

Колебательные спектры и валентное силовое поле кристалла LiCuVO_4

© В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В.И. Торгашев, А.С. Прохоров*

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Институт общей физики Российской академии наук, 117942 Москва, Россия

E-mail: shirokov@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2004 г.)

Получены поляризованные спектры комбинационного рассеяния света от монокристалла LiCuVO_4 , структура которого характеризуется наличием квазиодномерных купратных цепочек. С точностью, адекватно описывающей эксперимент, вычислены силовые константы в динамической задаче валентного силового поля для фононных мод центра зоны Бриллюэна. Из результатов следует, что в кристалле существует жесткое структурное кольцо Cu-O-V-Cu-O-V с распределенным зарядом вдоль его связей.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке по гранту президента РФ НШ-14-15.2003.2.

1. Введение

Низкоразмерные спиновые системы притягивают внимание исследователей тем, что их свойства в широком температурном интервале могут быть описаны простыми моделями с небольшим числом параметров. Изучение подобных объектов актуально и в связи с явлением высокотемпературной сверхпроводимости.

Кристалл LiCuVO_4 принадлежит к одномерным спиновым системам со своеобразным геометрическим расположением ионов Cu^{2+} (спин $1/2$) преимущественно вдоль одной оси [1], вследствие чего взаимодействие внутри цепочки преобладает по сравнению с межцепочечным [2–4]. Измерения ЯМР на ^{65}Cu и ^{51}V [5] показывают, что основным носителем магнитных свойств в кристалле LiCuVO_4 является двухвалентная медь, однако, предположительно пятивалентный ванадий также обладает небольшим магнитным моментом. По данным магнитных измерений восприимчивость имеет широкий максимум при $T_M = 28$ К, ее температурное поведение хорошо аппроксимируется в модели Боннера–Фишера одномерной антиферромагнитной цепочки со спином $1/2$ [4]. При $T_N \sim 4$ К на восприимчивости имеется узкий пик, сопровождающий переход в антиферромагнитное состояние, происходящее из-за проявления взаимодействия в других измерениях [6–7].

В настоящей работе приводятся данные измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС) монокристалла LiCuVO_4 в диапазоне $50\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ для различных геометрий рассеяния при комнатной температуре. На основе проведенных измерений и ИК данных [8] построена динамическая модель фононной подсистемы для центра зоны Бриллюэна.

2. Особенности структуры кристалла LiCuVO_4

Кристалл LiCuVO_4 имеет симметрию пространственной группы $Imma$ (D_{2h}^{28} № 72) с двумя формуль-

ными единицами в примитивной ячейке. Параметры орторомбической ячейки при комнатной температуре $a = 5.662 \text{ \AA}$, $b = 5.809 \text{ \AA}$, $c = 8.758 \text{ \AA}$ [1]. Позиции атомов — Cu ($4a$): $(0, 0, 0)$, Li ($4d$): $(1/4, 1/4, 3/4)$, V ($4e$): $(0, 1/4, 0.386)$, O1 ($8h$): $(0, 0.0164, 0.2748)$, O2 ($8i$): $(0.2352, 1/4, 0.9993)$. Структура кристалла изображена на рис. 1. Атомы O1 и O2 пронумерованы как 7–10 и 11–14 соответственно. Начало координат на рисунке смещено на $(0, 1/2, 0)$ относительно стандартной установки по Интернациональным таблицам для группы $Imma$. На рис. 1 хорошо видны Cu-O2 цепочки в направлении оси b , образованные атомами меди с номерами 1, 2 и атомами кислорода O2 с номерами 11–14.

Все четыре расстояния Cu-O в цепочке равны 1.97 \AA . Атомы кислорода двух смежных Cu -цепочек одновре-

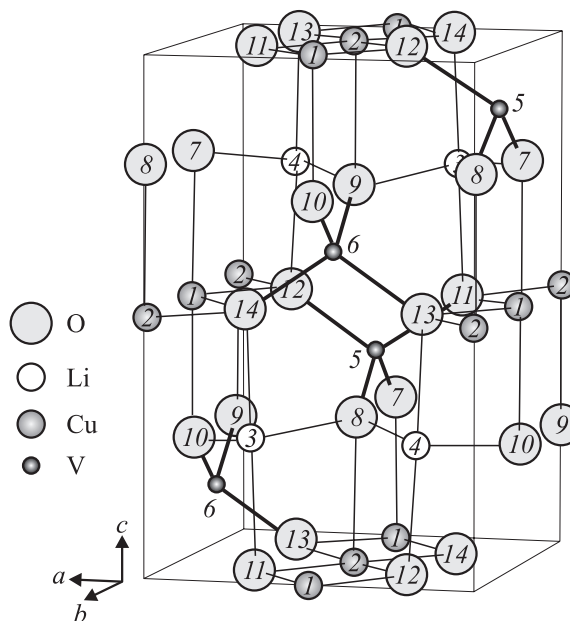


Рис. 1. Структура кристалла LiCuVO_4 . Нумерация атомов: 1, 2 — Cu ; 3, 4 — Li ; 5, 6 — V ; 7–10 — O1 ; 11–14 — O2 .

