

Сдвиг базисных плоскостей как параметр порядка переходов между антиферромагнитными фазами твердого кислорода

Е.В. Гомонай^{1,2}, В.М. Локтев¹

¹ *Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины
ул. Метрологическая, 14-б, г. Киев, 03143, Украина*

E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua

² *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина*

E-mail: malyshen@ukrpack.net

Статья поступила в редакцию 31 января 2005 г.

Построена феноменологическая модель по типу теории фазовых переходов Ландау и проанализированы условия существования фаз и фазовых переходов между различными магнитокристаллическими структурами твердого кислорода в широких диапазонах давления, температуры и внешнего магнитного поля.

Розроблено феноменологічну модель за типом теорії фазових переходів Ландау та проаналізовано умови існування фаз та фазових переходів між різними магнітокристалічними структурами твердого кисню у широких діапазонах тиску, температури та зовнішнього магнітного поля.

PACS: 75.50.Ee, 61.50.Ks, 81.40.Vw

1. Введение

Открытие антиферромагнетизма как физического явления неразрывно связано с харьковским периодом жизни и деятельности Л.В. Шубникова и Л.Д. Ландау. При этом не вызывает сомнений, что экспериментальное обнаружение нового магнитного фазового превращения между одинаковыми кристаллическими структурами, не проявляющими макроскопического магнитного момента \mathbf{M} , или, в современной терминологии, перехода парамагнетик–антиферромагнетик, принадлежит Трапезниковой и Шубникову, которые наблюдали аномалию теплоемкости обезвоженного хлорида двухвалентного железа и связали ее с магнитными свойствами этого вещества [1]. Ландау, по-видимому, зная об этих исследованиях от их авторов до опубликования соответствующих результатов, заложил основы представлений об антиферромагнитном состоянии. Опираясь на них, он развил феноменологическую теорию такого магнитного строения кристалла, в котором одна ферромагнитная подрешетка точно ком-

пенсирована другой, так что в целом спонтанное намагничение макроскопических областей (ферромагнетизм) после перехода не возникает [2]. В дальнейшем оказалось, что к классу антиферромагнетиков, в которых, согласно определению, суммарная намагниченность $\mathbf{M} = 0$, хотя средние спины $\langle \mathbf{S}_{\mathbf{n}} \rangle \neq 0$ на узлах \mathbf{n} решетки конечны и упорядочены, относится огромное число как металлических, так и диэлектрических систем, причем их магнитные структуры отличаются чрезвычайно большим разнообразием (см., например, [3]).

Среди антиферромагнитных диэлектриков особое место занимает твердый кислород. Во-первых, это один из очень немногих (если не единственный) молекулярных магнетиков, поскольку молекула O_2 имеет спин $S = 1$ в своем основном состоянии. Во-вторых, что также уникально, в этом криокристалле антиферромагнетизм реализуется в гомогенной (гомомолекулярной) среде. Наконец, в третьих, равновесные в отсутствие внешнего давления P фазы α , β и γ этого кристалла проявляют различ-

ные магнитные свойства, а магнитная (обменная) составляющая вносит существенный вклад в межмолекулярное взаимодействие, в значительной степени стабилизируя кристаллическую структуру α - и β -фаз твердого кислорода [4].

Следует сказать, что изучение тепловых свойств теплоемкости [5], теплового расширения [6], теплопроводности [7,8] твердого O_2 позволило не только подтвердить данные пионерских магнитных измерений Боровика-Романова и др. [9,10], но и получить ряд новых результатов, в частности, о роде фазового $\alpha\beta$ -перехода. В настоящее время признано (хотя и не доказано окончательно), что последний является переходом I рода, близким ко II роду, и происходит не только между различными кристаллическими структурами, но и между различными магнитными упорядочениями. Если наиболее низкотемпературная ($T \leq 23$ К) при $P = 0$ моноклинная α -фаза характеризуется коллинеарной двухподрешеточной магнитной структурой с анизотропией типа «легкая ось», то ромбоэдрическая β -фаза представляет собой пример трехподрешеточной 120° -градусной магнитной структуры с анизотропией типа «легкая плоскость» и корреляционным (ближним) порядком. Треугольная структура в твердом O_2 , предсказанная одним из авторов [11], получила название структуры Локтева.

Теория фазового магнитокристаллического превращения между спиново-коллинеарной α -фазой и спиново-неколлинеарной β -фазой, опирающаяся на учет зависимости обменного (гейзенберговского) парного взаимодействия от межмолекулярного расстояния в рамках линейной теории упругости, была предложена в работе [12]. Она показала, что спонтанно возникающий в такой модели магнитоупругий переход на качественном (и даже полуколичественном) уровне обеспечивает правильное описание как кристаллических, так и магнитных структур α - и β -фаз. Тем не менее рассмотрение β -фазы как антиферромагнетика с дальним дипольным магнитным порядком не вполне адекватно современным взглядам на магнетизм легкоплоскостных структур в кристаллах пониженной размерности.

Дело в том, что β -кислород в значительной степени принадлежит к таким вырожденным двумерным магнитным системам, где не может проявить себя изотропная магнитоупругая щель, в результате чего дальнейшее спиновое упорядочение в обычном смысле в β -кислороде возникнуть не может (см., например, [13]). Однако было показано [14–16], что ввиду особых перестановочных свойств трехподрешеточной структуры Локтева, которая может существовать как право- или левополяризованная, в ней на макроскопических расстояниях сохраняется не не-

елевское упорядочение, а знак поляризации. Тем самым была введена физическая характеристика, которая служит мерой упорядочения в отсутствие дальнего векторного порядка. Само же упорядочение получило название корреляционного, поскольку его природу составляют сильно развитые ближние корреляции, полностью отвечающие структуре Локтева. Они допускают описание в рамках феноменологического подхода Ландау.

К середине 80-х — началу 90-х годов прошлого столетия основные экспериментальные и теоретические исследования магнитных и структурных особенностей твердого кислорода были, казалось, завершены, а наиболее существенные физические параметры, характеризующие кристаллические и магнитные (под)решетки определены. Но развитие техники высоких давлений позволило существенно расширить круг стандартных задач физики кристаллов, включив в него исследование новых кристаллических структур, возникающих в уже, как будто, изученных веществах, под действием внешнего механического давления. И опять же, в силу своей молекулярной структуры и необычно большой величины магнитных взаимодействий, твердый кислород оказался уникальной среди прочих кристаллов системой, в которой под действием высокого давления возникают разнообразные как магнитные, так и немагнитные фазы, отличающиеся к тому же кристаллической структурой и электронными свойствами.

Всесторонний и исключительно полный обзор экспериментальных данных, касающихся термодинамических свойств твердых фаз O_2 , а также имеющихся теоретических моделей, был недавно сделан Фрейманом и Йодлем [17]. Не вдаваясь в детали, подробно изложенные в этом обзоре, заметим, что среди теоретических исследований в этой области преобладают, в основном, микроскопические или полумикроскопические подходы, опирающиеся на конкретный вид потенциалов межмолекулярного взаимодействия. В рамках таких подходов, к которым, в известной мере, следует отнести и упоминавшиеся выше работы [12,14–16], удалось, например, выяснить лидирующую роль магнитных взаимодействий в $\alpha\beta$ -переходе, на основании анализа решеточной динамики предсказать скачкообразное изменение параметров решетки при $\alpha\beta$ - и $\alpha\delta$ -переходах [18]. Однако хорошим дополнением микроскопических моделей, позволяющих производить достаточно точные расчеты параметров кристалла в рамках принятых ограничений на дальность взаимодействий, вид потенциалов и т.п., является феноменологическая (а, по сути, термодинамическая) теория, дающая качественную картину фазовых переходов

и возникающих при этом особенностей наблюдаемых макроскопических величин. Ниже делается попытка рассмотреть последовательность фазовых превращений в твердом кислороде именно с позиций такой общей феноменологической теории в духе теории фазовых переходов Ландау, которая для твердого O_2 , насколько нам известно, не применялась. В основе подхода лежат общие симметричные соображения, без учета конкретного вида межмолекулярного взаимодействия, возможно, соответствующие «бритве Оккама» — простоте без тривиализации. Особенностью предлагаемого подхода является такой вид термодинамического потенциала, который позволяет учесть конечные, и не малые, не описываемые в рамках стандартной теории упругости, искажения решетки, возникающие в кислороде под давлением. Мы также рассматриваем вопрос о влиянии внешнего магнитного поля на структуру фаз и макроскопические свойства их решеток в разных диапазонах давления и температуры.

2. Выбор параметра порядка

Твердый кислород, как уже упоминалось, представляет собой уникальную физическую систему, в которой характер магнитного упорядочения существенно влияет на кристаллическую структуру; относительные смещения атомов, возникающие при индуцированных внешним давлением фазовых переходах, настолько велики, что тензор деформации решетки не может считаться малым и для его описания недостаточно стандартного гармонического приближения. Кроме того, с симметричной точки зрения федоровские (пространственные) группы не всех наблюдавшихся фаз находятся в подгрупповом соответствии (как, например, β - и δ -фазы, пространственные группы которых D_{3d}^5 и D_{2h}^{23} соответственно). Все эти обстоятельства делают нетривиальной задачу выбора параметра (или параметров) порядка и вида соответствующего термодинамического потенциала, адекватно описывающего всю цепочку переходов между β -, α - и δ -фазами твердого кислорода (мы начинаем с решетки β - O_2 как наиболее симметричной среди этих фаз).

