

СПЕКТР ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТВЕРДОГО КИСЛОРОДА

*И.А.Бурахович, И.Н.Крупский, А.И.Прохватилов,
Ю.А.Фрейман, А.И.Эренбург*

Рассчитаны спектры магнонных и либрационных возбуждений твердого кислорода. Показано, что α -O₂ является квазидвумерным антиферромагнетиком.

Твердый кислород по совокупности проявляемых им свойств является одним из наиболее своеобразных молекулярных кристаллов. В значительной мере это обусловлено тем, что молекула O₂ в основном электронном состоянии обладает спином $S = 1$. В результате твердый кислород сочетает в себе свойства молекулярного кристалла и магнетика.

При равновесном давлении паров кислород существует в трех кристаллических модификациях. Переход $\gamma \rightarrow \beta$ из высокотемпературной кубической в промежуточную ромбоэдрическую фазу ($T_{\gamma\beta} = 43,8\text{K}$) обусловлен появлением в системе ротаторов дальнего ориентационного порядка. Низкотемпературный переход в моноклинную α -фазу ($T_{\beta\alpha} = 23,8\text{K}$), как следует из данных нейтронографических исследований [1], связан с антиферромагнитным упорядочением. Несмотря на отсутствие в β -O₂ дальнего магнитного порядка температурное поведение магнитной восприимчивости β -O₂ типично скорее для антиферромагнетика, чем для парамагнитного кристалла [2]. Исследования спектров α -O₂ в дальней инфракрасной области [3, 4] привели к обнаружению двух пиков поглощения 27,5 и 6,4 см⁻¹, чувствительных к магнитному полю. Используя указанные величины частот АФМР и оценочное значение энергии спиновых возбуждений на границе зоны Бриллюэна 37,5 см⁻¹, в [4] в рамках модели с изотропным обменным взаимодействием был рассчитан спектр магнонов.

Проведенный нами анализ теплоемкости α -O₂ показывает, что при $T < 10\text{K}$, где вкладом либраций молекул можно пренебречь, сумма решеточной и рассчитанной по спектру [4] магнонной составляющих теплоемкости существенно превышает экспериментальные значения. Мы полагаем, что основным дефектом [4] является предположение об изотропии обменного взаимодействия. Действительно, как α -, так и β -O₂ имеют слоистую структуру с коллинеарной укладкой молекул. Поскольку молекулы в кристалле ориентированы перпендикулярно плоскости слоев, а π -орбитали, обуславливающие обменное взаимодействие, перпендикулярны осям молекул [5], следует ожидать, что взаимодействие в слое должно быть доминирующим.

Рассмотрим спектр спиновых волн α -O₂ с учетом анизотропии обменного взаимодействия. Гамильтониан магнитной подсистемы имеет вид [6]

$$\mathcal{H} = \sum_{f, \delta} [A(S_f^*)^2 + B(S_f^\gamma)^2 + J_{\delta}^{\pm} S_f S_{f+\delta}] ,$$

где S_f — оператор спина, A и B — константы одномолекулярной анизотропии. В пренебрежении внутрислоидрешеточным обменом гамильтониан содержит две обменные константы: для четырех ближайших соседей в слое $J_{\parallel}^{\pm} = J_{\parallel}$, а для соседей из двух ближайших слоев $J_{\perp}^{\pm} = J_{\perp}$. Анализ показывает, что введение в гамильтониан двух видов обменного взаимодействия должно приводить к появлению (вместо единой для всех направлений волнового вектора \mathbf{k} граничной частоты) полосы, ширина которой определяется соотношением J_{\parallel} и J_{\perp} . Полагая, что использованное в [4] значение $37,5 \text{ см}^{-1}$ реально относится к нижнему ее краю, мы пришли к выводу, что положение верхнего края определяется частотой 75 см^{-1} , наблюдаемой в оптических спектрах $\alpha\text{-O}_2$ [6, 7]. Задание четырех характерных частот позволяет получить все входящие в \mathcal{H} константы ($A = 5,71 \text{ см}^{-1}$, $B = 0,99 \text{ см}^{-1}$, $J_{\parallel} = 17,15 \text{ см}^{-1}$, $J_{\perp} = 0,94 \text{ см}^{-1}$) и восстановить магнетонный спектр $\alpha\text{-O}_2$. Как видно из рис. 1, учет анизотропии обменного взаимодействия существенно влияет на вид магнетонного спектра и, в частности, приводит к наличию щели между двумя ветвями спектра на границе зоны Бриллюэна. Щель отсутствует лишь для магнетонов с векторами \mathbf{k} , лежащими в плоскости плотноупакованных слоев. Для магнетонов, распространяющихся нормально к слоям, величина ее достигает $8,5 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемая в [6] дублетность линий экситон-магнетонного поглощения, по-видимому, связана с указанным характером магнетонного спектра $\alpha\text{-O}_2$.