менно принадлежат двум вершинам VO_4 -тетраэдров, которые связывают цепочки между собой и образуют таким образом $Cu-V$ -слои в плоскости a, b . Два других атома кислорода $O1$ в VO_4 -тетраэдрах (номера 7–10 на рис. 1) связаны с атомами меди соседних $Cu-V$ -слоев. Длина этой $Cu-O$ -связи равна 2.41 \AA , что на 0.4 \AA больше, чем $Cu-O$ -связь в цепочке. В направлении оси a расположены цепочки, образованные атомами Li с номерами 3 и 4 и атомами кислорода $O1$ с номерами 7, 9 и 8, 10 (рис. 1). Длины связей $Li-O$ в цепочках равны 2.11 \AA , что меньше связи $Li-O$ вдоль оси c , длина которой составляет 2.18 \AA . Атомы Li , находясь в слегка искаженном октаэдрическом окружении, связывают $Cu-V$ -слои. Атомы Cu и Li расположены в центрах инверсии.

3. Экспериментальные результаты

Спектры КРС от монокристалла $LiCuVO_4$ возбуждались аргоновым лазером ($\lambda = 515.5 \text{ nm}$) и регистрировались спектрометром Jobin Yvon T64000 в геометрии обратного рассеяния. Поляризованные спектры КРС получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями орторомбической ячейки. Были использованы образцы в виде призм размером $4 \times 1 \times 1 \text{ mm}$. Результаты измерений приведены на рис. 2 и 3.

По результатам теоретико-группового анализа состав фононных мод кристалла $LiCuVO_4$ следующий [8].

КР-активных мод 15: $5A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g}$;

ИК-активных мод 20: $8B_{1u} + 6B_{2u} + 6B_{3u}$;

неактивных мод 4: $4A_u$.

Три акустические моды B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} из этого списка исключены.

Спектры инфракрасного отражения монокристалла $LiCuVO_4$ для фононов B_{2u} - и B_{3u} -типов симметрии получены и исследованы в [8] и приведены в табл. 1.

Число экспериментально наблюдаемых линий в спектрах КРС кристалла превосходит число фононных мод для центра зоны, ожидаемых из фактор-группового анализа. Особенно заметно отличие в области высоких частот (выше 650 cm^{-1}). В этой части спектра должны наблюдаться валентные ν_1 и ν_3 моды колебаний искаженных VO_4 групп (обозначения для мод тетраэдров

Таблица 1. Частоты колебаний кристалла $LiCuVO_4$

Симметрия	Частота, cm^{-1}	Примечание
$5A_g$ (КР)	152 306 450 740 872	
$2B_{1g}$ (КР)	229 353	
$4B_{2g}$ (КР)	186 249 402 735	
$4B_{3g}$ (КР)	152 213 305 848	
$6B_{2u}$ (ИК)	113 182 236 325 466 872	[8]
$6B_{3u}$ (ИК)	259 326 393 486 624 733	[8]
$4A_u$	110 303 388 591	расчет
$8B_{1u}$ (ИК)	101 178 301 362 463 513 817 904	расчет

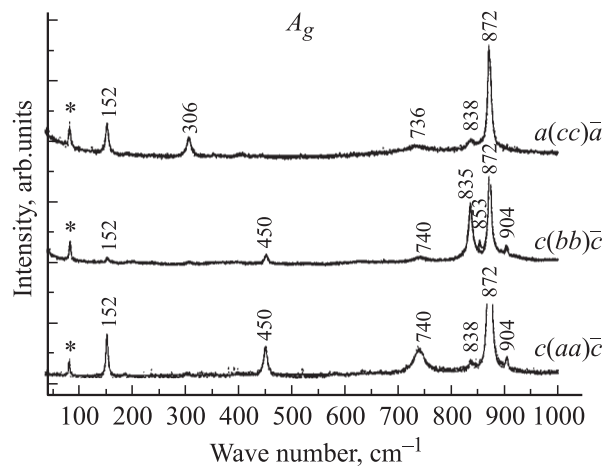


Рис. 2. Спектры КРС кристалла $LiCuVO_4$ в диагональных геометриях рассеяния, соответствующих модам A_g -типа симметрии. Точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация по методу наименьших квадратов моделью аддитивных осцилляторов. Звездочкой обозначена линия спонтанного излучения лазера.

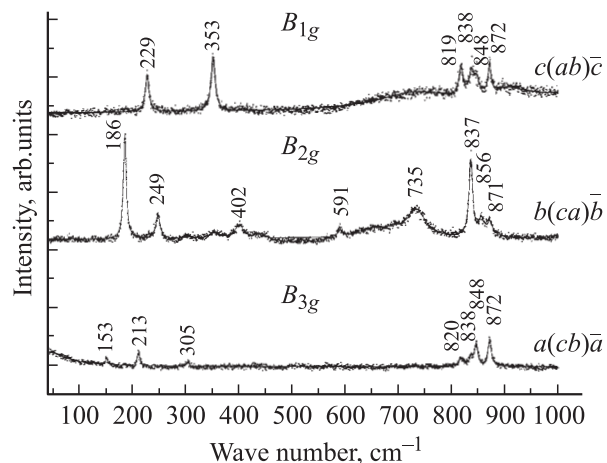


Рис. 3. Спектры КРС кристалла $LiCuVO_4$, соответствующие модам B_{1g} -типов симметрии. Точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация по методу наименьших квадратов моделью аддитивных осцилляторов.

