . Это обстоятельство используется для определения развитых плоскостей в β и α - O_2 . По нашим наблюдениям чаще всего развиваются диагональные плоскости $(110, 110)_\alpha$, но вырастают и кристаллы с развитой $(001)_\alpha$ плоскостью.

Спектры монокристаллов α - O_2 исследовались в поляризованном свете при 1,5 К, при дисперсии 2 А/мм. Спектрограф ДФС-3 снабжен ФЭУ-79 соединенным с анализатором импульсов *N* ТА-1024, работающим в режиме многоканального счета. Анализатор имеет выход на ЭВМ, управляющую опытом и служащую для обработки данных.

2. Исследовалась область двухэкситонного поглощения кислорода 15000 – 34000 cm^{-1} , обусловленного переходами в бимолекулярные $(\Delta\Delta)$, $(\Sigma\Sigma)$, и $(\Delta\Sigma)$ состояния из основного $(^3\Sigma_g^-)$. Состояния обусловлены одновременными возбуждениями двух молекул на уровни $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ из $^3\Sigma_g^-$. В кристалле два экситона Δ и Σ , взаимодействуя друг с другом, порождают новую квазичастицу – биэкситон, характеризующийся волновым вектором K , общим обоим. В спектре рождение биэкситона знаменуется мультиплетным расщеплением [3], а в случае кислорода – дублетным расщеплением электронных и вибронных линий [4]. Величины биэкситонных расщеплений порядка ширин экситонных Δ и Σ зон в электронных членах и в двое меньше в вибронных. Составляющие биэкситонных дублетов должны быть поляризованы вдоль моноклинной оси b и перпендикулярно ей [4].

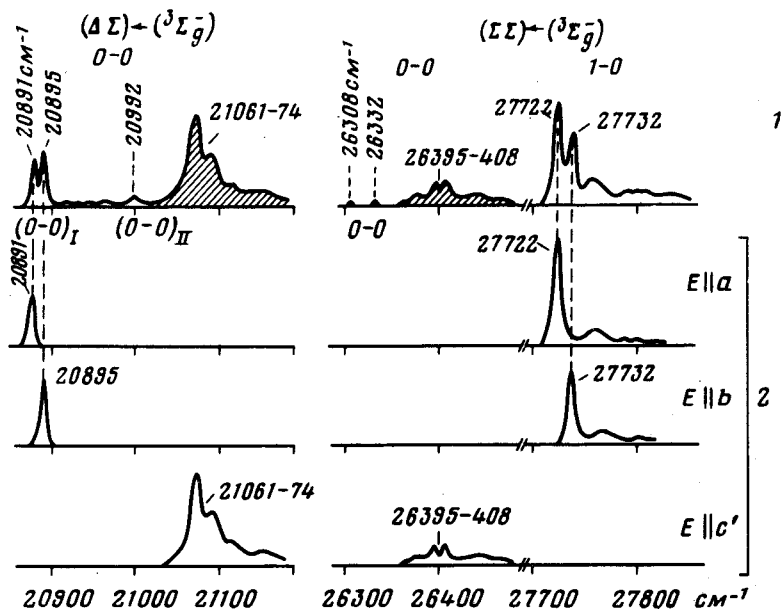


Рис.1. Контуры полос поглощения α - O_2 : 1 – спектр поликристалла, 2 – монокристалла

Действительно, линии, отвечающие чисто биэкситонным переходам, расщеплены в узкие дублеты. Они слабы и, за исключением одного, относящегося к $(\Delta\Sigma)_I$ – возбуждению, видны лишь в больших поглощающих слоях поликристалла (см. рис.1). Особенно убедительно расщепление невырожденного $(\Sigma\Sigma)$ -терма, для него трудно найти иные причины кроме межэкситонных взаимодействий.

В поляризованном свете спектры, приведенные на том же рис.1, распадаются каждый на три составляющие, вдоль a -, b - и c -осей монок-

линейной решетки. Бизкситонный дублет $20891 - 895 \text{ см}^{-1}$ и все вибронные дублеты: обоих переходов в $(\Sigma\Sigma)$ - и в $(\Delta\Sigma)$ -состояния имеют компоненты только по a и b осям, поляризованы в (ab) плоскости. Полосы сложной структуры (заштрихованные на рисунке), связанные либрационными интервалами около 70 см^{-1} со слабыми бизкситонными линиями — экситон-либронные полосы — поляризованы по c' -направлению. Исключением является экситон-либронная полоса $(\Lambda\Delta) \leftarrow ({}^3\Sigma_g^-)$ перехода. Составляющие дублетов, формирующих ее структуру, поляризованы по c' - и по b -осям решетки.