2.1. Параметр порядка структурного фазового перехода

Рассматриваемые ниже α - и β -фазы, а также возникающая под давлением δ -фаза, имеют слоистое строение, причем во всех них ориентация молекул кислорода такова, что все они могут считаться взаимно параллельными и направленными перпендикулярно плотноупакованным атомным плоскостям [19]. В таком положении молекулы удерживаются

благодаря исключительно квантовым (валентному и обменному) взаимодействиям, поскольку другое существенное взаимодействие — квадруполь-квадрупольное — приводит к неколлинеарной взаимной ориентации молекул [4].

Если отвлечься от искажений векторов, лежащих в базисной плоскости, и от относительно малых изменений межплоскостных расстояний, то кажется очевидным, что в последовательности фазовых переходов $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta$ каждая из фаз может быть получена и в действительности возникает простым сдвигом друг относительно друга плотноупакованных гексагональных плоскостей (см. рис. 1), первоначально уложенных «правильной» стопкой (т.е. так, чтобы в направлении, перпендикулярном плоскости, атомы находились друг над другом).

Исходное — «несдвинутое» — упорядочение гексагональных плоскостей можно рассматривать как некую фиктивную (в реальности ненаблюдаемую) фазу (прафазу, по терминологии [20]), группа симметрии D_{6h}^1 которой включает в себя в качестве подгрупп группы симметрии β -, α - и δ -фаз.

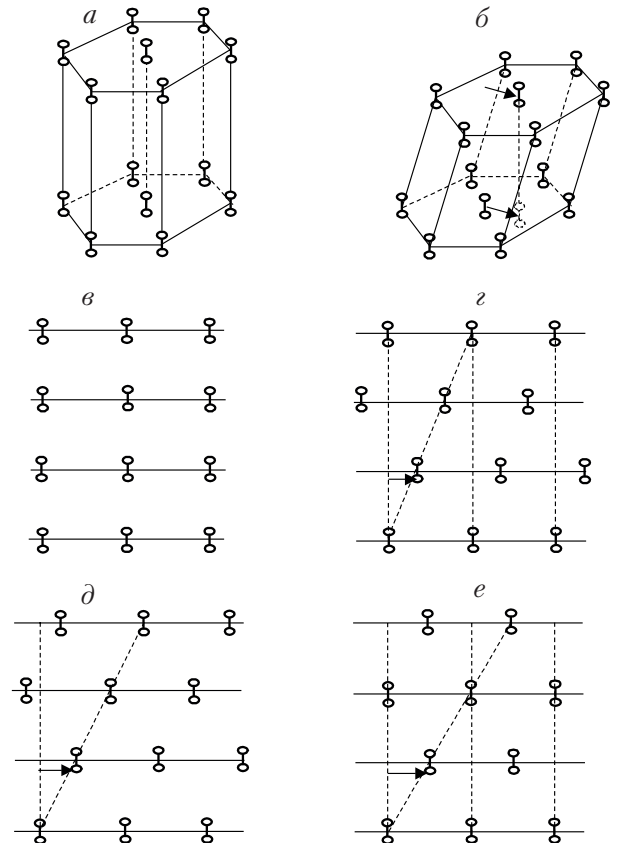


Рис. 1. Кристаллическая структура антиферромагнитных фаз твердого кислорода: гипотетическая немагнитная прафаза (а), (в); β - O_2 (б), (з), α - O_2 (д) и δ - O_2 (е). Стрелки указывают направление сдвига (вектор \mathbf{u}). Горизонтальные линии на схемах (в)–(е) соответствуют плотноупакованным базисным плоскостям.

Выбирая в качестве реперной элементарную ячейку, построенную на базисных векторах решетки прафазы, все наблюдаемые в эксперименте изменения кристаллографической структуры можно описать с помощью однородного тензора конечных деформаций, содержащего пять (с учетом сохранения оси симметрии второго порядка в базисной плоскости) независимых компонент. В качестве таковых можно выбрать, например, относительное изменение длин базисных векторов, искажение базисной плоскости, определяемое параметром гексагональности $(\sqrt{3}b - a)/a$, и относительное смещение плотноупакованных плоскостей $\xi = c \cos \beta/a$, где величины a, b, c, β определяют в общем случае моноклинную решетку со взаимно перпендикулярными векторами \mathbf{a}, \mathbf{b} в базисной плоскости. Только последний из перечисленных параметров (независимо от его величины) позволяет описать последовательность фазовых переходов между β -, α - и δ -фазами, используя в соответствии с канонами теории Ландау общие симметричные соображения. Именно величина ξ , которая может быть и не малой, рассматривается ниже в качестве параметра порядка этих переходов.

Для строгого симметричного анализа вместо параметра ξ рассмотрим вектор относительного смещения \mathbf{u} , характеризующий взаимное расположение двух соседних плоскостей в различных фазах (при смещении вдоль одной из осей 2-го порядка $|\mathbf{u}| \propto \xi$). Поскольку состояния, в которых две параллельные атомные плоскости смещены на вектор, кратный периоду решетки, физически эквивалентны, а по сути — тождественны, вектор \mathbf{u} определен с точностью до вектора трансляций в базисной плоскости*. Это накладывает определенные симметричные ограничения на зависимость внутренней энергии от \mathbf{u} .

Рассмотрим, например, потенциал взаимодействия $V^{(12)}(\mathbf{u})$ двух соседних плотноупакованных плоскостей, который, в силу упомянутого выше свойства периодичности, можно представить в виде ряда

$$V^{(12)}(\mathbf{u}) = \sum_{n,m} V_{nm}^{(12)} \exp(i\mathbf{g}_{nm}\mathbf{u}) \quad (1)$$

по векторам обратной решетки $\mathbf{g}_{nm} = n\mathbf{b}_1 + m\mathbf{b}_2$, параллельным базисной плоскости. Функции $\psi_{nm} = \exp(i\mathbf{g}_{nm}\mathbf{u})$ образуют представление точечной группы симметрии «несдвинутой» прафазы, а их линейные комбинации могут быть выбраны в качестве параметра порядка описываемых фазовых переходов**. Для рассматриваемой в настоящей работе последовательности переходов между β -, α - и δ -фазами в качестве параметров порядка структурного перехода достаточно выбрать функции $\psi_{01}, \psi_{10}, \psi_{\bar{1}1}$, преобразования которых под действием операций группы D_{6h}^1 приведены в табл. 1. Указанный параметр порядка однороден в том смысле, что относительное смещение двух любых соседних плоскостей одинаково как по величине, так и по направлению***.

Таблица 1. Преобразование функций ψ_{nm} , $n, m = 0, 1$ под действием образующих элементов группы D_{6h}^1 .

1	$6[001]$	$2[1\bar{1}0]$	$\bar{1}$
ψ_{01}	ψ_{10}	*	*
ψ_{10}	*	*	*
$\psi_{\bar{1}1}$	$\psi_{\bar{1}1}$	*	*
	ψ_{01}	ψ_{10}	$\psi_{\bar{1}1}$

2.2. Описание магнитной структуры

В соответствии с имеющимися на сегодня экспериментальными данными, которые достаточно полно приведены в обзоре [17], спиновые моменты, локализованные на молекулах кислорода, образуют в базисной плоскости неколлинеарную треугольную с ближним порядком в β -фазе (рис. 2,а) и антиферромагнитную коллинеарную структуру в α - и δ -фазах (рис. 2,б). Взаимная ориентация моментов в соседних плотноупакованных слоях однозначно не установлена и может быть как параллельной, так и антипараллельной (см. например, [21]). Симметричный анализ двумерных магнитных структур, совместимых с гексагональным упорядочением атомов (молекул) внутри плоскости, был сделан в работах Витебского и др. [14–16,22], а в работе Гайдидея и одного из авторов [12] было показано, что волновые векторы, определяющие магнитные сверхрешетки в

* Заметим, что это требование отличается от условия трансляционной инвариантности кристалла как целого, поскольку речь идет об относительном сдвиге только двух плоскостей при неизменном положении всех остальных.

** Идея выбирать в качестве параметра порядка периодическую функцию вектора сдвига высказывалась в работах [26–28].

*** Неоднородные сдвиги такого типа обычно приводят к возникновению так называемых полиморфных структур [29], наиболее известным примером которых являются ГЦК и ГПУ решетки с чередованием слоев $ABCABC\dots$ и $ABAB\dots$

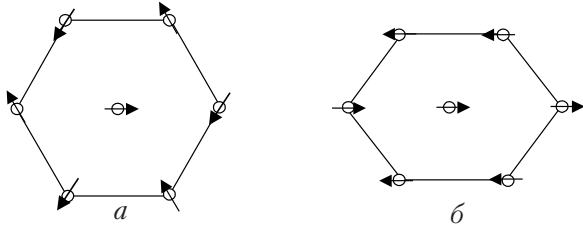


Рис. 2. Ориентация магнитных моментов твердого кислорода в базисной плоскости: β -фаза (а); α - и δ -фазы (б).

