

## О магнитном коллапсе в сильно сжатом твердом кислороде

В.М. Калита

*Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина*

В.М. Локтев

*Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины,  
ул. Метрологическая, 14-б, г. Киев, 03143, Украина  
E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 12 августа 2005 г., после переработки 30 сентября 2005 г.

Предпринята попытка дать теоретическую интерпретацию наблюдаемому коллапсу магнитного состояния в твердом кислороде под действием давления. Основное предположение опирается на возрастающую с увеличением давления роль биквадратичного межмолекулярного обмена, который приводит к неустойчивости исходного антиферромагнитного состояния.

Зроблено спробу дати теоретичну інтерпретацію колапсу магнітного стану, що спостерігається в твердому кисні під дією тиску. Основне припущення спирається на зростаючу зі зростанням тиску роль біквадратичного міжмолекулярного обміну, який призводить до нестійкості вихідного антиферромагнітного стану.

PACS: 61.12.-q, 62.50.+p, 75.10.-b

**Ключевые слова:** твердый кислород, биквадратичный обмен, магнитный коллапс, одноионная анизотропия

### Введение

Непрерывная связь между кристаллическими структурами термодинамически стабильных фаз —  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — твердого кислорода и магнитными (обменными) межмолекулярными взаимодействиями, можно считать, давно и хорошо установлена [1–4] (см. также детальный обзор [5]). В последние годы повышенный интерес вызывает изучение кислородных фаз  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\xi$  — высокого давления, для которых подобная связь также прослеживается [6–10]. При вызванном внешним давлением  $P$  фазовом структурном переходе из  $\alpha$ -фазы в  $\delta$ -фазу происходит (по сути, вынужденная) подстройка двухподрешеточной антиферромагнитной структуры под конкретную кристаллическую структуру  $\delta$ -фазы [8], а при  $\delta$ -переходе магнитное упорядочение пропадает вообще, или коллапсирует [11–14], что в работах [15–17] связывается с образованием устойчивых синглетных комплексов  $O_4$ .

Тем большее удивление вызвало недавнее сообщение Гончаренко [18], которому методом нейтронной дифракции удалось не косвенно, а непосредственно наблюдать магнитный коллапс внутри одной кристаллической структуры, а именно  $\delta$ - $O_2$ . В области ее существования имеются, как оказалось, два стабильных в магнитном отношении состояния: магнитоупорядоченное (в обозначениях [18])  $\delta$ -I и при более высоких  $P$  немагнитное  $\delta$ -II. При низких температурах ( $T \leq 100$  К) этот коллапс сопровождается, как говорилось, магнитоструктурный переход  $\delta$ -I  $\rightarrow$   $\varepsilon$ , однако в области температур  $T > 100$  К и  $P \approx 8$  ГПа исчезновение магнитного отклика в спектрах рассеяния нейтронов происходит без какого бы то ни было (во всяком случае, наблюдаемого) изменения симметрии кристаллической решетки, которая, как известно (см. [5]), для  $\delta$ - $O_2$  является орторомбической, и фазовый переход  $\delta$ -I  $\rightarrow$   $\delta$ -II является магнитным.

Напомним, что вследствие незаполненности  $\pi$ -состояний и наличия спина в основном состоянии молекул  $O_2$  обменная составляющая вносит существенный вклад в их межмолекулярные парные взаимодействия. В результате гибридизация этих состояний приводит к сильной обменной связи, которая, в свою очередь, зависит от взаимного направления спинов электронов. Тем самым, устанавливая то или иное магнитное упорядочение, можно «регулировать» силу межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, влиять на кристаллическую структуру. Разумеется, в реальной системе выбор между симметрией решетки и видом магнитного порядка происходит самосогласованно и определяется минимумом свободной энергии при данных  $T$  и  $P$ .

В рамках гейзенберговской с учетом одномолекулярной анизотропии модели, которая обычно и используется для описания магнитокристаллических структур (см. [5,19]), получить обнаруженное в работе [18] явление, по-видимому, не представляется возможным. В этом случае следовало бы предположить, что при сжатии кристалла антиферромагнитное межспиновое взаимодействие уменьшается так, что при некотором давлении становится сравнимым с исходно малой одночастичной (в твердом кислороде одномолекулярной) анизотропией и основным состоянием молекулы  $O_2$ , по существу, становится ван-Флекковский синглет.