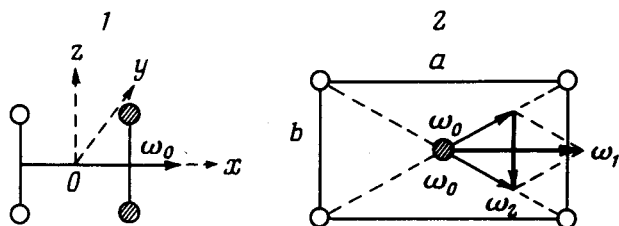


Рис.2. 1 — пара поглощающих молекул симметрии D_{2h} , 2 — схема дипольных бизкситонных переходов в $\alpha\text{-O}_2$. ω_0 — дипольный момент перехода в паре молекул, ω_1 , ω_2 — дипольные моменты бизкситонных переходов. Светлые и заштрихованные кружки — молекулы, различающие магнитные подрешетки

3. Можно полагать, что при двухэкситонном поглощении с наибольшей вероятностью возбуждаются пары ближайших молекул, расположенные в (ab) плоскости моноклинной решетки (рис.2). Симметрия свободной пары D_{2h} . Дипольные моменты бимолекулярных электронных и вибронных переходов лежат в плоскости, перпендикулярной осям молекул, в (ab) плоскости [5]; дипольные моменты переходов, связанных с либрациями пары, направлены перпендикулярно этой плоскости. В кристалле бимолекулярное поглощение превращается в двухэкситонное и экситон-вибронное. Как следует из группового анализа [4] и видно из рис.2, соответственные линии поляризованы по b и a осям кристалла. Из геометрического сложения дипольных моментов пары следует, какая из линий, имеющих разные интенсивности, относится к b и a направлениям. Экситон-либронные полосы поляризованы по c -оси, перпендикулярно (ab) плоскости. Дублетная структура в них может относиться к двум либрационным ветвям колебаний решетки $\alpha\text{-O}_2$. Поляризация этих полос, отличная от поляризации компонент бизкситонных и вибронных дублетов подтверждает отнесение их к экситон-либронным [6].

Таким образом, впервые наблюдаемая поляризация полос двухэкситонного поглощения в монокристаллах β и $\alpha\text{-O}_2$, позволяет уверенное отнесение линий спектра кристалла к бизкситонным, экситон-вибронным и экситон-либронным, различающимся своей строгой поляризацией вдоль различных направлений решетки. Результаты измерений, находящиеся в согласии с ранее развитой теорией, подтверждают коллективную природу состояний кристалла и являются дополнительным доказательством существования бизкситонов в молекулярном антиферромагнитном кристалле α -кислорода.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность Ю.Б.Гайдидею и В.М.Локтеву за живое участие в обсуждении результатов и постоянный интерес к работе.

Институт физики
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
10 июля 1980 г.

Литература

- [1] Ю.Б.Гайдидей, В.М.Локтев, А.Ф.Прихотько, Л.И.Шанский. ФНТ, 1, 1365, 1975.
 - [2] И.Н.Крупский, А.И.Прохватиллов, Ю.А.Фрейман, А.И.Эренбург. ФНТ, 5, 271, 1979.
 - [3] Yu. B.Gaydidaj, V.M.Loktev. Phys. Stat. Sol., 62, 709, 1974.
 - [4] Yu. B.Gaydidaj, V.M.Loktev, A.F.Prikhotko, L.J.Shanski. Phys. Stat. Sol. (b), 72, 795, 1975.
 - [5] R.Bhandari, L.M.Falicov. J. Phys. C : Solid State Physica, 6, 479, 1973.
 - [6] Ю.Б.Гайдидей, В.М.Локтев, А.Ф.Прихотько, Л.И.Шанский. Письма в ЖЭТФ, 18, 164, 1973.
-