β - и α -фазах, соответствуют минимуму магнитной квазиклассической энергии кристалла при учете обменного взаимодействия только между ближайшими соседями в базисной плоскости. Отметим, что эти результаты сохраняют силу и для δ -фазы в двумерном приближении.

Однако для исследования взаимного влияния магнитных и структурных фазовых переходов в твердом кислороде, возникающих под действием давления, важен учет не только внутрислоевого, но и межслоевого обменного взаимодействия, наиболее чувствительного к относительному сдвигу соседних атомных плоскостей. В соответствии с этим мы будем классифицировать магнитную структуру β -, α - и δ -фаз по неприводимым представлениям группы симметрии D_{6h}^1 прафазы, т.е. существенно трехмерной, а не двумерной решетки, а волновые векторы магнитных сверхструктур — записывать через векторы $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a, 2\pi/\sqrt{3}a, 0)$, $\mathbf{b}_2 = (0, 4\pi/\sqrt{3}a, 0)$, $\mathbf{b}_3 = (0, 0, 2\pi/c)$ решетки, обратной гексагональной, с векторами $\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (-a/2, \sqrt{3}a/2, 0)$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, c)$ (см. рис. 3).

Наблюдаемые экспериментально фазы совместимы с такими представлениями вектора намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r}_j)$ в точке \mathbf{r}_j :

1. В β -фазе (рис. 2,а)

$$\mathbf{M}^{(\beta)}(\mathbf{r}_j) = \text{Re} [(\mathbf{l}_1^{(\beta)} + i\mathbf{l}_2^{(\beta)}) \exp(i\mathbf{q}_\beta \mathbf{r}_j)],$$

где ортогональные векторы $\mathbf{l}_1^{(\beta)}, \mathbf{l}_2^{(\beta)}$ удовлетворяют условиям нормировки

$$(\mathbf{l}_1^{(\beta)})^2 + (\mathbf{l}_2^{(\beta)})^2 = M_0^2,$$

где M_0 — намагниченность насыщения на единицу объема. Эти векторы могут рассматриваться как двухкомпонентный* параметр порядка, а волновой вектор перехода \mathbf{q}_β совпадает с представителем одной из однолучевых звезд (в обозначениях Ковалева [23]) группы D_{6h}^1 : $\mathbf{k}_{13} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3$ или $\mathbf{k}_{15} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3 + \mathbf{b}_3/2$. Векторы антиферромаг-

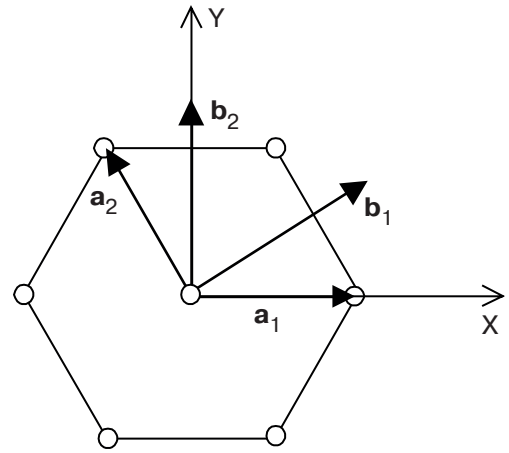


Рис. 3. Ориентация векторов прямой и обратной решеток в базисной плоскости.

нетизма $\mathbf{l}_1^{(\beta)}, \mathbf{l}_2^{(\beta)}$ можно рассматривать и как определяющие переход в магнитоупорядоченную фазу ненулевые линейные комбинации магнитных моментов подрешеток, причем в зависимости от звезды перехода количество подрешеток равно трем либо шести (звезды \mathbf{k}_{13} либо \mathbf{k}_{15} соответственно).

2. В α - и δ -фазах (рис. 2,б):

$$\mathbf{M}^{(\alpha)}(\mathbf{r}_j) = \sum_{k=1}^3 \mathbf{l}_k^{(\alpha)} \exp(i\mathbf{q}_k^{(\alpha)} \mathbf{r}_j) \quad (2)$$

и

$$\mathbf{M}^{(\delta)}(\mathbf{r}_j) = \sum_{k=1}^3 \mathbf{l}_k^{(\delta)} \exp(i\mathbf{q}_k^{(\delta)} \mathbf{r}_j).$$

Векторы антиферромагнетизма $\mathbf{l}_k^{(\alpha)}, k = 1, 2, 3$ образуют трехкомпонентный параметр порядка, соответствующий звезде $\mathbf{k}_{12} = \mathbf{b}_1/2$ с тремя лучами

$$\mathbf{q}_1^{(\alpha)} = \frac{\mathbf{b}_1}{2}, \quad \mathbf{q}_2^{(\alpha)} = -\frac{\mathbf{b}_2}{2}, \quad \mathbf{q}_3^{(\alpha)} = \frac{\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1}{2},$$

причем каждый из векторов антиферромагнетизма соответствует одному из лучей. Аналогично, векторы $\mathbf{l}_k^{(\delta)}, k = 1, 2, 3$, соответствуют трехлучевой звезде $\mathbf{k}_{14} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2$ с лучами

$$\mathbf{q}_j^{(\delta)} = \mathbf{q}_j^{(\alpha)} + \frac{\mathbf{b}_3}{2}.$$

Канал возможного перехода содержит лишь один из трех лучей (т.е. отличен от нуля лишь один из векторов $\mathbf{l}_{1,2,3}^{(\alpha)}$), и в этом случае условия нормировки сводятся к соотношению $(\mathbf{l}_k^{(\alpha)})^2 = M_0^2$ (аналогично для δ -фазы). На практике разные векторы

* В обменном приближении, с точностью до вращений магнитных моментов относительно кристаллографических осей.

антиферромагнетизма ($\mathbf{I}_1^{(\alpha)}, \mathbf{I}_2^{(\alpha)}$ или $\mathbf{I}_3^{(\alpha)}$) соответствуют разным доменам одной и той же магнитоупорядоченной фазы. Что касается описания в терминах магнитных подрешеток, то, согласно экспериментальным данным, в α -фазе их количество равно двум (звезда \mathbf{k}_{12}), а в δ -фазе — четырем (звезда \mathbf{k}_{14}).

Пары ($\mathbf{k}_{13}, \mathbf{k}_{15}$) и ($\mathbf{k}_{12}, \mathbf{k}_{14}$) упомянутых выше звезд соответствуют одинаковому антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов в базисной плоскости кристалла, однако отличаются взаимным расположением спинов в соседних плоскостях: параллельное — в случае звезд \mathbf{k}_{12} и \mathbf{k}_{13} и антипараллельное — для звезд \mathbf{k}_{15} и \mathbf{k}_{14} . Как уже упоминалось выше, большинство выполненных на сегодня экспериментов не позволяет однозначно определить тип звезды (\mathbf{k}_{13} или \mathbf{k}_{15}), характеризующий магнитную структуру в β -фазе. Этому способствует и отсутствие дальнего порядка в самих базисных плоскостях, хотя ближний однозначно соответствует структуре Локтева (см. [17]). Если говорить о коллинеарной магнитной структуре α - и δ -фаз, то выбранные нами выше спиновые конфигурации согласуются не только с непосредственными магнитными измерениями [21], но и позволяют объяснить наблюдаемый [19] скачок параметра порядка при $\alpha\delta$ -переходе (см. ниже). Тем не менее следует иметь в виду, что с решеткой δ -фазы совместима и двух-подрешеточная магнитная структура.

При приложении внешнего магнитного поля в кристалле возникает макроскопический магнитный момент. В обменном приближении вектор магнитного момента \mathbf{m} преобразуется по единичному неприводимому представлению, соответствующему вектору $\mathbf{k} = 0$. При описании в терминах многоподрешеточной модели вектор \mathbf{m} равен сумме магнитных моментов всех подрешеток.

3. Термодинамический потенциал

На феноменологическом уровне серию последовательных магнитоупорядоченных переходов между низкотемпературными фазами твердого кислорода можно описать, исходя из теории фазовых переходов Ландау, т.е. путем анализа соответствующего термодинамического потенциала Φ (потенциала Гиббса при наличии внешних полей и свободной энергии Гельмгольца при их отсутствии).

Учитывая сильную связь между магнитной и структурной подсистемами твердого кислорода, в качестве внутренних параметров, описывающих термодинамическое состояние кристалла, можно

выбрать плотность магнитного момента $\mathbf{M}^{(k)}(\mathbf{r})$ ($k = \beta, \alpha, \delta$), структурные функции ψ_{nm} , зависящие от вектора сдвига атомных плоскостей, удельный объем кристалла v , а также компоненты тензора деформаций u_{jk} . В качестве переменных, ответственных за фазовые переходы, кроме магнитных векторов $\mathbf{I}_j^{(k)}$ ($j = 1, 2, 3$), выберем действительную часть функций $\psi_{01}, \psi_{10}, \psi_{\bar{1}1}$ и относительное изменение объема $\Delta v/v$, а остальные комбинации будем считать сопутствующими*. Основные и соответствующие им сопутствующие параметры приведены в табл. 2.

Таблица 2. Ответственные за переход и сопутствующие им параметры порядка, образующие неприводимые представления (НП) группы парафазы D_{6h}^I .