В то же время обменное взаимодействие двух спинов  $S_1$  и  $S_2$  состоит не только из обычного скалярного произведения  $S_1 S_2$ , а включает все возможные произведения  $(S_1 S_2)^{2S}$  [20]. Поскольку в молекуле  $O_2$  спин  $S = 1$ , обменное взаимодействие пары молекул с необходимостью должно содержать не только билинейный (гейзенберговский), но и биквадратичный обмен, определяемый  $(S_1 S_2)^2$ . Как и гейзенберговский, биквадратичный обмен определяется виртуальными межмолекулярными переходами электронов, однако возникает в следующем порядке теории возмущений по параметру  $t/\Delta E_{CT}$  ( $t$  — матричный элемент перехода с рождением заряженных пар  $O_2^+ O_2^-$ , а  $\Delta E_{CT}$  — разность между энергиями возбужденного состояния с переносом заряда и начальным нейтральным состоянием  $O_2 O_2$ ). При этом вклад в величину биквадратичного обмена должно давать состояние  $O_2^{2+} O_2^{2-}$ , которое обычно не учитывается ввиду малой вероятности двухэлектронных процессов. Однако не исключено, что их роль может (и должна) повышаться при сближении молекул.

Биквадратичный обмен можно рассматривать и как эффективный вклад в межспиновые взаимодействия, осуществляемые посредством спин-упругого взаимодействия [20,21]. С помощью таких взаимо-

действий в [2] был объяснен фазовый переход из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу, а соответствующее биквадратичное по спинам слагаемое можно учитывать при феноменологическом описании эффектов проявления биквадратичного обмена. Но нужно отметить, что для этих двух разных по своей природе механизмов возникновения биквадратичного обмена соответствующие ему константы могут иметь, вообще говоря, разные знаки.

Исследуя магнитные свойства подвергнутого сжатию твердого кислорода, будем считать, что между молекулами  $O_2$  существует антиферромагнитный (с положительной константой) гейзенберговский обмен, а также биквадратичный обмен. Влияние сжатия на изменение магнитного состояния твердого кислорода будет учтено через зависимость констант гейзенберговского и биквадратичного обменов от величины приложенного давления. При этом будет показано, что если при усилении сжатия величина биквадратичного обмена растет быстрее гейзенберговского, то происходит фазовый переход из антиферромагнитного в неполяризованное спиновое состояние молекул  $O_2$ , который может отвечать наблюдаемому в экспериментах коллапсу магнетизма в твердом  $O_2$ .

### Гамильтониан и энергия межспиновых взаимодействий

Гамильтониан двухподрешеточного легкоплоскостного с одночастичной анизотропией антиферромагнетика с билинейными и биквадратичными обменными взаимодействиями запишем в виде [20,22]

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta} J_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta} \mathbf{S}_{\mathbf{n}_\alpha} \mathbf{S}_{\mathbf{m}_\beta} + \sum_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta} K_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta} (\mathbf{S}_{\mathbf{n}_\alpha} \mathbf{S}_{\mathbf{m}_\beta})^2 - D \sum_{\mathbf{n}_\alpha} [(S_{\mathbf{n}_\alpha}^Z)^2 + (S_{\mathbf{n}_\alpha}^X)^2], \quad (1)$$

где  $\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta$  — векторы, которые задают положения спинов молекул  $O_2$ ;  $\alpha, \beta = 1, 2$  нумеруют подрешетки;  $J_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta}$  и  $K_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta}$  — константы билинейного и биквадратичного обменных взаимодействий;  $\mathbf{S}_{\mathbf{n}_\alpha}$  — оператор спина;  $D$  — константа одночастичной анизотропии, относящейся к легкоплоскостному типу. Примем во внимание, что  $J_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta}$  и  $K_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta}$  зависят от межмолекулярных расстояний, которые изменяются по мере приложения к кристаллу давления. В то же время, поскольку одночастичная анизотропия имеет внутримолекулярную природу, будем полагать  $D(P) = D$ .