VO_4 даны в [8]). Трехкратно вырожденное колебание ν_3 расщепляется на три моды A_g -, B_{2g} - и B_{3g} -типов симметрии. Колебание ν_1 не вырождено, в кристалле оно переходит в A_g -моду. Таким образом, в спектре КРС в высокочастотной области должно быть четыре линии: $2A_g + B_{2g} + B_{3g}$ и четыре линии в ИК спектре: $2B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$. В ИК спектре линия поглощения симметрии B_{2u} , соответствующая $V-O1$ валентному колебанию ($r = 1.67 \text{ \AA}$), имеет частоту 872 cm^{-1} , в то время как для колебания $V-O2$ ($r = 1.8 \text{ \AA}$) B_{3u} -симметрии — частоту 733 cm^{-1} [8]. Анализ динамической матрицы отдельно для каждого из колебаний $V-O1$ и $V-O2$ показывает, что валентное колебание $V-O1$ вносит вклад в спектры с A_g -, B_{3g} -, B_{2u} - и B_{1u} -симметрией, а

колебание $V-O_2$ — в спектры с A_g , B_{2g} , B_{3u} и B_{1u} . Поэтому в A_g -спектре с этими колебаниями следует отождествить линии 872 и 740 cm^{-1} , в B_{2g} — 735 cm^{-1} , а в B_{3g} — 848 cm^{-1} как самую интенсивную линию в этой области после исключения линий A_g -типа (рис. 2 и 3). Такое отождествление основано на предположении о том, что линия 733 cm^{-1} ИК спектра соответствует валентному колебанию $V-O_2$. Однако заметная линия 835 cm^{-1} в (bb) -геометрии рассеяния несомненно принадлежит валентной моде $V-O$, а присутствие этой моды (837 cm^{-1}) в симметрии B_{2g} не противоречит корреляционному анализу. На рис. 2 и 3 частоты линий, принятых за основные в приведенных ниже расчетах, выделены жирным шрифтом.

4. Динамическая модель

Исследована простая динамическая модель колебаний решетки кристалла LiCuVO_4 с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ в гармоническом приближении. В примитивную ячейку кристалла LiCuVO_4 входит 14 атомов. Размерность динамической матрицы 42×42 . Симметрия допускает 149 инвариантов второго порядка, построенных на смещениях атомов. Поэтому в общем случае потенциальная энергия будет содержать 149 констант. Требование инвариантности потенциальной энергии относительно трансляций (бесконечно малых) уменьшает число констант на 23. Фактически это требование является требованием равенства нулю частот акустических колебаний. Оставшиеся 126 констант независимы. Они полностью управляют квадратичной энергией. Диагонализация динамической матрицы дает фононные частоты колебаний кристалла. В нашем случае имеется 39 таких частот. Будем считать, что случайное вырождение для частот одинаковой симметрии отсутствует. Тогда согласно общей теории устойчивости матриц, зависящих от параметров [9], вблизи заданных (экспериментальных) значений частот достаточно учесть 39 констант взаимодействия для устойчивого описания динамики кристалла. Это означает, что можно найти такие 39 констант взаимодействия и их значения, которые приблизят частоты динамической матрицы к экспериментальным значениям с любой заранее заданной точностью.

Потенциальную энергию в динамической задаче зададим в виде

$$2V = \sum f_{i,j} q_i q_j + c_{i,j} r_i r_j \alpha_i \alpha_j + h_{i,j} r_i \alpha_i q_j, \quad (1)$$

где q_i , α_i , — изменение валентной координаты и изменение валентного угла соответственно [10]; $r_i = \sqrt{r_{i,1} r_{i,2}}$, где $r_{i,1}$, $r_{i,2}$ — равновесные расстояния, участвующие в определении угловой координаты. Вид (1) используется только для введения силовых постоянных. После подстановки в (1) выражений для q_i и α_i согласно [10] вычисления выполняются в обычном координатном пространстве. Приведение к квазидиагональному виду динамической матрицы в соответствии с симметрией кристалла проводилось с использованием симметрических координат, определенных ранее в [8].

Верхнюю границу для константы валентной связи $V-O$ в кристалле LiCuVO_4 оценим из выражения $4f = m\omega^2$, где частота $\omega = 872 \text{ cm}^{-1}$, m — масса ванадия, а число 4 характеризует тетраэдрическое окружение: $f = 5.7 \text{ mdyn}/\text{\AA}$. Аналогичная оценка для октаэдрической связи $\text{Cu}-O$ с использованием частоты $\omega = 633 \text{ cm}^{-1}$, взятой из [11] для кристалла CuO , дает $f = 2.5 \text{ mdyn}/\text{\AA}$.