Ответственные	Сопутствующие	НП
$\text{Re}(\psi_{01} + \psi_{10} + \psi_{\bar{1}1}), \Delta v/v$	$u_{xx} + u_{yy}, u_{zz}$	A_{1g}
$\text{Re}(\psi_{01} + \psi_{10} - 2\psi_{\bar{1}1}),$ $\text{Re}(\psi_{01} - \psi_{10})$	$\{(u_{xx} - u_{yy}), 2u_{xy}\},$ $\{u_{xz}, u_{yz}\}$	E_{1g}

Термодинамический потенциал, представленный как функция внутренних и внешних параметров, может быть записан в виде суммы слагаемых Φ_{mag} и Φ_{str} , зависящих только от магнитных и только от структурных параметров соответственно, а также слагаемого Φ_{int} , учитывающего взаимодействие между ними:

$$\Phi = \Phi_{\text{str}} + \Phi_{\text{mag}} + \Phi_{\text{int}}. \quad (3)$$

В принципе, термодинамический потенциал Φ содержит еще составляющую, связанную с ориентацией молекул кислорода. Мы ее, однако, не выписываем, потому что она прямо не влияет на последовательность рассматриваемых магнитоупорядоченных фазовых переходов, хотя изменяясь от фазы к фазе (а также при изменении температуры и давления), может вносить вклад в наблюдаемые величины коэффициентов объемного расширения и т.п. (см. ниже).

Для учета особенностей фазовых переходов, наблюдаемых в твердом кислороде, представим структурный (решеточный) потенциал Φ_{str} в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{str}} = & -K_2(v)[\cos 2\pi\xi_1 + \cos 2\pi\xi_2 + \cos 2\pi(\xi_1 - \xi_2)] + \\ & + \frac{1}{4}K_4[\cos 4\pi\xi_1 + \cos 4\pi\xi_2 + \cos 4\pi(\xi_1 - \xi_2)] + \\ & + f(v, T) + P \frac{\Delta v}{v}. \end{aligned} \quad (4)$$

В этом выражении величины $2\pi\xi_{1,2} \equiv \mathbf{b}_{1,2}\mathbf{u}$ пропорциональны проекциям вектора сдвига \mathbf{u} на векторы гексагональной решетки, $f(v, T)$ — некоторая функ-

* В том смысле, что возникновение ответственного за переход параметра порядка влечет за собой возникновение пропорциональных ему сопутствующих, преобразующихся по тому же неприводимому представлению.

ция удельного объема v и температуры T , моделирующая зависимость внутренней энергии кристалла от межатомных расстояний, P – внешнее гидростатическое давление.

Выражение (4), по сути, является аналогом принятого в теории Ландау разложения термодинамического потенциала по степеням параметра порядка, инвариантного относительно операций симметрии наиболее симметричной из фаз. Однако, в отличие от ортодоксальной теории, разложение ведется по периодическим функциям вектора сдвига \mathbf{u} (фактически по фурье-гармоникам, ср. с формулой (1)), причем предполагается, что соответствующие коэффициенты K_2, K_4, \dots разложения убывают по величине с ростом номера гармоники, так что, как обычно, достаточно ограничиться несколькими первыми членами ряда. В пределе малых деформаций эти коэффициенты могут быть выражены через модуль сдвига* c_{44} и константы ангармонизма.

Формула (4) отличается от стандартного подхода Ландау еще в одном пункте. Обычно для описания фазового перехода, вызванного изменением температуры, достаточно предположить, что один из коэффициентов (к примеру, K_2) разложения зависит от температуры степенным образом, а все прочие коэффициенты считать постоянными. Для твердого кислорода в качестве основного параметра, «управляющего» фазовыми превращениями, можно выбрать удельный объем v , поскольку и величина обменных магнитных взаимодействий, и взаимодействие между соседними атомными плоскостями существенно зависят от межмолекулярных расстояний и, как следствие, от v . Именно по этой причине мы предположили, что коэффициент K_2 зависит от внешних параметров опосредованно, через относительное изменения объема $\Delta v/v$. Однако с термодинамической точки зрения сам по себе объем является внутренним параметром кристалла и для установления связи с температурой и давлением в выражение (4) введена функция f . Несмотря на то, что при изменении внешних параметров удельный объем твердого кислорода меняется очень сильно и величина $\Delta v/v$, безусловно, не может считаться малым параметром, с хорошей точностью эту функцию можно аппроксимировать выражением

$$f\left(\frac{\Delta v}{v}, T\right) = \frac{1}{2\chi_T} \left(\frac{\Delta v}{v}\right)^2 - \frac{1}{\chi_T} \left(\frac{\Delta v}{v}\right) \int_0^T \beta_P(T') dT', \quad (5)$$

где «заправочный» (без учета вкладов, обусловленных фазовыми переходами) коэффициент теплового расширения $\beta_P(T)$ при постоянном давлении и изотермическая податливость χ_T , вообще говоря, меняются при переходе от одного диапазона температур и давлений к другому**, а изменение объема отсчитывается от некоторого реперного состояния, например, от состояния с $T = 0, P = 0$. Наличие интеграла в последнем слагаемом в (5) обусловлено тем, что, согласно экспериментальным данным, коэффициент теплового расширения существенным образом зависит от температуры. В пределе слабой зависимости $\beta_P(T) \approx \text{const}$ выражение (5) совпадает с аналогичным вкладом в свободную энергию в модели Ландау [30].

Аналогичным образом зависимость коэффициента K_2 от объема можно считать линейной с феноменологическим коэффициентом λ_v :

$$K_2(v) \equiv K_0 - \lambda_v \frac{\Delta v}{v}.$$

В выражении (4) для структурного вклада в свободную энергию твердого кислорода в явном виде учтены только два из пяти независимых параметров, определяющих конечную деформацию кристалла (см. выше): вектор относительного смещения соседних плоскостей, поскольку он определяет параметр порядка фазовых переходов $\beta - \alpha - \delta$ и относительное изменение объема, так как этот параметр изоморфен внешним параметрам – температуре и давлению.

Магнитная энергия с учетом только обменных взаимодействий может быть записана в виде суммы

$$\Phi_{\text{mag}} = -J(\mathbf{k}_{13}) \sum_{j=1}^2 (\mathbf{l}_j^{(\beta)})^2 - J(\mathbf{k}_{12}) \sum_{j=1}^3 (\mathbf{l}_j^{(\alpha)})^2 - J(\mathbf{k}_{14}) \sum_{j=1}^3 (\mathbf{l}_j^{(\delta)})^2 - \mathbf{mH}, \quad (6)$$

где $J(\mathbf{k}_j) > 0, j = 12, 13, 14$ являются Фурье-компонентами обменного интеграла с соответствующими

* Модуль сдвига определяется значением 2-й производной потенциала Φ_{str} по вектору \mathbf{u} , взятой при равновесном значении последнего.

** Такая зависимость феноменологических коэффициентов в случае твердого кислорода может быть обусловлена как ангармонизмом потенциала межмолекулярного взаимодействия, так и зависимостью от ориентации и степени перекрытия электронных оболочек молекул кислорода. Последнее обстоятельство может оказаться существенным при высоких давлениях.

волновыми векторами-представителями звезд (см. разд. 2.2). Последнее слагаемое в (6) возникает вследствие взаимодействия макроскопического магнитного момента \mathbf{m} с внешним магнитным полем \mathbf{H} .

Феноменологические величины $J(\mathbf{k}_j)$ включают в себя вклад от обменного взаимодействия как между ближайшими, так и, вообще говоря, между более удаленными соседями в базисной плоскости, а также межслоевой обмен. Однако, принимая во внимание тот экспериментально установленный [17] факт, что обменное взаимодействие между ближайшими соседями является доминирующим, можно приближенно считать $J(\mathbf{k}_{12}) = J(\mathbf{k}_{13}) = J(\mathbf{k}_{14}) = J_0$.

Взаимодействие между магнитной и структурной подсистемами имеет, как упоминалось, магнитоупругую природу и в соответствии с симметрией прафазы моделируется потенциалом:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{int}} = & \Lambda^{(\beta)} \frac{\Delta v}{v} \sum_{j=1}^2 (\mathbf{I}_j^{(\beta)})^2 + \Lambda^{(\alpha)} \frac{\Delta v}{v} \sum_{j=1}^3 (\mathbf{I}_j^{(\alpha)})^2 + \\ & + \Lambda^{(\delta)} \frac{\Delta v}{v} \sum_{j=1}^3 (\mathbf{I}_j^{(\delta)})^2 - \Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} [(\mathbf{I}_1^{(\alpha)})^2 \cos 2\pi\xi_1 + \\ & + (\mathbf{I}_2^{(\alpha)})^2 \cos 2\pi\xi_2 + (\mathbf{I}_3^{(\alpha)})^2 \cos 2\pi(\xi_1 - \xi_2)] - \\ & - \Lambda_{\parallel}^{(\delta)} [(\mathbf{I}_1^{(\delta)})^2 \cos 2\pi\xi_1 + (\mathbf{I}_2^{(\delta)})^2 \cos 2\pi\xi_2 + \\ & + (\mathbf{I}_3^{(\delta)})^2 \cos 2\pi(\xi_1 - \xi_2)] - \Lambda_{\perp}^{(\alpha)} \times \\ & \times \{(u_{xx} - u_{yy})(\mathbf{I}_1^{(\alpha)})^2 + 2u_{xy}[(\mathbf{I}_2^{(\alpha)})^2 - (\mathbf{I}_3^{(\alpha)})^2]\} - \\ & - \Lambda_{\parallel}^{(\delta)} \{(u_{xx} - u_{yy})(\mathbf{I}_1^{(\delta)})^2 + 2u_{xy}[(\mathbf{I}_2^{(\delta)})^2 - (\mathbf{I}_3^{(\delta)})^2]\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Коэффициенты $\Lambda^{(k)}$ ($k = \beta, \alpha, \delta$) отвечают за объемный эффект, возникающий при переходе между различными магнитными фазами, а слагаемые с коэффициентами $\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)}$, $\Lambda_{\parallel}^{(\delta)}$ — за магнитоупругий вклад, описывающий изменение межслоевого обменного взаимодействия при взаимном смещении базисных плоскостей. Последние два слагаемых с $\Lambda_{\perp}^{(\alpha)}$, $\Lambda_{\perp}^{(\delta)}$ описывают полученную в работе [12] зависимость внутрислоевого обменного взаимодействия от сопутствующей межплоскостному сдвигу ромбической деформации $u_{xx} - u_{yy}$, снимающей вырождение межмолекулярных расстояний в базисной плоскости. В отличие от введенных выше обменных констант $J(\mathbf{k}_j)$ все входящие в выражение (7) коэффициенты магнитоупругого взаимодействия определяются преимущественно дальним структурным порядком. Для дальнейшего важно, что эти