Полагая в простейшем приближении самосогласованного поля, что реализуются только двухподрешеточные состояния, запишем энергию, отвечающую гамильтониану (1):

$$E = \sum_{\alpha\beta} [J_{\alpha\beta}(P) - \frac{1}{2}K_{\alpha\beta}(P)] \mathbf{s}_\alpha \mathbf{s}_\beta + \sum_{\substack{\alpha\beta \\ jk}} K_{\alpha\beta}(P) Q_\alpha^{jk} Q_\beta^{jk} - D \sum_{\alpha\beta} (Q_\alpha^{ZZ} + Q_\alpha^{XX}), \quad (2)$$

где  $\mathbf{s}_\alpha, \mathbf{s}_\beta$  — средние спинов в подрешетках, а  $Q_\alpha^{jk}$  — средние значения компонент тензора 2-го ранга квадрупольного спинового момента [22], задаваемого симметризованными произведениями  $(S_\alpha^j S_\alpha^k + S_\alpha^k S_\alpha^j) / 2$  спиновых операторов, где индексы принимают значения  $j, k = X, Y, Z$ . Константы в (2) связаны с параметрами гамильтониана (1) соотношениями

$$J_{\alpha\beta}(P) = \sum_{\mathbf{n}_\alpha} J_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta}, \quad K_{\alpha\beta}(P) = \sum_{\mathbf{n}_\alpha} K_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta};$$

при этом результат суммирования обменных параметров при сжатии кристалла зависит от  $P$ .

Определение спиновой конфигурации, в которой энергия (2) принимает минимальное значение, достаточно сложная задача. Дело в том, что в рассматриваемом случае конечной легкоплоскостной одночастичной анизотропии и конечного биквадратичного обмена неприменим квазиклассический подход, в котором предполагается, что модуль спинов постоянен, а изменяться может лишь их взаимная ориентация. Одночастичная анизотропия приводит к перемешиванию различных состояний спинового мультиплета, в результате чего средний спин и при  $T = 0$  оказывается меньше  $S (= 1)$ . Биквадратичный обмен также способствует этому и даже сам по себе может стабилизировать неполяризованное состояние (с проекцией  $s^Z = 0$ ) молекулы в качестве основного.

При анализе спиновых конфигураций спиновых систем, подобных (1), ранее [20,22] использовался подход, основанный на процедуре самосогласования. Однако, как недавно показано [23,24], при определении спиновых конфигураций таких систем может быть использован термодинамический подход, который при определении основного состояния системы и фазовых превращений позволяет применять методы теории фазовых переходов Ландау.

### Уравнения основного состояния

При расчете энергии основного состояния согласно выражению (2) учтем, что для коллинеарной антиферромагнитной двухподрешеточной спиновой конфигурации, отвечающей  $\delta\text{-O}_2$ , волновые функции основного состояния спинов имеют вид [22]

$$|\psi_{\mathbf{n}_\alpha}\rangle = \cos \varphi_{\mathbf{n}_\alpha} |1\rangle + \sin \varphi_{\mathbf{n}_\alpha} |-1\rangle, \quad (3)$$

где  $\varphi_{\mathbf{n}_\alpha}$  — параметр перемешивания состояний  $|1\rangle, |-1\rangle$ . В однородном магнитном состоянии функция (3) не зависит от  $\mathbf{n}_\alpha$ , или

$$|\psi_\alpha\rangle = \cos \varphi_\alpha |1\rangle + \sin \varphi_\alpha |-1\rangle. \quad (4)$$

При этом проекции средних спинов подрешеток на ось антиферромагнетизма равны

$$\begin{aligned} s_\alpha &= \cos 2\varphi_\alpha, \quad Q_\alpha^{ZZ} = 1, \\ Q_\alpha^{XX} &= (1 + \sin 2\varphi_\alpha) / 2, \\ Q_\alpha^{YY} &= (1 - \sin 2\varphi_\alpha) / 2, \end{aligned}$$

а недиагональные компоненты тензора  $Q_\alpha^{jk}$  равны нулю. Из этих соотношений видно, что параметры спиновой поляризации зависят от величины  $\varphi_\alpha$ , а поэтому при подстановке этих соотношений в (2) получим выражение для энергии, зависящей от  $\varphi_\alpha$ .