Для оценки силовых констант группы VO_4 начального приближения проведены расчеты в модели (1) на основе экспериментальных частот собственных колебаний комплекса $[\text{VO}_4]^{3-}$. Частоты внутренних колебаний $[\text{VO}_4]^{3-}$ взяты из [12]: $\omega_{A_1} = 818 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_E = 319 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{F_2^1} = 780 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{F_2^2} = 368 \text{ cm}^{-1}$. Нижний индекс обозначает симметрию соответствующего колебания в предположении, что равновесная конфигурация комплекса $[\text{VO}_4]^{3-}$ имеет симметрию идеального тетраэдра. В результате расчета получены значения $f_{11} = 4.86$, $f_{12} = 0.76$, $c_{11} = 0.75$, $c_{12} = 0.19$ в единицах $\text{mdyn}/\text{\AA}$. Здесь f_{11} константа связи $V-O$, f_{12} — $(V-O_1)(V-O_2)$, c_{11} — угловая константа $O-V-O$, c_{12} — константа взаимодействия угол-угол на двух углах с общей $V-O$ связью. Отметим большие значения констант f_{12} и c_{11} , которые характеризуют величину ковалентности связей.

В качестве параметров начального приближения взяты приведенные выше силовые константы, одинаковые для обеих групп VO_4 , входящих в примитивную ячейку кристалла LiCuVO_4 . Значения констант для купратной цепочки взяты из [11]: валентная константа $\text{Cu}-O$ равна $1.28 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, а для угла $O-Cu-O$ — $0.32 \text{ mdyn}/\text{\AA}$. Стартовое значение для $\text{Li}-O$ -связи — $0.4 \text{ mdyn}/\text{\AA}$. Вычисления проводились на основе алгоритма теории возмущений [13] с использованием стандартного пакета Maple 6. Аппроксимировались частоты, приведенные в табл. 1 на основе КРС (рис. 1 и 2) и ИК [8] экспериментов, за исключением частот симметрии A_u и B_{1u} . Результаты вычислений силовых констант приведены в табл. 2. Там же приведены вариации констант, которые вызывают изменение какой-либо частоты (из полного списка включая A_u и B_{1u}) на 1 cm^{-1} . Обратим внимание на третий и даже на четвертый порядок, требуемый для вычислений. Такая „чувствительность“ констант связана с высокой нелинейностью вековых уравнений для частот в динамической задаче для данного кристалла. Сами вычисления проводились до достижения точности $|\omega_{\text{exp}} - \omega|/\omega_{\text{exp}} = 0.01\%$. Смещения ионов, соответствующие вычисленным нормальным модам, приведены на рис. 4.

Как уже указывалось, решение динамической задачи в невырожденном случае однозначно и устойчиво в некоторой области вблизи найденного решения. Это относится к математической части задачи. Перед тем, как приступить к последней, необходимо решить задачи по идентификации спектра, размерности задачи и выбора констант взаимодействия. Возможности идентификации спектра обсуждались выше. Полная динамическая задача для центра зоны Бриллюэна кристалла LiCuVO_4 должна включать 39 частот, исключая акустические колебания.