коэффициенты для коллинеарных (α - и δ -фазы) и треугольной (β -фаза) магнитных структур существенно различны.

4. Равновесные фазы и переходы между ними

Для определения термодинамически равновесных фаз и условий их существования воспользуемся стандартным условием минимума потенциала свободной энергии (3), а именно:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_p} = 0, \quad \left\| \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_p \partial x_q} \right\| > 0 \quad (8)$$

по отношению к параметрам $\xi_{1,2}$, $\Delta v/v$, $\mathbf{I}_j^{(k)}$, $k = \beta, \alpha$; $j = 1, 2, 3$ (обозначенным в уравнении (8) как x_p). При этом нет необходимости в минимизации свободной энергии по волновым векторам магнитных сверхструктур, поскольку в выражении (4) уже учтены лишь те из них, которые соответствуют наблюдаемым магнитным структурам.

Анализ выражений, входящих в (3), показывает, что наиболее симметричному состоянию, которое в данном случае совпадает с гипотетической немагнитной прафазой, соответствуют нулевые значения структурных и магнитных параметров:

$$\xi_1 = \xi_2 = 0, \quad \mathbf{I}_{1,2}^{(\beta)} = \mathbf{I}_{1,2,3}^{(\alpha)} = 0. \quad (9)$$

Далее эта ненаблюдаемая фаза рассматриваться не будет.

Менее симметричным β -, α - и δ -фазам, сохраняющим, тем не менее, симметрию относительно поворотов 2-го порядка вокруг одного из направлений $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$ или $2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ в базисной плоскости, соответствует три эквивалентных набора параметров с

$$1) \xi_1 = -\xi_2, \quad 2) \xi_1 = 2\xi_2, \quad 3) 2\xi_1 = \xi_2. \quad (10)$$

В β -фазе все указанные в (10) состояния физически неразличимы, а неоднозначность возникает из-за дополнительной симметрии прафазы — состояние «плотной упаковки» двух соседних гексагональных плоскостей можно получить с помощью сдвига вдоль любого из указанных выше направлений*.

В α - и δ -фазах различные состояния (10) соответствуют разным структурным доменам одной и той же фазы, отличающимся направлением оси симметрии 2-го порядка в базисной плоскости. Для определенности далее будет рассматриваться первая из указанных в (10) возможностей, отвечающая направлению $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ (две другие могут быть проанализированы таким же образом).

* Такое вырождение снимается, если учесть взаимодействие не только соседних, но и более далеких плоскостей.

Для дальнейшего анализа выпишем условия (8) минимума потенциала (3) по отношению к переменным $\xi \equiv \xi_2 = \xi_1/2$ и $\Delta v/v$ в явном виде (аналогичные условия для магнитных векторов $\mathbf{I}_j^{(k)}$ не приводятся в виду их тривиальности):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} &= 4\pi \sin 2\pi\xi \left\{ K_2(v)(1 + 2 \cos 2\pi\xi) - \right. \\ &\quad \left. -K_4 \cos 2\pi\xi(1 + 2 \cos 4\pi\xi) + \right. \\ &\quad \left. +2[\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)}(\mathbf{I}_1^{(\alpha)})^2 + \Lambda_{\parallel}^{(\delta)}(\mathbf{I}_1^{(\delta)})^2] \cos 2\pi\xi \right\} = 0; \\ \frac{\partial \Phi}{\partial(\Delta v/v)} &= \frac{1}{\chi_T} \frac{\Delta v}{v} - \frac{1}{\chi_T} \times \\ &\times \int_0^T \beta_P(T') dT' + P + \lambda_v (2 \cos 2\pi\xi + \cos 4\pi\xi) + \\ &+ \Lambda^{(\beta)} \sum_{j=1}^2 (\mathbf{I}_j^{(\beta)})^2 + \Lambda^{(\alpha)} (\mathbf{I}_1^{(\alpha)})^2 + \Lambda^{(\delta)} (\mathbf{I}_1^{(\delta)})^2 = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

где учтено, что в α - и δ -фазах магнитное состояние определяется только одним вектором антиферромагнетизма $\mathbf{I}_1^{(\alpha)}$ и $\mathbf{I}_1^{(\delta)}$ соответственно.

Условия устойчивости по отношению к малым возмущениям параметров, полученные из (8), имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} &= 16\pi^2 \left\{ K_2(v)(\cos 2\pi\xi + 2 \cos 4\pi\xi) - \right. \\ &\quad \left. -K_4(\cos 4\pi\xi + 2 \cos 8\pi\xi) + \right. \\ &\quad \left. +2[\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)}(\mathbf{I}_1^{(\alpha)})^2 + \Lambda_{\parallel}^{(\delta)}(\mathbf{I}_1^{(\delta)})^2] \cos 4\pi\xi \right\} > 0; \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} &> \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi \partial(\Delta v/v)} = \\ &= 16\pi^2 \chi_T^2 \lambda_v^2 \sin^2 2\pi\xi (1 + 2 \cos 2\pi\xi)^2, \quad \chi_T > 0. \end{aligned} \quad (12)$$

4.1. β -фаза

Из уравнений (11) видно, что возможные равновесные значения параметра порядка ξ зависят от того, каков тип магнитного упорядочения кристалла. В частности, если реализуется треугольная магнитная структура Локтева, которая описывается векторами $\mathbf{I}_{1,2}^{(\beta)}$, причем $(\mathbf{I}_1^{(\beta)})^2 + (\mathbf{I}_2^{(\beta)})^2 = M_0^2$, а $\mathbf{I}_1^{(\alpha)} = \mathbf{I}_1^{(\delta)} = 0$, то первое из уравнений (11) имеет решение $\xi = 1/3$, соответствующее β -фазе, в которой соседние плоскости сдвинуты друг относительно друга на $(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)/3$. Устойчивость этой фазы по от-

ношению к длинноволновым сдвиговым колебаниям и всестороннему сжатию определяется соотношением

$$K_{\text{eff}} - \lambda_v \left[\int_0^T \beta_P(T') dT' - \chi_T P \right] < 0; \quad K_4 > 0; \quad \chi_T > 0, \quad (13)$$

где для удобства введена эффективная константа

$$K_{\text{eff}} = K_0 - K_4 - \frac{3}{2} \chi_T \lambda_v^2 + \chi_T \lambda_v \Lambda^{(\beta)} M_0^2. \quad (14)$$

Поскольку, как станет видно из дальнейшего, $\lambda_v > 0$, условия устойчивости (13) усиливаются при увеличении температуры и ослабляются при увеличении давления; все вместе взятое находится в полном соответствии с наблюдаемой областью существования β -фазы (см. [17]).

Возникновение (по сравнению с прафазой) отличного от нуля параметра порядка приводит к понижению симметрии — исчезают повороты вокруг оси 6-го порядка, однако остаются повороты вокруг оси 3-го порядка, нагруженные операцией трансляции на вектор решетки $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ в базисной плоскости. Из сопутствующих переходу параметров порядка возникают только те, которые преобразуются по неприводимому представлению A_{g1} , т.е. всестороннее (изоморфное) сжатие—растяжение в базисной плоскости (параметр $u_{xx} + u_{yy}$) и изменение межплоскостных расстояний (определяемое величиной u_{zz}).