Таким образом, в представлении (4) энергия основного состояния будет функцией поляризации и записывается в виде

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\alpha,\beta} [J_{\alpha\beta}(P) - \frac{1}{2}K_{\alpha\beta}(P)] \cos 2\varphi_\alpha \cos 2\varphi_\beta + \\ &+ \sum_{\alpha,\beta} K_{\alpha\beta}(P) [1 + \frac{1}{4}(1 + \sin 2\varphi_\alpha)(1 + \sin 2\varphi_\beta) + \\ &+ \frac{1}{4}(1 - \sin 2\varphi_\alpha)(1 - \sin 2\varphi_\beta)] - \\ &- D \sum_{\alpha,\beta} [1 + \frac{1}{2}(1 + \sin 2\varphi_\alpha)]. \end{aligned} \quad (5)$$

Полученное выражение (5) для энергии основного состояния позволяет определить спиновые конфигурации путем ее минимизации по параметрам  $\varphi_\alpha$ , определяющим величину спиновой поляризации молекул кислорода. Эта процедура более последовательна, чем самосогласование. При этом нужно отметить, что выражение (5) принципиально отличается от традиционного представления термодинамических потенциалов, приведенных в том числе и в работах [25–27], так как позволяет проследить (см. ниже) за процессом поляризации одноионных состояний при фазовых переходах.

Минимизируя (5) по параметрам  $\varphi_\alpha$ , запишем уравнения для определения равновесной спиновой конфигурации антиферромагнетика:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \varphi_1} &= - \{4[J_{11}(P) - K_{11}(P)] \sin 2\varphi_1 + D\} \cos 2\varphi_1 - \\ &- 2[2J_{12}(P) - K_{12}(P)] \sin 2\varphi_1 \cos 2\varphi_2 + \\ &+ 2K_{12}(P) \cos 2\varphi_1 \sin 2\varphi_2 = 0; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \varphi_2} = & -\{4[J_{22}(P) - K_{22}(P)] \sin 2\varphi_2 + D\} \cos 2\varphi_2 - \\ & -2[2J_{12}(P) - K_{12}(P)] \sin 2\varphi_2 \cos 2\varphi_1 + \\ & + 2K_{12}(P) \cos 2\varphi_2 \sin 2\varphi_1 = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Видно, что система уравнений (6), (7) вследствие эквивалентности подрешеток симметрична относительно замены  $\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2$ , при этом  $J_{11} = J_{22}$ ,  $K_{11} = K_{22}$ .

### Анализ спиновых конфигураций и фазовых переходов между ними, индуцированных внешним давлением

Система уравнений (6), (7) допускает существование решений с  $\cos 2\varphi_1$  и  $\cos 2\varphi_2$  не равными нулю. Однако, что очень важно, эта система имеет и два типа неполяризованных состояний с  $\cos 2\varphi_1 = \cos 2\varphi_2 = 0$ .

1. Состояния с эквивалентными квадрупольными спиновыми моментами молекул обеих подрешеток реализуется при  $\varphi_1 = \varphi_2 = \pi/4$ . При этом спиновая плотность в обеих подрешетках представляет собой одноосные, сплюснутые вдоль оси  $Y$  эллипсоиды вращения. Компоненты этого квадрупольного момента равны:  $Q_1^{ZZ} = Q_2^{ZZ} = 1$ ,  $Q_1^{XX} = Q_2^{XX} = 1$ ,  $Q_1^{YY} = Q_2^{YY} = 0$ . В магнитном отношении такое состояние является одноподрешеточным; его энергия  $E_I = 4[K_{11}(P) + K_{12}(P) - D]$ .

2. Двухподрешеточное квадрупольное состояние реализуется, когда  $\varphi_1 = -\varphi_2 = \pi/4$ . В нем спиновая плотность имеет вид также сплюснутых одноосных эллипсоидов вращения, но у первой подрешетки ось эллипсоида параллельна оси  $Y$ , а у второй — оси  $X$ . Действительно, в этом случае следует говорить о двухподрешеточной структуре, так как компоненты квадрупольного момента молекул обеих подрешеток принимают следующие значения:  $Q_1^{ZZ} = Q_2^{ZZ} = 1$ ,  $Q_1^{XX} = Q_2^{YY} = 1$ ,  $Q_1^{YY} = Q_2^{XX} = 0$ . Энергия этого состояния  $E_{II} = 4K_{11}(P) + 2K_{12}(P) - 3D$ . Когда  $K_{\alpha\beta} < 0$ , минимальной оказывается энергия  $E_I$ . Если же  $D < 2K_{12}$ , то преимущественным будет состояние с энергией  $E_{II}$ .