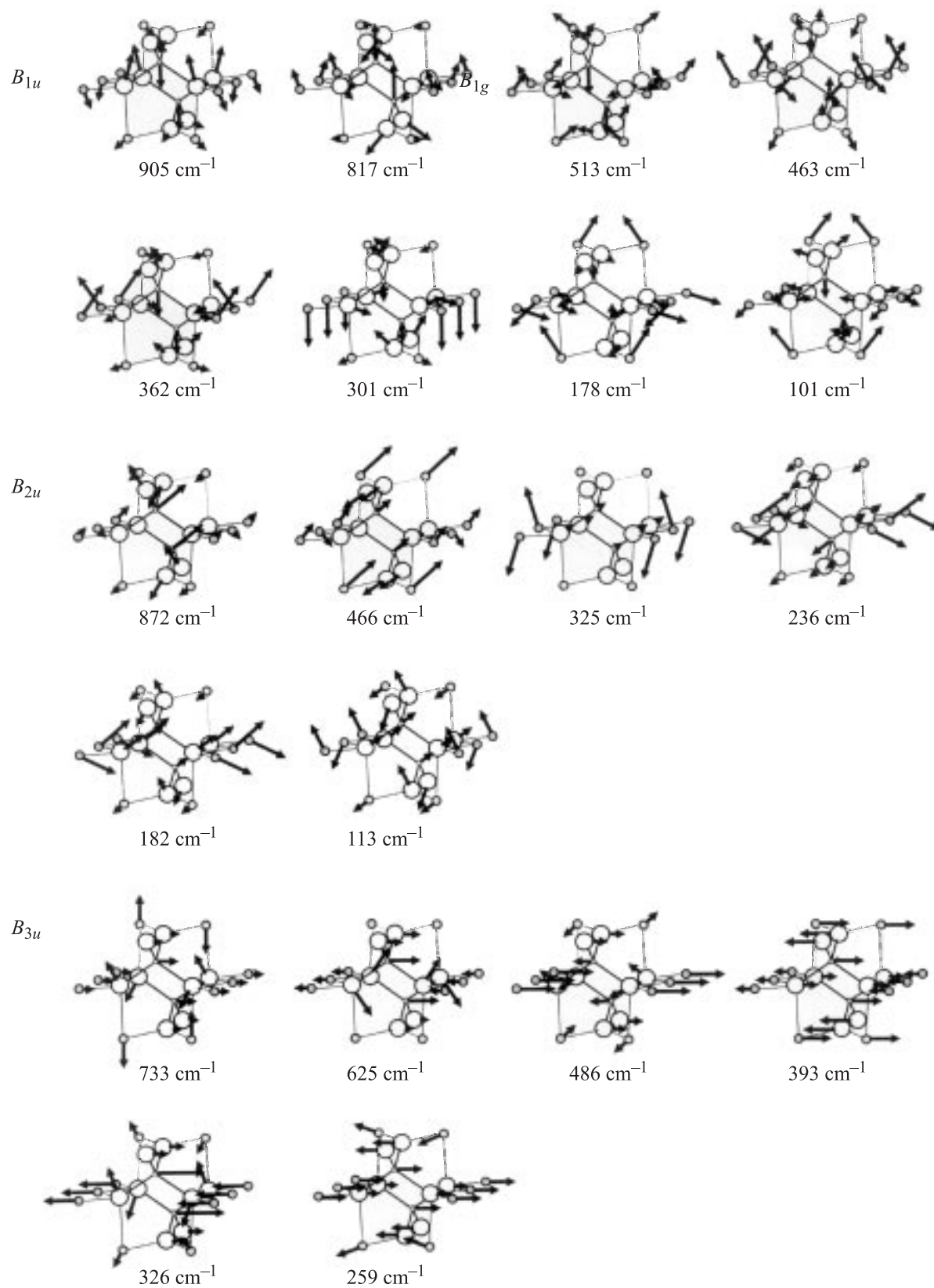


Рис. 4. Смещения ионов в нормальных фоновых модах в кристалле LiCuVO_4 . На вставке показан увеличенный фрагмент структуры, используемый для графического представления мод. Нумерация атомов согласно рис. 1.

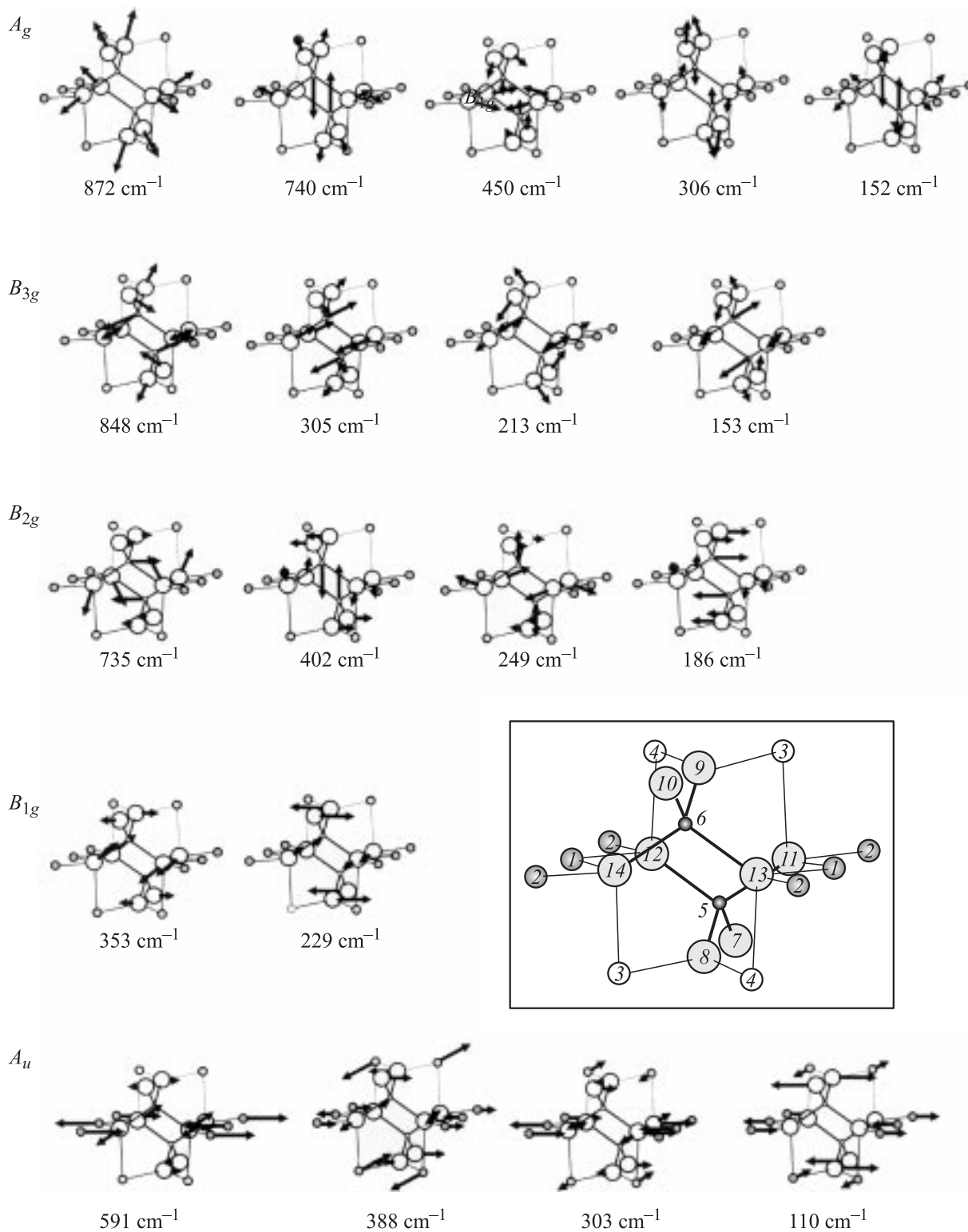


Рис. 4 (продолжение).