Важной характеристикой β -фазы является полученная на основании уравнения (11) зависимость относительного изменения объема кристалла от температуры и давления:

$$\frac{\Delta v}{v}(T, P) \Big|_{\beta} = \int_0^E \beta_P(T') dT' - \chi_T P - \chi_T \Lambda^{(\beta)} M_0^2 + \frac{3}{2} \chi_T \lambda_v. \quad (15)$$

Линейная зависимость удельного объема от P наблюдается экспериментально [17] в широком диапазоне давлений, как видно, например, на рис. 4. Сравнение с экспериментом позволяет также определить зависимость $\beta_P(T)$. Так, на основании анализа данных [6], при атмосферном давлении

$$\begin{aligned} \beta_P(T) &= \\ &= \begin{cases} 1,6 \cdot 10^{-4} 1/\text{K}, & T < 11\text{K} \\ 6,66 \cdot 10^{-5} T - 5,72 \cdot 10^{-4} 1/\text{K}, & 11\text{K} < T < 43,5\text{K}. \end{cases} \end{aligned} \quad (16)$$

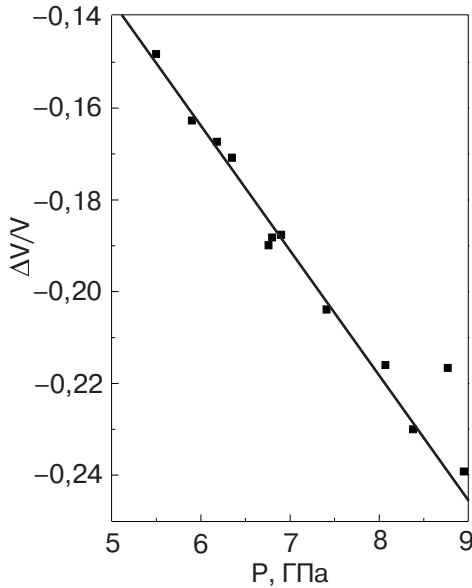


Рис. 4. Зависимость относительного изменения удельного объема от давления при комнатной температуре. Точки — эксперимент [17], сплошная линия — линейная аппроксимация с коэффициентом $\chi_T = 0,27 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{дин}$.

4.2. α -фаза и $\alpha\beta$ -переход

Если магнитная структура кристалла является двухподрешеточной, с $|1_1^{(\alpha)}| = M_0$, то уравнения (11) имеют решение с зависящим от внешних параметров параметром порядка $1/3 < \xi < 1/2$, соответствующее α -фазе. Величина ξ определяется следующим уравнением, записанным для удобства в терминах переменной $\eta \equiv 1 + 2 \cos 2\pi\xi$, которая с макроскопической точки зрения может считаться параметром порядка рассматриваемых ниже фазовых переходов, поскольку ее значение в β -фазе равно нулю:

$$\left\{ K_{\text{eff}} + [\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} + \chi_T \lambda_v (\Lambda^{(\beta)} - \Lambda^{(\alpha)})] M_0^2 - \lambda_v \left(\int_0^T \beta_P(T') dT' - \chi_T P \right) \right\} \eta + \frac{3}{2} K_4 \eta^2 - \frac{1}{2} (K_4 - \chi_T \lambda_v^2) \eta^3 = \Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} M_0^2. \quad (17)$$

Структурная устойчивость α -фазы по отношению к изменению ξ при этом определяется условием

$$K_{\text{eff}} - \lambda_v \left(\int_0^T \beta_P(T') dT' - \chi_T P \right) < K_4 - 2\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} M_0^2 - \chi_T \lambda_v (\Lambda^{(\alpha)} - \Lambda^{(\beta)}) M_0^2, \quad (18)$$

а энергетическая выгодность — неравенством

$$\Phi_{\alpha} - \Phi_{\beta} = -\frac{1}{2} K_{\text{eff}} \eta^2 - \frac{1}{2} K_4 \eta^3 + \frac{1}{8} (K_4 - \chi_T \lambda_v^2) \eta^4 + \Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} M_0^2 \left(\eta - \frac{1}{2} \eta^2 \right) + \frac{1}{2\chi_T} \left[\left(\frac{\Delta v}{v} \right)_{\beta}^2 - \left(\frac{\Delta v}{v} \right)_{\alpha}^2 \right] < 0, \quad (19)$$

вытекающим из сопоставления термодинамических потенциалов обеих фаз при заданных внешних параметрах (ср. с [12], где подобные соотношения выписывались для случая $T = 0, P = 0$). Знак величины, стоящей в правой части неравенства (18), определяется, по сути, игрой нескольких констант, и может быть как положительным, так и отрицательным. По нашим оценкам (см. табл. 3), последнее слагаемое в правой части пренебрежимо мало, а первые два члена положительны. Таким образом, неравенство (18), определяющее область устойчивости α -фазы, не противоречит (а вообще говоря, является даже более слабым) условию существования β -фазы (неравенство (13)). Другими словами, обе фазы могут сосуществовать в некотором интервале значений температуры и давления.

Таблица 3. Значения основных феноменологических коэффициентов.

Параметры	Значение	Примечание
χ_T	$3,54 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$ $0,75 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$ $0,27 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$	при P , атм. [6] при $T = 19 \text{ К}$, $P = 1-10 \text{ ГПа}$ при $T = 300 \text{ К}$, $P = 5-10 \text{ ГПа}$
$\beta_P(T)$	$1,6 \cdot 10^{-4} \text{ 1/К}$ $(0,67 \cdot T - 5,72) \cdot 10^{-4} \text{ 1/К}$	$T < 11 \text{ К}$ $11 \text{ К} < T < 43,5 \text{ К}$
$J_0 M_0^2$	$2,6 \cdot 10^8 \text{ эрг/см}^3$	расчет
$\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} M_0^2$	$-7,4 \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^3$	расчет
$\Lambda^{(\beta)} M_0^2$	$0,82 \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^3$	расчет
$\Lambda^{(\alpha)} M_0^2$	$8,2 \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^3$	расчет
λ_v	$1,0 \cdot 10^{11} \text{ эрг/см}^3$	расчет
M_0	133 Гс	[17]
K_{eff}	$7,1 \cdot 10^{10} \text{ эрг/см}^3$	расчет
K_4	$8,0 \cdot 10^{10} \text{ эрг/см}^3$	расчет

Что же все-таки приводит к наблюдаемому $\alpha\beta$ -переходу в рамках его феноменологического описания?

Как видно из уравнения (17), «вынуждающей силой» этого перехода, аналогичной некоторому «внешнему полю», является возможность пониже-

ния свободной энергии за счет изменения магнитной структуры, а именно: благодаря обусловленному коллинеарным магнитным упорядочением слагаемому $\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)}$ в правой части этого уравнения исчезает соответствующее β -фазе решение с $\eta = 0$. Поскольку при «включении» коллинеарного магнитного порядка «вынуждающая сила» сразу принимает некоторое конечное значение, то $\alpha\beta$ -переход с неизбежностью должен происходить как переход I рода (хотя и близкий ко II роду по классификации Ландау). С физической точки зрения близость этого магнитоструктурного перехода к переходу II рода связана, по-видимому, с тем, что адиабатически «тяжелая» (инерционная) подсистема — молекулярная решетка — может претерпевать $\alpha\beta$ -трансформацию непрерывно. Она, однако, не происходила бы, коль скоро не инициировалась бы скачкообразной перестройкой магнитного упорядочения, которую испытывает «легкая» спиновая (следовательно — электронная) подсистема кислорода. Заметим, что сценарий плавного $\alpha\beta$ -превращения изложен в обзоре [17].

Следует при этом подчеркнуть, что выделение роли магнитных взаимодействий в $\alpha\beta$ -переходе носит условный характер. На самом деле происходит одновременное изменение кристаллической (сдвиг и деформация базисных плоскостей) и магнитной (переход от неколлинеарной структуры к коллинеарной) подсистем, обусловленное энергетической выгодностью нового состояния. Не вызывает сомнения, что существенную роль в этом превращении играет изменение удельного объема, которое в α -фазе описывается выражением

$$\left. \frac{\Delta v}{v} (T, P) \right|_{\alpha} = \left. \frac{\Delta v}{v} (T, P) \right|_{\beta} - \chi_T (\Lambda^{(\alpha)} - \Lambda^{(\beta)}) M_0^2 - \frac{1}{2} \chi_T \lambda_v \eta^2, \quad (20)$$

где величина $(\Delta v/v)_{\beta}$ определена формулой (15). Видно, что при переходе в α -фазу удельный объем кристалла должен уменьшиться скачком (оба слагаемых в правой части отрицательны). Это уменьшение обусловлено как различием объемных магнитоупругих эффектов в α - и β -фазах (второе слагаемое в (20)), так и возникающим сдвигом базисных плоскостей (последнее слагаемое).

Из анализа выражения (7) и табл. 2 также видно, что возникновение $\eta \neq 0$ за счет изменения магнитной структуры (возникновение $I_1^{(\alpha)} \neq 0$) приводит также к деформации базисной плоскости (описываемой величиной $u_{xx} - u_{yy}$), однако рассмотрение соответствующих эффектов выходит за рамки настоящей работы.

Кроме того, удельный объем v фактически обуславливает зависимость эффективной константы об-

менного взаимодействия J_{eff} (т.е. коэффициента при M_0^2 , определяющего в данной модели устойчивость магнитной подсистемы и величину магнитной восприимчивости) от внешних параметров. Заметим, что в рамках принятой модели (см. формулы (4) и (5)) влияние температуры и давления эквивалентны. Однако для определенности, при рассмотрении $\alpha\beta$ -перехода мы в качестве управляющего параметра будем рассматривать температуру, считая давление фиксированным и равным атмосферному. Особенности $\alpha\beta$ -перехода, возникающие при других значениях внешнего давления, обсуждаются ниже, в разд. 4.3.