Рассмотрим теперь решения системы (6), (7), когда величины поляризации спинов подрешеток не равны нулю. При этом сначала обсудим предельный случай изотропного антиферромагнетика с  $D = 0$ . Антиферромагнитной фазе отвечает решение  $\sin 2\varphi_1 = \sin 2\varphi_2 = 0$ , при котором спины подрешеток имеют предельную поляризацию  $\cos 2\varphi_1 = -\cos 2\varphi_2 = 1$ , или  $\varphi_1 = 0$ , а  $\varphi_2 = \pi/2$ . Квадрупольный спиновый момент в этом случае отвечает вытянутому одноосному эллипсоиду вращения с осью, лежащей вдоль вектора среднего спина подрешетки. При этом  $Q_1^{ZZ} = Q_2^{ZZ} = 1$ ,  $Q_1^{XX} = Q_2^{XX} = 1/2$ ,  $Q_1^{YY} = Q_2^{YY} = 1/2$ . Энергия такой антиферромагнитной фазы

$$E_{AFM}(P) = 2[J_{11}(P) + K_{11}(P)] - 2[J_{12}(P) - 2K_{12}(P)],$$

а энергии одно- и двухподрешеточных квадрупольных фаз  $E_I(P) = 4[K_{11}(P) + K_{12}(P)]$  и  $E_{II}(P) = 2[2K_{11}(P) + K_{12}(P)]$  соответственно.

При отрицательных величинах биквадратичного обмена возможен индуцированный давлением фазовый переход I рода из антиферромагнитного состояния в квадрупольное одноподрешеточное состояние, условием которого служит равенство  $E_{AFM}(P) = E_I(P)$ , или

$$J_{11}(P_1) - J_{12}(P_1) = K_{11}(P_1), \quad (8)$$

где  $P_1$  — давление, при котором происходит этот фазовый переход\*. В твердом кислороде  $J_{12}(P) > 0$ , величина  $J_{11}(P)$ , скорее всего, тоже положительна, а их разность в левой части уравнения (8) отрицательна. Таким образом, константа  $K_{11}$  в правой части (8) также должна быть отрицательной.

Если  $K_{12}(P) > 0$ , то из условия равенства энергий  $E_{AFM}(P) = E_{II}(P)$  можно найти величину давления  $P_2$ , при котором происходит фазовый переход I рода из антиферромагнитной фазы в квадрупольную двухподрешеточную фазу, когда

$$J_{12}(P_2) - J_{11}(P_2) = K_{12}(P_2) - K_{11}(P_2). \quad (9)$$

\* Другими словами, условие формирования квадрупольной фазы соответствует, казалось бы, жесткому требованию более быстрого роста величины  $K_{n_\alpha m_\beta}(P)$  по сравнению с  $J_{n_\alpha m_\beta}(P)$ . Однако такая возможность вполне может реализоваться. Действительно, обменные константы в силу экспоненциального убывания атомных волновых функций с расстоянием также, как правило, убывают экспоненциально. Поэтому для обезразмеренного межмолекулярного расстояния  $x$  величины  $J$  и  $K$  пропорциональны соответственно  $\exp(-x)$  и  $\exp(-2x)$ . Из этого, в частности, следует, что если условие (8) имеет место в высокосжатом кислороде, или для  $x \sim 1$ , то в исходном (несжатом) состоянии, когда  $x \gg 1$ , должно выполняться неравенство  $J \gg K$ . Но можно сказать и иначе: убывание межмолекулярного расстояния приводит к росту параметра  $t/\Delta E_{CT}$  (см. выше), разложение по которому при высоких  $P$  теряет смысл и фактически пропадает различие между величинами билинейного и биквадратичного обменов.

Отметим, что обсуждаемые фазовые переходы, как показано в [20,28], не зависят от температуры.