Введение симметрических координат позволяет исключить еще четыре уравнения для колебаний симметрии A_u и восемь уравнений для колебаний симметрии B_{1u} , поскольку частоты эти неизвестны. Однако при этом полная динамическая задача становится неустойчивой.

Отсутствие контроля за частотами симметрий A_u и B_{1u} приводит к комплексным значениям последних. Поэтому мы ввели ограничения: наименьшие частоты мод A_u и B_{1u} не должны быть меньше 100 cm^{-1} ; наибольшая частота B_{1u} -моды не может превосходить максимально

Таблица 2. Определение валентных координат и вычисленные значения силовых констант с их вариациями, приводящих к изменению какой-либо частоты из табл. 1 на 1 cm^{-1}

№ п/п	Константа	Атомы	Вид взаимодействия	Нумерация атомов согласно рис. 1	Параметр связи, Å Угол, deg	Значение констант, $\text{mdyn}/\text{Å}$
1	f_1	V–O1	$(q_1)^2$	5–7	1.67	5.48 ± 0.01
2	f_2	V–O2	$(q_2)^2$	5–11	1.80	4.488 ± 0.006
3	f_3	Cu–O2	$(q_3)^2$	1–11	1.97	1.355 ± 0.003
4	f_4	Li–O1	$(q_4)^2$	3–7	2.11	0.329 ± 0.001
5	f_5	Li–O2	$(q_5)^2$	3–11	2.18	0.5139 ± 0.0005
6	f_6	Cu–O1	$(q_6)^2$	1–7	2.41	0.146 ± 0.006
7	c_1	O1–V–O1	$(\alpha_1)^2$	7–5–8	108.7	0.273 ± 0.003
8	c_2	O1–V–O2	$(\alpha_2)^2$	7–5–11	108.9	0.162 ± 0.001
9	c_3	O2–V–O2	$(\alpha_3)^2$	11–5–12	112.3	0.708 ± 0.005
10	c_4	O2–Cu–O2	$(\alpha_4)^2$	11–1–12	85.0	0.131 ± 0.001
11	c_5	O2–Cu–O2	$(\alpha_5)^2$	11–1–13	95.0	0.313 ± 0.002
12	c_6	O2–Cu–O1	$(\alpha_6)^2$	11–1–7	91.5	0.407 ± 0.007
13	c_7	O2–Cu–O1	$(\alpha_7)^2$	14–1–7	88.5	0.488 ± 0.004
14	c_8	Cu–O1–V	$(\alpha_9)^2$	1–7–5	127.9	-0.076 ± 0.001
15	cc_1		$a_2\alpha_3$	$(7-5-11)/(7-5-12)$		-0.178 ± 0.001
16	cc_2		$a_2\alpha'_2$	$(7-5-11)/(8-5-11)$		0.136 ± 0.001
17	cc_3		$a_4\alpha_5$	$(11-1-12)/(11-1-13)$		0.418 ± 0.001
18	cc_4		$a_5\alpha'_5$	$(11-1-13)/(12-1-14)$		0.033 ± 0.002
19	cc_5		$a_4\alpha'_4$	$(11-1-12)/(13-1-14)$		0.343 ± 0.001
20	cc_6		$a_2\alpha'_2$	$(7-5-11)/(9-6-14)$		-0.040 ± 0.001
21	cc_7		$a_2\alpha'_2$	$(7-5-11)/(9-6-13)$		-0.014 ± 0.001
22	ff_1		$q_1q'_1$	$(5-7)/(5-8)$		0.15 ± 0.01
23	ff_2		q_1q_2	$(5-7)/(5-11)$		0.794 ± 0.005
24	ff_3		$q_2q'_2$	$(5-11)/(5-12)$		1.585 ± 0.006
25	ff_4		$q_3q'_3$	$(1-13)/(1-11)$		0.235 ± 0.003
26	ff_5		$q_3q'_3$	$(1-13)/(1-12)$		0.111 ± 0.003
27	ff_6		$q_3q'_3$	$(1-13)/(1-14)$		-0.286 ± 0.003
28	ff_7		$q_1q'_1$	$(5-7)/(6-9)$		0.05 ± 0.01
29	ff_8		$q_2q'_2$	$(5-11)/(6-13)$		-0.235 ± 0.006
30	ff_9		q_2q_3	$(5-11)/(1-13)$		-0.349 ± 0.003
31	ff_{10}		q_2q_3	$(5-11)/(1-11)$		0.927 ± 0.003
32	ff_{11}		q_4q_5	$(3-10)/(4-12)$		0.0497 ± 0.0003
33	ff_{12}		q_5q_5	$(3-11)/(4-12)$		-0.3374 ± 0.0005
34	ff_{13}		$q_3q'_3$	$(1-13)/(2-11)$		-0.320 ± 0.003
35	ff_{14}		q_3q_6	$(1-13)/(2-9)$		0.087 ± 0.001
36	ff_{15}		q_2q_4	$(5-11)/(3-7)$		0.518 ± 0.003
37	ff_{16}		q_2q_5	$(5-11)/(4-13)$		0.460 ± 0.001
38	ff_{17}		q_4q_5	$(3-7)/(3-11)$		-0.0380 ± 0.0003
39	ff_{18}		$q_4q'_4$	$(3-9)/(4-9)$		0.092 ± 0.001