Линейный характер зависимости $J_{\text{eff}}(v)$ подтверждается, например, экспериментами [6,24], по результатам которых построен график зависимости обратной магнитной восприимчивости (а фактически, $J_{\text{eff}} M_0^2$) от относительного изменения удельного объема кристалла в α - и β -фазах (при атмосферном давлении), изображенный на рис. 5. Согласно выражениям (6), (7), а также принятым выше допущениям относительно близкодействующего характера внутривосстановленного обменного взаимодействия для эффективной обменной константы имеем:

$$J_{\text{eff}} = \begin{cases} J_0 + \Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} \cos 4\pi\xi - \Lambda^{(\alpha)} \Delta v/v, & \alpha\text{-O}_2, \\ J_0 - \Lambda^{(\beta)} \Delta v/v, & \beta\text{-O}_2. \end{cases} \quad (21)$$

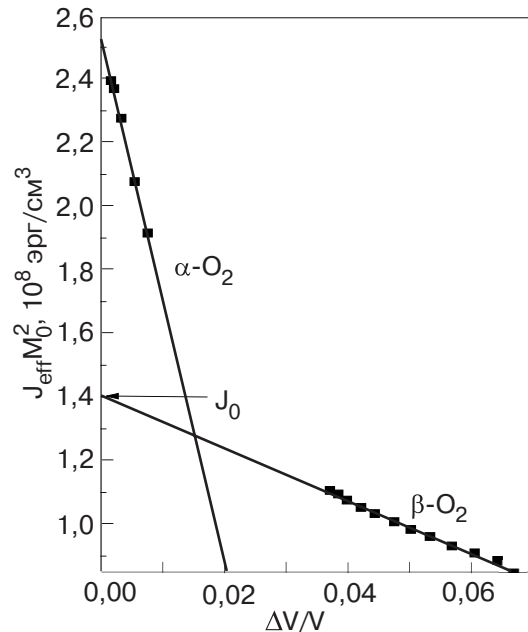


Рис. 5. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от относительного изменения объема, построенная по данным работ [6,24]. Сплошные линии — теоретические зависимости, рассчитанные по формуле (21) с параметрами $J_0 M_0^2 = 2,54 \cdot 10^8$ эрг/см³, $\Lambda^{(\beta)} M_0^2 = 0,82 \cdot 10^9$ эрг/см³, $\Lambda^{(\alpha)} M_0^2 = 8,2 \cdot 10^9$ эрг/см³.

Аппроксимация экспериментальных данных по (21) позволяет оценить величины входящих в нее констант (см. табл. 3). Соответствующая величина «голового» обменного взаимодействия $J_0 M_0^2 \simeq 3 \cdot 10^8$ эрг/см³, что с учетом величины намагниченности насыщения $M_0 = 133$ Гс (вычислена по данным работы [6]) дает оценку для поля схлопывания порядка 230 Тл, что находится в полном соответствии с величиной 227 Тл, приведенной в обзоре [17].

Из соотношений (21) и рис. 5 ясно видно, что изменение магнитной структуры может происходить только при одновременном изменении кристаллической структуры. Так, очевидно, что при определенных внешних параметрах реализуется та спиновая конфигурация, которой соответствует большая по абсолютной величине эффективная константа обменного взаимодействия, поскольку при этом $\partial^2 \Phi / \partial M_0^2 > 0$. Отсюда на основании формулы (21) получаем условие устойчивости коллинеарной магнитной структуры, соответствующей α -фазе:

$$(\Lambda^{(\alpha)} - \Lambda^{(\beta)}) \frac{\Delta v}{v} - \Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} \cos 4\pi\xi > 0, \quad (22)$$

где относительное изменение объема определяется выражением (20). Неравенство (22) выполняется в случае, если параметр порядка ξ превышает некоторое критическое значение:

$$\xi \geq \xi_{cr} \approx \frac{3}{8} + \frac{[\Lambda^{(\alpha)} - \Lambda^{(\beta)}] \Delta v}{4\pi\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} v}. \quad (23)$$

Таким образом, переход в α -фазу возможен только при одновременном выполнении условий (18) и (22). Первое условие означает, что решетка достаточно «мягкая», чтобы сдвинуться на требуемую величину под действием сравнительно малых магнитных сил, а второе — то, что при такой перестройке решетки обменные взаимодействия благоприятствуют возникновению двухподрешеточной (типа α), а не трехподрешеточной (типа β) магнитной структуры. Наличие такого взаимного влияния магнитной и решеточной подсистем приводит к тому, что фазовый переход является, как уже говорилось, ярко выраженным переходом I рода — относительное смещение плотноупакованных плоскостей скачком меняется от величины $\xi = 1/3$ (в β -фазе) до $\xi \geq \xi_{cr}$ (в α -фазе). Точка этого фазового перехода при заданных внешних параметрах определяется из условия равенства термодинамических потенциалов (см. (19)).

* Величина ξ вычислялась по экспериментальным данным следующим образом: $\xi = c \cdot \cos\beta/a$, где величины a, b, c, β определяют моноклинную решетку α -фазы.

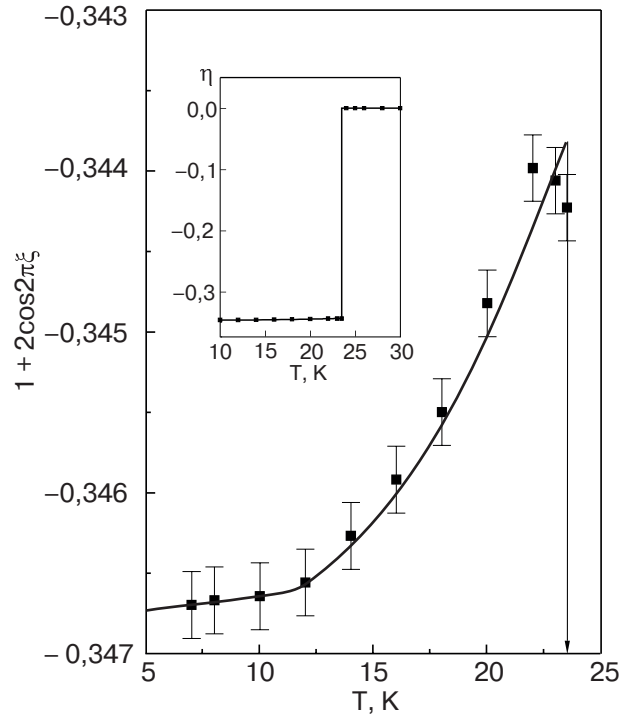


Рис. 6. Зависимость параметра порядка $\eta = 1 + 2 \cos 2\pi\xi$ от температуры, вычисленная по значениям постоянных решетки [6] (точки). Стрелка указывает температуру перехода $\alpha - \beta$. Сплошная линия — результат расчета по формуле (17), (16). Вставка: та же зависимость, показывающая диапазон изменения η в α -фазе.

Зависимость введенного в (17) параметра порядка η от температуры, рассчитанная по формуле (17), изображена на рис. 6 сплошной линией. Значения феноменологических констант (см. табл. 3) определялись, в основном, по зависимости решеточных параметров от давления (по данным работы [19]), коэффициент температурного расширения — по эмпирической зависимости (16). Точками изображена та же зависимость, построенная по значениям постоянных решетки* [6]. Видно, что рассчитанная зависимость правильно отражает характер убывания параметра порядка с температурой. Переход в α -фазу происходит при значении параметра $\xi = 0,367$, что, следует признать, неплохо (учитывая существенные погрешности, неизбежно возникающие при вычислении параметра порядка) согласуется со значением $\xi_{cr} = 0,376$, вычисленным по формуле (23). Следует, однако, заметить, что диапазон изменения параметра порядка в α -фазе существенно меньше его абсолютного значения, как это видно на вставке рис. 6.

Зависимость относительного изменения молярного объема от температуры, рассчитанная по формулам (15), (20), (16), приведена на рис. 7. Точки соответствуют экспериментальным данным [6]. Пунктирная линия изображает экстраполяцию зависимости для β -фазы в область низких температур, рассчитанную по формулам (15), (16), что соответствует тепловому расширению решетки без учета ее перестройки при фазовом переходе.

Как видно из сравнения с экспериментом, предложенная модель удовлетворительно описывает основные особенности наблюдаемого фазового превращения — скачок удельного объема и нелинейную зависимость от температуры в области перехода.

