

Рис. 3. Сигнал поглощения (вторая производная) на вращательном переходе комплекса $\text{H}_2\text{-CO}$.

совых сил, так как с высокой точностью позволяет определить момент инерции и, соответственно, характерные расстояния между мономерами. В настоящее время эксперименты продолжаются.

Работа поддержана грантами РФФИ и программой "Физика микроволн".

Список литературы

1. Hepp M et al. *J. Mol. Spectrosc.* **176** 58 (1996)
2. Думеш Б С и др. *ИТЭ* **5** 102 (1992)
3. Dumesh B S, Surin L A *Rev. Sci. Instrum.* **67** 3458 (1996)
4. Winnewisser G et al. *J. Mol. Spectrosc.* **192** 243 (1998)

PACS numbers: **07.62.** + s, 75.50.Ee

Инфракрасная спектроскопия новых спин-пайерлсовских соединений

М.Н. Попова

В докладе дается обзор работ по исследованию квазиодномерных кристаллов CuGeO_3 и NaV_2O_5 со спин-пайерлсовским переходом, выполненных в течение последних двух лет в отделе спектроскопии твердого тела ИСАН.

Прежде всего коротко о том, что такое спин-пайерлсовский переход и чем он интересен. Спин-пайерлсовский переход — это фазовый переход в системе гейзенберговских антиферромагнитных цепочек полужелтых спинов, взаимодействующих с трехмерным полем фононов [1]. В результате перехода магнитные атомы в цепочке попарно сближаются и образуют немагнитные димеры. При этом магнитная восприимчивость идет в нуль изотропно по всем направлениям. В спектре магнитных возбуждений появляется щель, отделяющая синглетное основное состояние от первого возбужденного триплетного. Выигрыш в магнитной энергии для одномерной системы

$\Delta E_{\text{маг}} \sim -u_0^2 |\ln u_0|$ (здесь u_0 — амплитуда атомных смещений вдоль цепочки) может быть больше, чем проигрыш в упругой энергии из-за деформации решетки $\Delta_{\text{реш}} \sim u_0^2$. Такой переход является магнитным аналогом пайерлсовского перехода, инициируемого электрон-фононным взаимодействием в квазиодномерных проводящих кристаллах.

Идея спин-пайерлсовского перехода была высказана еще в 1962 г., позднее была создана теория. Однако долгое время не удавалось зарегистрировать такой переход экспериментально, несмотря на то, что было известно большое количество квазиодномерных магнетиков. Причиной тому — конкурирующее межцепочечное магнитное взаимодействие, приводящее к трехмерному антиферромагнитному порядку. Только в 1975 г. спин-пайерлсовский переход был зарегистрирован экспериментально, в сложном органическом соединении $\text{TTF-CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$, содержащем цепочки ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$). Это соединение не удается получить в виде достаточно больших монокристаллов, его трудно исследовать. То же относится к нескольким другим открытым позднее органическим спин-пайерлсовским соединениям. Поэтому понятен тот интерес, который вызвало в 1993 г. сообщение о первом наблюдении спин-пайерлсовского перехода в сравнительно простом неорганическом соединении CuGeO_3 [2]. Добавим, что исследование низкоразмерного магнетизма в оксидах переходных металлов к тому времени приобрело особую актуальность в связи с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости. Дело в том, что, во-первых, существенным элементом структуры новых высокотемпературных сверхпроводников являются медь-кислородные плоскости и цепочки; во-вторых, в них тесно связаны магнетизм и сверхпроводимость.

В 1996 г. появилось сообщение о втором неорганическом соединении со спин-пайерлсовским переходом, NaV_2O_5 [3]. Как CuGeO_3 , так и NaV_2O_5 получают в виде больших устойчивых монокристаллов хорошего качества и могут быть исследованы различными методами. В таблице приведены температуры перехода T_c , значения обменного интеграла J в гамильтониане внутрицепочечного взаимодействия $\mathcal{H} = \sum_i JS_i S_{i+1}$, полученные из магнитных измерений, величины щели Δ в спектре магнитных возбуждений, найденные из нейтронных экспериментов. На лауэграммах при $T < T_c$ были обнаружены дополнительные рефлексы, соответствующие удвоению кристаллографической ячейки вдоль направления магнитных цепочек.