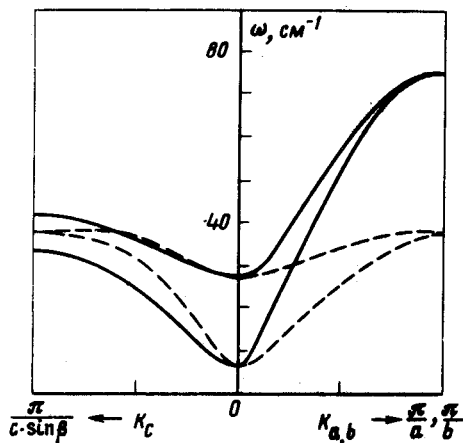


Рис. 1. Зависимость энергии спиновых волн $\alpha\text{-O}_2$ от волнового вектора \mathbf{k} ($k_{a,b}$ — проекции \mathbf{k} на основные направления в плоскости плотноупакованных слоев, k_c — перпендикулярно слоям). Сплошные кривые — результат настоящей работы, пунктир — работы [4]

Особенности обменного взаимодействия в твердом O_2 объясняют ряд аномалий его свойств. Относительно низкая температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода по сравнению с температурой Нееля, рассчитанной в приближении самосогласованного поля [8], связана со значительной ролью флуктуаций в квазидвумерных системах. Сильное обменное взаимодействие J_{\parallel} обуславливает значительную величину радиуса корреляции в $\beta\text{-O}_2$ в плоскости плотноупакованных слоев. Этим, очевидно, объясняются антиферромагнитный характер магнитной восприимчивости [2] и обнаруженная недавно [9] аномалия температурной зависимости скоростей звука.

При $T > 10\text{K}$ заметный вклад в термодинамические свойства твердого O_2 вносят также либрационные колебания. Нецентральная часть межмолекулярного взаимодействия, формирующая ориентационную структу-

ру и спектр либрационных колебаний, определяется электростатическим квадруполь-квадрупольным взаимодействием молекул и анизотропной частью дисперсионных и валентных межмолекулярных сил. Малость квадрупольного момента молекул O_2 обуславливает выгодность в α - и β -фазах коллинеарной ориентационной структуры, обычно нереализуемой в простейших молекулярных кристаллах. Дисперсионные кривые, рассчитанные нами для двух ориентационно-упорядоченных фаз O_2 для симметричных направлений волнового вектора, представлены на рис. 2. Параметр, характеризующий межмолекулярное валентное взаимодействие, при этом был выбран из условия согласия либронной частоты $\omega(\mathbf{k} = 0)$ β - O_2 с величиной, наблюдаемой в спектрах комбинационного рассеяния [10]. Из рис. 2 видно, что при $\beta \rightarrow \alpha$ переходе либронный спектр трансформируется незначительно. Однако понижение симметрии кристалла приводит к снятию двукратного вырождения частоты $\omega(\mathbf{k} = 0)$.

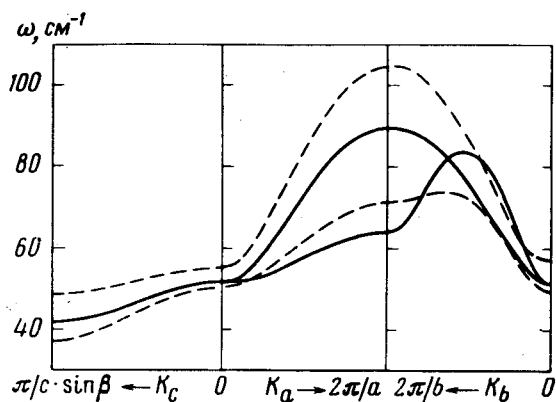


Рис. 2. Дисперсионные кривые либрационных возбуждений ориентационно-упорядоченных фаз твердого O_2 . Сплошные кривые — β - O_2 , пунктир — α - O_2