Определим условия фазовых переходов, индуцированных давлением, при учете одночастичной анизотропии. В антиферромагнитной фазе модули векторов средних спинов подрешеток и величины компонент квадрупольного спинового момента в обеих подрешетках одинаковые. В этом случае из (6), (7) получим выражения для величин поляризации обеих подрешеток на ось квантования:

$$s_1(P) = -s_2(P) = \sqrt{1 - \frac{D^2}{16[J_{12}(P) - J_{11}(P) + K_{11}(P)]^2}}. \quad (10)$$

Из (10) следует, что поляризация подрешеток  $s_1(P) = -s_2(P) = 0$  при давлении  $P_3$ , когда выполняется равенство

$$D = 4[J_{12}(P_3) - J_{11}(P_3) + K_{11}(P_3)]. \quad (11)$$

Энергия состояния (10) описывается выражением

$$E_{AFM}(P) = 2[J_{11}(P) - J_{12}(P) + K_{11}(P)] + 4K_{12}(P) - 3D - \frac{D^2}{8[J_{12}(P) - J_{11}(P) + K_{11}(P)]}. \quad (12)$$

Точку фазового перехода из антиферромагнитной фазы в квадрупольную одноподрешеточную фазу найдем из условия равенства энергий этих фаз. Из равенства  $E_{AFM}(P) = E_I(P)$  получим уравнение для величины критического давления  $P_{cr}$  этого фазового перехода:

$$2[J_{12}(P_{cr}) - J_{11}(P_{cr}) + K_{11}(P_{cr})] + \frac{D^2}{8[J_{12}(P_{cr}) - J_{11}(P_{cr}) + K_{11}(P_{cr})]} = D. \quad (13)$$

Видно, что условие (13) выполняется одновременно с выражением (11). Это означает, что при учете одночастичной анизотропии давление индуцирует непрерывный фазовый переход II рода из антиферромагнитной фазы в квадрупольную одноподрешеточную фазу.

Если  $K_{12}(P) > 0$ , то при большом  $P$  устойчивым будет квадрупольное двухподрешеточное состояние. При этом давление будет индуцировать фазовый переход I рода из антиферромагнитного состояния (10) в квадрупольное двухподрешеточное состояние. Из равенства энергий этих фаз получим уравнение для величины давления  $\tilde{P}_{cr}$  этого фазового перехода:

$$2[J_{11}(\tilde{P}_{cr}) - J_{12}(\tilde{P}_{cr}) - K_{11}(\tilde{P}_{cr})] + 2K_{12}(\tilde{P}_{cr}) - \frac{D^2}{8[J_{12}(\tilde{P}_{cr}) - J_{11}(\tilde{P}_{cr}) + K_{11}(\tilde{P}_{cr})]} = 0, \quad (14)$$

причем  $\tilde{P}_{cr} < P_{cr}$ .

В итоге, при отрицательных знаках констант биквадратичного обмена давление индуцирует фазовый переход II рода из антиферромагнитного состояния в квадрупольное одноподрешеточное состояние с отсутствующей спиновой поляризацией молекул. Непрерывность этого перехода обеспечивает исходно малая одночастичная анизотропия. При положительном биквадратичном межподрешеточном обмене фазовый переход из антиферромагнитной фазы в квадрупольную двухподрешеточную фазу протекает скачкообразно. Первый род этого перехода связан с тем, что в антиферромагнитной фазе компоненты квадрупольного спинового момента молекул обеих подрешеток одинаковы, тогда как в квадрупольной фазе структура имеет две подрешетки, различаемые величинами квадрупольного спинового момента молекул.

### Заключение

Таким образом, в предположении неодинакового изменения констант билинейного и биквадратичного обменов при сжатии  $\delta$ -кислорода удастся объяснить, почему антиферромагнитная фаза становится неустойчивой, а магнитное состояние коллапсирует. В зависимости от знака констант биквадратичного обмена такое немагнитное состояние может быть либо одноподрешеточным, либо двухподрешеточным. По-видимому, в магнитном отношении (имеется в виду реакция на введение внешнего магнитного поля) эти состояния не должны существенно отличаться друг от друга. Однако индуцированный давлением фазовый переход из антиферромагнитного состояния в квадрупольное одноподрешеточное протекает непрерывно, тогда как переход в квадрупольное двухподрешеточное — I рода. Поэтому выяснение рода фазового перехода — интересный аспект дальнейших измерений процесса коллапса.