Энергетические параметры CuGeO_3 и NaV_2O_5

Кристалл	T_c , К	J , К	Δ , мэВ
CuGeO_3	14	140	2,1
NaV_2O_5	35	560	9,8

Что можно узнать, проводя оптические исследования? Во-первых, можно получить информацию о собственных колебаниях кристаллической решетки с нулевым волновым вектором ($k = 0$), в частности о тех, которые появляются при $T > T_c$ в результате "складывания" зоны Бриллюэна при структурном фазовом переходе с удвоением ячейки. Во-вторых, можно исследовать спектр магнитных возбуждений и его изменение при спин-пайерлсовском переходе, наблюдая двухмагнитные процессы, при которых фотон рождает два магнона с волновыми векторами k и $-k$. В-третьих, можно изучить спектр электронных возбуждений.

Мы исследовали монокристаллы CuGeO_3 , выращенные и охарактеризованные в МГУ, и NaV_2O_5 , выращенные в Токийском университете, охарактеризованные в МГУ и

Института физических проблем им. П.Л. Капицы РАН. Поляризованные спектры пропускания тонких образцов при температурах 5–300 К и спектры отражения при комнатной температуре регистрировались на фурье-спектрометре BOMEM DA3.002 с разрешением до $0,05 \text{ см}^{-1}$ в спектральной области от 25 до 25000 см^{-1} .

В далеком ИК спектре CuGeO_3 мы обнаружили две слабые линии поглощения, существующие ниже температуры перехода $T_c = 14 \text{ К}$, и показали, что они обусловлены "сложенными" колебательными модами [4]. Расположенная в красной области спектра широкая полоса, соответствующая электронным $d-d$ переходам в ионе Cu^{2+} [5], не меняется при переходе, в пределах точности наших измерений. Плавное падение ее интенсивности с понижением температуры обусловлено тем, что $d-d$ переход запрещен в статическом кристаллическом поле (локальная симметрия позиции $\text{Cu}^{2+} - C_{2h}$ включает центр инверсии) и разрешается колебаниями [5]. Из соображений симметрии, в CuGeO_3 запрещено двухмагнитное поглощение.

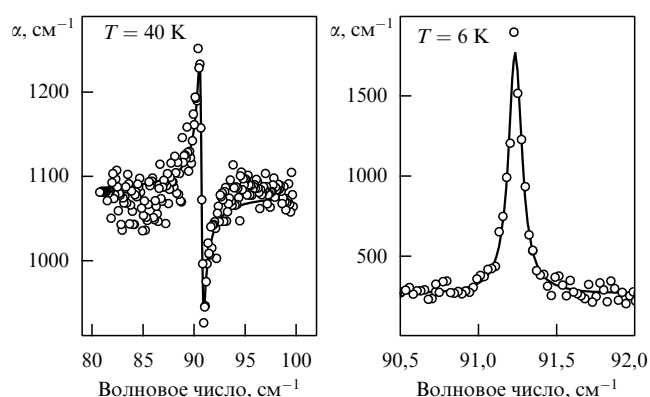
Очень интересным оказалось второе соединение, NaV_2O_5 . Как сообщалось в пионерской работе [3], его квазиодномерные магнитные свойства обусловлены направленными вдоль оси b цепочками ионов V^{4+} ($S = 1/2$), которые разделены между собой цепочками немагнитных ионов V^{5+} . Спектр поглощения NaV_2O_5 в далекой ИК области существенно меняется при температуре перехода. Во-первых, появляется множество новых линий [6]. Температурная зависимость интенсивности большинства из них такая же, как интенсивности новых рефлексов в лауэграммах, т.е. отражает температурную зависимость параметра порядка. Все линии сдвигаются и уширяются при приближении к температуре перехода. Для сравнения упомянем, что частоты и ширины новых линий в CuGeO_3 неизменны.