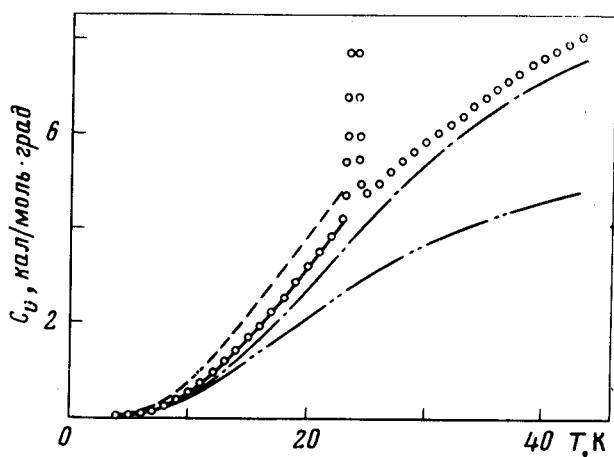


Рис. 3. Теплоемкость при постоянном объеме α - и β -фаз O_2 . \circ — данные эксперимента, нижняя кривая — фонная теплоемкость, штрих-пунктир — вклад фононов и либронных, сплошная кривая — суммарная теплоемкость фонной, либронной и магнонной

подсистем, пунктир — суммарная теплоемкость α - O_2 с учетом спектра [4]

Как следует из расчета, величина расщепления $\Delta\omega = 4,6 \text{ см}^{-1}$. Данные о спектрах спиновых и либронных возбуждений позволили идентифицировать верхнюю частоту спектра комбинационного рассеяния α - O_2 [10] как комбинирующую либрон-магнонную моду.

Рассчитанная для α - O_2 полная теплоемкость при постоянном объеме $C_V = C_{ph} + C_m + C_{lib}$ представлена на рис. 3 в сравнении с экспериментальной C_V , полученной по данным о C_p [11] с учетом поправки $C_p - C_V$. Вклад фононной подсистемы C_{ph} рассчитывался в дебаевском приближении с $\Theta_D = 104K$ [2, 11], а вклад магной и либронной подсистем C_m и C_{lib} — с использованием полученных в работе спектров. Видно, что во всей области существования α -фазы расчетные значения хорошо согласуются с данными эксперимента. Различие между экспериментальной и расчетной кривыми в β -фазе связано с убывающим с ростом температуры корреляционным вкладом магной подсистемы и растущим вкладом ангармоничности либрационных колебаний.

Квазидвумерность областей ближнего магнитного порядка должна приводить к избыточной межслоевой "рыхлости" структуры β - O_2 , на что указывает отрицательный коэффициент теплового расширения в направлении, перпендикулярном плоскости слоев [12]. Анизотропия теплового расширения приводит к увеличению угла ромбоэдра элементарной ячейки β - O_2 . Спектр либронов при этом теряет устойчивость, что в итоге определяет переход кристалла в ориентационно-разупорядоченное состояние.

Авторы признательны В.В.Еременко и В.А.Слюсареву за плодотворную дискуссию и ценные советы, В.Г.Манжелию, А.Ф.Приходько и В.М.Локтеву за обсуждение полученных результатов.

Физико-технический институт
низких температур

Поступила в редакцию
30 ноября 1976 г.

Академии наук Украинской ССР

Литература

- [1] Р.А.Алиханов. ЖЭТФ, 45, 812, 1963.
- [2] А.С.Боровик-Романов, М.П.Орлова, П.Г.Стрелков. ДАН СССР, 99, 699, 1954.
- [3] T.G.Blocker, M.A.Kinch, F.G.West. Phys. Rev. Lett., 22, 853, 1969.
- [4] E.J.Wachtel, R.G.Wheeler. Phys. Rev. Lett., 24, 233, 1970.
- [5] R.Bhandari, L.M.Falikov. J. Phys. C: Solid St. Phys., 64, 79, 1973.
- [6] Ю.Б.Гадидей, В.М.Локтев, А.Ф.Прихотько, Л.И.Шанский. Письма в ЖЭТФ, 18, 164, 1973; ФНТ, 1, 1365, 1975.
- [7] Yu. G.Litvinenko, V.V.Eremenko, T.I.Garber. Phys. Stat. Solid. 30, 49, 1968.
- [8] Дж.Смарт. "Эффективное поле в теории магнетизма" М., изд. Мир, 1968.
- [9] П.А.Безуглый, Л.М.Тарасенко, Н.Я.Пушкарь. Тезисы НТ-19, Минск, 1976 г., стр. 753.
- [10] J.E.Cahill, G.E.Leroi. J.Chem. Phys., 51, 97, 1969.
- [11] С.Н.Fagerstroem, А.С.Н.Hallett. J. Low Temp. Phys., 1, 3, 1969.
- [12] И.А.Бурахович, И.Н.Крупский, А.И.Прохватилов, Ю.А.Фрейман, А.И.Эренбург. Тезисы НТ-19, Минск, стр. 759.