Следует сказать, что, желая проанализировать основные физические причины магнитного коллапса в твердом  $O_2$ , мы предположили, что он имеет (может иметь) электронную природу. В то же время хорошо известно (см. [1–5]), что в этом кристалле сильна магнитоупругая связь. С ней, по-видимому, связаны небольшие моноклинные искажения, наблюдаемые в  $\delta$ -фазе. Но из отсутствия спинового момента на узле в  $\delta$ -II-фазе не следует отсутствие связи между спиновыми состояниями и решеткой,

даже если магнитное состояние — квадрупольное. Соответствующие вопросы, однако, требуют специального рассмотрения, в котором также необходимо учесть двухосность  $\delta$ -фазы и ее близость к сильно искаженной  $\varepsilon$ -фазе.

Наконец, заметим, что индуцированный давлением фазовый переход из антиферромагнитной фазы в квадрупольную, происходящий с изменением величины спиновой поляризации молекул, будучи по своей природе квантовым, относится к так называемым «магнитным фазовым переходам типа смещения», теория которых активно разрабатывается в последние годы [23,24] и при осуществлении которых определяющим является конкуренция взаимодействий разного типа.

1. С.А. English, J.A. Venables, and D.R. Salanub, *Proc. Roy. Soc. London* **A340**, 81 (1974).
2. Ю.Б. Гайдидей, В.М. Локтев, *ФНТ* **7**, 1305 (1981).
3. Yu.A. Freiman, *Sov. Low. Temp. Phys.* **16**, 559 (1990).
4. Е.В. Гомонай, В.М. Локтев, *ФНТ* **31**, 1002 (2005).
5. Yu.A. Freiman and H.J. Jodl, *Phys. Rep.* **401**, 1 (2004).
6. D. Schiferl, D.T. Cromer, and R.L. Millis, *Acta Crystallogr. Sect.* **B37**, 1329 (1981).
7. F.A. Gorelli, M. Santoro, L. Ulivi, and M. Hanfland, *Phys. Rev.* **B65**, 172106 (2002).
8. I.N. Goncharenko, O.L. Makarova, and L. Ulivi, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 055502 (2004).
9. M. Nicol and K. Syassen, *Phys. Rev.* **B28**, 1201 (1983).
10. S.W. Johnson, M. Nicol, and D. Schiferl, *J. Appl. Crystallogr.* **26**, 320 (1993).
11. S.F. Agnew, B.I. Swanson, and L.H. Jones, *J. Chem. Phys.* **86**, 5239 (1987).
12. Y. Akayama and H. Kawamura, *Phys. Rev.* **B54**, R15602 (1996).
13. F.A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, and R. Bini, *Phys. Rev.* **B68**, 104110 (2003).
14. A.F. Goncharov, E. Gregoryanz, R.J. Hemley, and H.-K. Mao, *Phys. Rev.* **B68**, 100102 (2003).
15. F.A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, and R. Bini, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4093 (1999).
16. M. Santoro, F.A. Gorelli, L. Ulivi, R. Bini, and H.J. Jodl, *Phys. Rev.* **B64**, 064428 (2001).
17. J.B. Neaton and N.W. Ascroft, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 205503 (2002).
18. I.N. Goncharenko, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 205701 (2005).
19. *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
20. Э.Л. Нагаев, *Магнетики со сложными обменными взаимодействиями*, Наука, Москва (1988).
21. С. Kittel, *Phys. Rev.* **120**, 335 (1960).
22. В.М. Локтев, В.С. Островский, *ФНТ* **20**, 983 (1994).
23. В.М. Калита, В.М. Локтев, *ФТТ* **45**, 1450 (2003).
24. В.М. Калита, В.М. Локтев, *ЖЭТФ* **125**, 1149 (2004).
25. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
26. Ф.П. Онуфриева, *ЖЭТФ* **89**, 2270 (1985).
27. Ю.Н. Мищай, А.Н. Майорова, Ю.А. Фридман, *ФТТ* **34**, 66 (1992).
28. В.М. Калита, А.Ф. Лозенко, *ФНТ* **24**, 958 (1998).

#### On magnetic collapse in solid oxygen under strong pressure

V.M. Kalita and V.M. Loktev

An attempt has been made to give a theoretical interpretation of the magnetic collapse observed in solid oxygen under pressure. The main supposition is based on the increasing with pressure role of the biquadratic intermolecular exchange which results in instability of the initial antiferromagnetic state.

**Keywords:** solid oxygen, biquadratic exchange, magnetic collapse, single-ion anisotropy