Во-вторых, ниже температуры перехода кристалл просветляется в одной из поляризаций ($E||a$), по крайней мере в области спектра $25-300 \text{ см}^{-1}$. В-третьих, на фоне этого просветления меняется форма узкой линии поглощения с частотой около 90 см^{-1} от дисперсионного контура, характерного для резонанса Фано между дискретным состоянием и континуумом, до обычного симметричного контура Лоренца [6] (см. рисунок).

Широкую полосу поглощения в далекой ИК области мы приписали двухмагнитным переходам. Просветление в области ее длинноволнового крыла естественно связать с открыванием щели в спектре магнитных возбуждений при спин-пайерлсовском переходе. Узкая линия поглощения обусловлена колебательной модой кристаллической решетки, при $T > T_c$ взаимодействующей с континуумом магнитных возбуждений [6]. Форма линии (характеризуемая параметром q , см. подпись к рисунку) несет информацию о величине этого взаимодействия.

Однако для того, чтобы извлечь константу спин-фононного взаимодействия (которое, напомним, инициирует спин-пайерлсовский переход) из наших экспериментальных данных, необходима соответствующая теоретическая модель. Ее построение было прервано сообщением немецких кристаллографов [7], предложивших для описания структуры NaV_2O_5 centrosymmetrichную группу D_{2h}^{13} как более вероятную.

Хотя топология структуры одинакова в обеих группах, в новой centrosymmetrichной группе теряется возможность существования чередующихся цепочек $\text{V}^{4+} - \text{V}^{5+}$ и объяснение с их помощью одномерных магнитных свойств NaV_2O_5 становится невозможным. Поскольку выбор между двумя



Участок спектра поглощения в $E||a$ поляризации монокристалла NaV_2O_5 в далекой ИК области при температурах выше и ниже T_c . Кружки — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация контуром Фано $\alpha = H(q^2 + 2q\xi - 1)/(1 + \xi^2)$, $\xi = (\omega - \omega_0)/\gamma$ с параметрами $\omega_0 = 90,7 \text{ см}^{-1}$, $\gamma = 0,2 \text{ см}^{-1}$, $q = -1,0$ (для $T = 40 \text{ К}$) и контуром Лоренца с полушириной $\gamma = 0,1 \text{ см}^{-1}$ (для $T = 6 \text{ К}$).

указанными группами имеет первостепенное значение для интерпретации магнитных, электронных, оптических свойств NaV_2O_5 и фазового перехода в нем, мы решили провести независимую проверку. Исследование ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния света (КРС) дает информацию о наличии или отсутствии центра инверсии, так как правила отбора существенно различаются для этих двух случаев. Наши тщательные измерения спектров ИК и КРС во всех возможных поляризациях, а также результаты расчета динамики решетки кристалла NaV_2O_5 позволили сделать выбор в пользу centrosymmetrichной структуры D_{2h}^{13} [8].

В результате следует, по-видимому, принять предложенную в [7, 9] следующую интерпретацию квазиодномерных свойств NaV_2O_5 : d -электрон "размазан" по молекулярной орбитали линейной "молекулы" $\text{V}-\text{O}-\text{V}$, вытянутой вдоль оси a . Межмолекулярное взаимодействие приводит к формированию "лестниц" вдоль оси b , слабо взаимодействующих между собой. Фазовый переход при температуре 35 К рассматривался в [9] как обычный спин-пайерлсовский переход в системе цепочек спинов $S = 1/2$, но не локализованных, а "сидящих на перекладинах лестниц".