наблюдаемую частоту спектра в области валентных колебаний группы VO_4 (904 cm^{-1}). Согласно корреляционному анализу [8], в спектр частот A_u -типа колебаний не попадают высокочастотные линии ν_1 и ν_3 группы VO_4 . Поэтому верхняя граница для частот A_u должна определяться максимальной частотой подсистемы Cu–O, т.е. не превосходить 630 cm^{-1} .

5. Обсуждение результатов

Прежде всего, подтвердим выбранную идентификацию линий спектров КРС. Как отмечено выше, очевидная неоднозначность касается линий 740 и 835 cm^{-1} для

A_g -типа и 735 и 837 cm^{-1} для B_{2g} -типа симметрии. Расчеты силовых констант с парой частот 835 и 837 cm^{-1} для указанных типов взамен пары 740 и 735 cm^{-1} приводят к сильному уменьшению величины константы f_3 связи Cu–O в цепочке вплоть до величины, характерной для связи Li–O. Исходя из этого, мы пришли к выводу, что присутствие этих частот в спектре КРС связано со структурным изменением, произошедшим в поверхностном слое в результате замещения Cu на Li в купратных цепочках. Это возможно по двум причинам. Во-первых, из-за высокой подвижности Li [14] и механизма упорядочения подрешеток Li–Cu в процессе роста кристалла: выходящие на поверхность вакансии в

большей степени заполняются высокоподвижными атомами Li. Во-вторых, как кислородсодержащий кристалл LiCuVO_4 при хранении в воздушной среде адсорбирует на поверхности водород, который способствует замещению иона Cu^{2+} на Li^+ .

Рассмотрим результаты расчетов, приведенных в табл. 2. Различие констант $V-O1$ ($f1 = 5.48 \text{ mdyn}/\text{\AA}$) и $V-O2$ ($f2 = 4.488 \text{ mdyn}/\text{\AA}$) отражает различие длин связей 1.67 и 1.8 \AA соответственно, причем в выражении $f1/f2 = (r2/r1)^n$ значение $n \sim 2.66$. Уменьшенные величины валентных констант $f2$ $V-O$ - и $f3, f6$ $\text{Cu}-O$ -связей по сравнению с приведенной выше оценкой верхних границ указывают на присутствие в пространстве между этими атомами заряда, который экранирует потенциал взаимодействия между ионами. Для атома Cu константа $f6 = 0.146 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, что почти на порядок меньше константы $f3 = 1.355 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ в Cu-цепочке. Константа $f6$ вместе с константой $f5$ $\text{Li}-O2$ -связи определяют величину связи $\text{Cu}-V$ -слоев между собой. Небольшое значение этих констант согласуется со слоистостью кристалла вдоль c -направления. Малое значение константы $f6$ наряду с большими значениями угловых констант $c7$ и $c8$ является следствием наличия распределенного заряда в пространстве над Cu-цепочкой.

Силовая константа $f3$ имеет аномально большое значение $1.585 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ (табл. 2). Эта константа определяет изменение потенциальной энергии при одновременном изменении двух длин связей $V-O2$ между атомами с номерами 5–11 и 5–12. Вместе с большим значением угловой константы, связанной с этими же атомами, данный факт свидетельствует о большой величине заряда, находящегося в пространстве между атомами V, принадлежащих смежным тетраэдрам (атомы 5, 6 на рис. 1), и вдоль этих $V-O2$ -связей. Учитывая большое значение угловой константы $c5$ между 11–1–13 атомами Cu-цепочки (см. также величину констант $c6, c7$), можно говорить о существовании жесткого структурного $\text{Cu}-O-V-O-\text{Cu}$ -кольца, образованного атомами с номерами $1 \rightarrow 11 \rightarrow 5 \rightarrow 12 \rightarrow 1 \rightarrow 14 \rightarrow 6 \rightarrow 13 \rightarrow 1$, вдоль которого распределен значительный электронный заряд.

Линии с частотами 740 и 735 cm^{-1} отличаются от остальных линий спектра большой шириной. Возможной причиной, приводящей к уширению линий, может быть связь с магнитной подсистемой кристалла [8]. Магнитный атом Cu в колебаниях g -типа не участвует, так как находится в центре инверсии. Однако смещения близлежащих атомов кислорода приводят к изменению угла связи $\text{Cu}-O2-\text{Cu}$ в цепочке, изменяя тем самым константу обменного взаимодействия [15] или основное состояние для фононной подсистемы. Кроме такого механизма возможен механизм через обменное взаимодействие с распределенным зарядом вдоль $\text{Cu}-O-V-O-\text{Cu}$ -кольца. Из-за большой величины констант $f3$ и $f2$ изменение расстояния $V-O2$ при смещениях кислородов Cu-цепочки будет приводить к

заметному изменению потенциальной энергии, что не может не привести к изменению константы обмена (в адиабатическом приближении рассматриваемая потенциальная энергия есть энергия основного состояния для электронной подсистемы).