Однако в недавней работе по исследованию ЯМР на ядрах ^{51}V было найдено, что ниже 35 К имеются две позиции ванадия, V^{4+} и V^{5+} [10], т.е. происходит зарядовое упорядочение. Теоретическое рассмотрение показывает, что учет межэлектронного кулоновского отталкивания приводит к линейному (вдоль оси b) упорядочению в цепочки V^{4+} и V^{5+} , аналогично предлагавшейся в первых работах схеме [11]. Однако взаимодействие с деформациями решетки может сделать более выгодным зигзаговое упорядочение зарядов [12]. Одновременный учет кулоновского, электрон-фононного и спин-фононного взаимодействий приводит к большому разнообразию картин зарядового упорядочения в зависимости от относительных величин названных взаимодействий [13]. Какой именно вариант реализуется при фазовом переходе в кристаллах NaV_2O_5 , еще предстоит выяснить в последующих экспериментах. Результаты нашей недавней работы по наблюдению диэлектрической аномалии на СВЧ и ИК частотах при фазовом переходе в NaV_2O_5 указывают на упорядочение антисегнетоэлектрического типа [14].

Работа в ИСАНе выполнена вместе с моими коллегами А.Б. Сушковым, С.А. Голубчиком, Б.Н. Мавриным,

В.Н. Денисовым при поддержке гранта РФФИ № 98-02-17620. Автор приносит благодарность А.И. Смирнову, Б.З. Малкину и А.Н. Васильеву, сотрудничество с которыми было весьма интересным и плодотворным, а также Р.З. Левитину, Д.И. Хомскому и Б.С. Думешу за обсуждения. Благодарю Ю. Уеду, М. Исобе и Л.И. Леонюк, вырастивших кристаллы. Автор признательна заведующему отделом спектроскопии твердого тела Г.Н. Жижину за постоянную поддержку и внимание к нашим работам.

Список литературы

1. Буздин А И, Булаевский Л Н *УФН* **131** 495 (1980)
2. Hase M, Terasaki I, Uchinokura K *Phys. Rev. Lett.* **70** 3651 (1993)
3. Isobe M, Ueda Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1178 (1996)
4. Popova M N et al. *Phys. Rev. B* **57** 5040 (1998)
5. Попова М Н и др. *ЖЭТФ* **110** 2230 (1996)
6. Попова М Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **65** 711 (1997)
7. Smolinski H et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 5164 (1998)
8. Popova M N et al., Cond-mat/9807369; *ЖЭТФ* (в печати)
9. Horsch P, Mack F, Cond-mat/9801316
10. Ohama T, Yasuoka H, Preprint
11. Thalmeier P, Fulde P, Cond-mat/9805230
12. Mostovoy M V, Khomskii D I, Cond-mat/9806215
13. Riera J, Poilblanc D, Cond-mat/9809028
14. Smirnov A I et al., Cond-mat/9808165; *Phys. Rev. B* (in press)

PACS number: 07.65.-b

Новые разработки оптико-спектральных приборов в Институте спектроскопии РАН

О.Н. Компанец

В сообщении, сделанном в 1993 г., речь шла о развитых к тому времени в Институте спектроскопии РАН новых ультрачувствительных методах и приборах оптической спектроскопии и их применениях в высоких технологиях и в экологии. Нельзя не сказать о новых результатах, полученных с помощью этих методов.

Несколько слов о лазерной атомно-флуоресцентной спектromетрии, предложенной и развитой М.А. Большовым, В.Г. Колошниковым, А.В. Зыбиным, С.Н. Рудневым, и об использующих этот принцип спектрометрах ЛАФАС с электротермической атомизацией вещества. При прямом анализе этим методом образцов льда в Антарктике и Северном полушарии для изучения глобальных изменений климата и последствий жизнедеятельности человека были получены новые впечатляющие пределы обнаружения для Cd, Bi и Pb на уровне 3,6–0,2 фг (0,18–0,01 ppt). Совместно с французскими исследователями проведены измерения концентрации Cd в антарктических льдах в зависимости от их возраста и прослежена ее корреляция с изменениями климата планеты на протяжении последних 155 тыс лет. Подобные измерения проведены и для снегов и льдов Северного полушария; показано, что по крайней мере 95 % кадмия в слоях в возрасте до 30 лет имеют антропогенное происхождение.