В заключение отметим возможные причины появления „лишних“ линий. Кристалл LiCuVO_4 непрозрачен в видимом диапазоне, поэтому при небольшой глубине проникновения лазерного луча велика вероятность влияния поверхностных эффектов, одним из которых является структурное изменение поверхностных слоев кристалла за счет внедрения атомов из воздуха. Другим поверхностным эффектом является изменение симметрии кристалла, связанной с существованием границы, что приводит к изменению правил отбора. Сюда относят как изменение трансляционной симметрии вблизи поверхности (вдоль нормали к ней), так и потерю плоскости отражения, параллельной поверхности. Последнее приводит к появлению линий как из ИК спектра, так и неактивных при симметрии массивного образца. Эти эффекты тем меньше, чем больше глубина проникновения луча. Большая концентрация мощности излучения при микро-КРС измерениях в поглощающих кристаллах может приводить к большому локальному разогреву области измерения. С учетом суперионных свойств кристалла LiCuVO_4 [14] этот факт может способствовать обеднению области измерения атомами Li. Кроме того, возможны нелинейные эффекты, связанные с многофононными процессами. Подтверждением может служить V_{1g} -спектр, приведенный на рис. 3, где присутствуют линии в области валентных колебаний группы VO_4 на фоне широкой диффузной полосы. Наконец еще одна причина появления дополнительных линий — присутствие магнитного атома в структуре. В этом случае за счет магнон-магнонного [16] и магнон-фононного [17] взаимодействий в парафазе возможно появление дополнительных линий в области спектра фононных возбуждений. Для разделения названных выше причин появления дополнительных линий в спектре необходимы дальнейшие исследования.

6. Заключение

Впервые получены поляризованные фононные спектры КРС кристалла LiCuVO_4 при комнатной температуре. Приведена полная информация о компонентах тензора поляризуемости α_{ij} и выполнена симметричная идентификация линий. Сравнение экспериментальных спектров и фактор-групповых предсказаний показало хорошую корреляцию, что позволяет сделать вывод о достоверности $Imma-D_{2h}^{28}$ (№ 72) группы симметрии для описания структуры кристалла LiCuVO_4 .

Численно точно в модели валентного силового поля рассчитаны константы взаимодействия, адекватно описывающие приведенные в настоящей работе спектры КРС вместе со спектрами ИК, полученными ранее [8]. Из анализа значений констант силового поля следует вывод

о существовании в кристалле LiCuVO_4 жесткого структурного кольца Cu-O-V-Cu-O-V с распределенным зарядом вдоль его связей.

Список литературы

- [1] M.A. Lafontaine, M. Leblanc, G. Ferey. *Acta Cryst. C* **45**, 1205 (1989).
- [2] M. Yamaguchi, T. Furuta, M. Ishikawa. *J. Phys. Soc Japan* **65**, 2998 (1996).
- [3] А.Н. Васильев. Письма в ЖЭТФ **69**, 828 (1999).
- [4] A.N. Vasil'ev, L.A. Ponomarenko, H. Manaka, I. Yamada, M. Isobe, Y. Ueda. *Phys. Rev. B* **64**, 024419 (2001).
- [5] T. Tanaka, H. Ishida, M. Matsumoto, S. Wada. *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 308 (2002).
- [6] H. Saji. *J. Phys. Soc. Japan* **33**, 671 (1972).
- [7] Ch. Kegler, N. Buttgen, H.-A. Krug von Nidda, A. Krimmel, L. Svistov, B.I. Kochelaev, A. Loidl, A. Prokofiev, W. Assmus. *Eur. Phys. J. B* **22**, 321 (2001).
- [8] B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, V.I. Torgashev, V.B. Shirokov, A.V. Prokofiev, W. Assmus. *Eur. Phys. J. B* **23**, 427 (2001).
- [9] В.И. Арнольд. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. Наука, М. (1978). 304 с.
- [10] Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М. (1960). 358 с.
- [11] G. Kliche, Z.V. Popovic. *Phys. Rev. B* **42**, 10060 (1990).
- [12] К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Мир, М. (1966). 412 с.
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Наука, М. (1989). 768 с.
- [14] Л.С. Парфеньева, А.И. Шелых, И.А. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский, И.Г. Васильева. *ФТТ* **45**, 1991 (2003).
- [15] Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Ushida. *Phys. Rev. B* **59**, 5326 (1998).
- [16] А.И. Ахиезер, В.Г. Барьяхтар, С.В. Пелетминский. Спиновые волны. Наука, М. (1967). 368 с.
- [17] Г. Гюнтеродт, Р. Цейер. В сб.: Рассеяние света в твердых телах. Вып. 4 / Под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта. Мир, М. (1986). С. 241. [Light scattering in solids IV / Ed. M. Cardona, G. Gunterodt. Springer-Verlag, Berlin (1984)].