Другой ультрачувствительный метод детектирования элементов — многоступенчатая резонансная фотоионизация атомов — предложенный В.С. Летоховым и развитый затем В.И. Мишиным, Г.И. Бековым и Ю.А. Кудрявцевым, использовался в последние годы более успешно для исследований в области лазерно-ядерной спектроскопии. Замеча-

тельными особенностями этого метода, если ионизация атомов осуществляется в горячей полости или капилляре, являются чрезвычайно высокая химическая селективность, достаточная для подавления изобарического фона, и высокая эффективность ионизации, что было многократно и успешно продемонстрировано на ускорителе с масс-сепаратором ISOLDE в ЦЕРНе.

Схематически селективный по Z источник ионов получается за счет лазерной ионизации в капилляре атомов с короткоживущими ядрами, образующимися в мишенях при бомбардировке последних пучками протонов, и состоит из 1–2 частотных лазеров на парах меди с суммарной выходной мощностью до 55 Вт, 2–3 лазеров на красителях (более 1 Вт) и нелинейного преобразователя частоты (более 100 мВт). Излучение лазеров, настроенных по длине волны на резонансные переходы исследуемых изотопов, проходя через окно магнита масс-сепаратора, фокусируется на расстоянии примерно 20 м на входном отверстии капилляра. Капилляр обычно делается в виде цилиндра из тугоплавкого металла с каналами в стенках для диффузии в него получаемых на мишени продуктов ядерных реакций.

Метод лазерного ионного источника применен недавно для получения химически селективных пучков ионов Mn для мессбауэровских экспериментов, для получения нейтронодефицитного изотопа Sn-101 и долгоживущих изотопов Ni для изучения их энергетического спектра, получения пучков Ag, Be, Zn, Cd и Cu для применений в задачах материаловедения, астрофизики и ядерной физики. Последним достижением явилось открытие в 1997 г. коллаборацией ISOLDE с участием В.И. Мишина и В.Н. Федосеева и исследование сильно нейтроно-избыточного изотопа серебра Ag-129, одного из ключевых изотопов r -процесса, протекающего в недрах звезд и ответственного за синтез тяжелых элементов во Вселенной.

В 1998 г. Институт закончил разработку полностью автоматизированного лазерного источника ионов, предназначенного для тех же целей лазерно-ядерной спектроскопии. Каждый элемент этого сложного лазерного комплекса — будь то лазеры на красителях с быстрой прецизионной перестройкой длины волны или портативный высокоточный измеритель длины волны, или прецизионный двухкоординатный позиционер светового луча, или спектроанализатор, или система регистрации ионного тока — отработан в процессе многолетнего совершенствования, является законченным прибором и, что немаловажно, произведен в Опытном производстве ИСАН.

Последние 5 лет из-за дефицита бюджетного финансирования основной упор в лабораториях сделан на поддержание уникальных спектрометров в рабочем состоянии и на разработку портативных спектральных приборов.

Часть средств была сконцентрирована для совершенствования переносного экспресс-анализатора металлов и сплавов, разработанного по инициативе С.Л. Мандельштама в группе А.М. Лившица. Сейчас прибор, работающий на принципах эмиссионного спектрального анализа, позволяет определять более 20 химических элементов практически во всех металлических сплавах и сортировать сплавы по маркам. Пределы измерения концентраций элементов от 0,01 до 15 %, точность измерения 8–10 %. Вес прибора — 15 кг, габариты — 500 × 300 × 300 мм. Большим преимуществом анализатора по сравнению с дорогостоящими зарубежными аналогами является независимость результатов измерения от условий окружающей среды и лучшая разрешающая способность. Изготовлено около 20 таких приборов, успешно работающих на многих предприя-