Отметим еще одно важное обстоятельство. Симметричный анализ, положенный в основу развитой

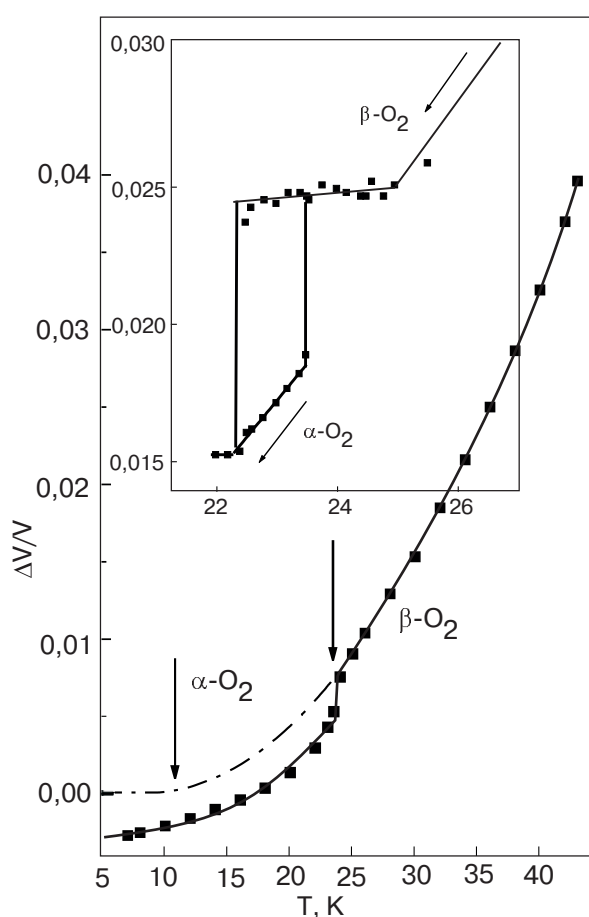


Рис. 7. Зависимость относительного изменения удельного объема от температуры (при атмосферном давлении). Точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация по формулам (15), (20), (16). Пунктирная линия — экстраполяция зависимости для β -фазы в область низких температур. Вставка: изменение молярного объема при охлаждении в окрестности точки $\alpha\beta$ -перехода (по данным работы [25]). Сплошная линия — аппроксимация с единственным подгоночным параметром $\beta_P(T) = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$.

модели, указывает на то, что $\alpha\beta$ -переход должен происходить как переход I рода, поскольку при этом происходит кардинальная перестройка магнитной структуры (переход от трех- к двухподрешеточной, см. выше). Тем не менее с экспериментальной точки зрения $\alpha\beta$ -переход может быть как I, так и II рода [17], поскольку теплота перехода мала (не превышает 100 Дж/моль, что в пересчете на единицу объема составляет $5 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3$). Однако в пользу того, что переход является все-таки переходом I рода, свидетельствуют не только качественные, но и количественные соображения. Так, из выражения (19) следует, что разница термодинамических потенциалов α - и β -фаз определяется разностью двух близких по величине вкладов — положительного, связанного со скачком удельного объема (последнее слагаемое в (19)), величина которого в точке перехода ($T = 23,5 \text{ K}$, $P = 0$) составляет $8 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3$, и отрицательного, связанного с возникновением параметра порядка (все остальные слагаемые), величина которого $5 \cdot 10^8 \text{ эрг/см}^3$. С учетом того, что оценка всех феноменологических параметров является достаточно грубой (не менее 10%), полученная таким образом теплота перехода соответствует верхней границе экспериментально наблюдаемых значений.

Еще одним аргументом в пользу того, что переход I рода, является предсказываемая моделью область сосуществования α - и β -фаз и, как следствие, возможность гистерезисных явлений. На вставке рис. 7 приведено построенное по данным работы [25] изменение молярного объема при охлаждении в окрестности точки $\alpha\beta$ -перехода. Сплошная линия соответствует теоретической аппроксимации с коэффициентом $\beta_P(T) = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ и, по-видимому, именно в области сосуществования (где, собственно, и работает теория фазовых переходов) α -фаза описывается теми же феноменологическими параметрами, что и β -фаза. При дальнейшем понижении температуры существенно изменяется значение коэффициента термического расширения $\beta_P(T)$, что не может быть интерпретировано в рамках данной модели.

4.3. δ -фаза и фазовые переходы под давлением

Уравнение (11) имеет еще одно «кристаллическое» решение, формально не зависящее от типа магнитного упорядочения. Если $\xi = 1/2$ (или $\eta = -1$), то кристаллическая структура соответствует (орторомбической) δ -фазе, в которой молекулы в каждой второй базисной плоскости расположены в точности друг над другом (см. рис. 1, e). В условия устойчивости δ -фазы также входят константы, определяющие магнитоупругие взаимодействия (ср. с (18)):

$$K_{\text{eff}} - \lambda_v \left(\int_0^T \beta_P(T') dT' - \chi_T P \right) > > K_4 - 2\Lambda_{\parallel}^{(\delta)} M_0^2 - \chi_T \lambda_v (\Lambda^{(\delta)} - \Lambda^{(\beta)}) M_0^2. \quad (24)$$

Анализ уравнений (17), (11) и условия (24) показывает, что в твердом кислороде возможны два способа «попасть» в δ -фазу — непосредственно из β -фазы (за счет перестройки магнитной структуры) и из α -фазы (путем постепенного сдвига плотноупакованных плоскостей). Параметром, определяющим, какой именно способ реализуется при данных значениях давления и температуры, опять же, является удельный объем кристалла, относительное изменение которого (по отношению к состоянию с $T = 0, P = 0$) равно

$$\frac{\Delta v}{v}(T, P) \Big|_{\delta} = \frac{\Delta v}{v}(T, P) \Big|_{\beta} - (\Lambda^{(\delta)} - \chi_T \Lambda^{(\beta)}) M_0^2 - \frac{1}{2} \chi_T \lambda_v. \quad (25)$$

Действительно, как уже отмечалось выше, β -фаза теряет устойчивость за счет изменения магнитной структуры. В свою очередь, коллинеарное магнитное упорядочение становится энергетически более предпочтительным, чем структура Локтева, только при выполнении условия (23). Другими словами, величина возникающего одновременно с коллинеарной магнитной структурой сдвига базисных плоскостей снова должна превышать некоторое критическое значение, зависящее от величины удельного объема. При малом давлении и низких температурах величина критического сдвига ξ_{cr} лежит в пределах $3/8 < \xi_{\text{cr}} < 1/2$, и «срыв» β -фазы происходит только в α -фазу. Однако, по мере роста давления происходит увеличение отрицательного изменения объема* (см. (15), (25)) и, соответственно, рост величины ξ_{cr} до предельного значения $1/2$, после чего стимулированный магнитными взаимодействиями и магнитной перестройкой переход происходит из β - сразу в δ -фазу. Этот переход, как и $\alpha\beta$ -переход, является переходом I рода и должен сопрово-

даться выделением теплоты (ср. с аналогичным выражением для α -фазы, (19)):

$$\Phi_{\delta} - \Phi_{\beta} = -\frac{1}{2} K_{\text{eff}} + \frac{5}{8} K_4 - \frac{1}{8} \chi_T \lambda_v^2 - \frac{1}{2} \Lambda_{\parallel}^{(\delta)} M_0^2 + + \frac{1}{2\chi_T} \left[\left(\frac{\Delta v}{v} \right)_{\beta}^2 - \left(\frac{\Delta v}{v} \right)_{\delta}^2 \right]. \quad (26)$$

Рассмотрим теперь вопрос, каким образом происходит $\alpha\delta$ -переход. Анализ уравнения (17) показывает, что величина параметра порядка (т.е. вектора сдвига) существенным образом зависит от давления. Этот факт проиллюстрирован на рис. 8, где изображена рассчитанная по (17) зависимость (сплошная линия) величины η от давления при $T = 19$ К (соответствующие значения феноменологических параметров** приведены в табл. 3, $\chi_T = 0,75 \cdot 10^{-11}$ см/дин). Видно, что увеличение давления вызывает постепенный (но не малый) сдвиг плотноупакованных плоскостей. При достижении предельной величины $\xi = 1/2$ симметрия кристалла повышается до орторомбической. Это и соответствует переходу в δ -фазу.

Критическое давление, при превышении которого симметрия решетки уже не меняется***, согласно расчету равно 9 ГПа. Такой переход, вообще говоря, мог бы происходить как переход II рода, поскольку (при условии, что магнитная структура α - и δ -фаз одинакова) обе фазы находятся в подгрупповом соответствии и параметр порядка может меняться непрерывным образом.

Нанесенные на рис. 8 экспериментальные данные [19] показывают, однако, что в действительности индуцированный давлением переход из α - в δ -фазу происходит раньше, при давлении $\simeq 6,5\text{--}7$ ГПа (область перехода на рисунке обозначена вертикальной пунктирной линией), и параметр порядка меняется в этой точке скачком. Такое поведение параметра η позволяет утверждать, что в согласии с наблюдениями [21] δ -фаза имеет, хотя и коллинеарную, но отличающуюся от α -фазы магнитную структуру (см. разд. 2.2). Формально из этого следует, что соответствующие константы магнитоупругого взаимодействия ($\Lambda^{(\alpha)}, \Lambda^{(\delta)}, \Lambda_{\parallel}^{(\alpha)}, \Lambda_{\parallel}^{(\delta)}$) в обеих фазах различны. Условие потери устойчивости коллинеарной

* Заметим, что в твердом кислороде удельный объем меняется очень сильно; например, при $T = 19$ К, $P = 0$, $v \simeq 20$ см³/моль, а при $P = 7$ ГПа, $v \simeq 14$ см³/моль.

** Значения коэффициентов $K_{\text{eff}}, K_4, \Lambda_{\parallel}^{(\alpha)}$ определялись по аппроксимации экспериментальных данных [19] теоретической зависимостью (17), величина χ_T и λ_v — по аппроксимации зависимости удельного объема от внешнего давления согласно формулам (20), (15).

*** Заметим, что дальнейший сдвиг базисных плоскостей в том же направлении привел бы к понижению симметрии и к переходу (с симметричной точки зрения) «обратно» в α -фазу.

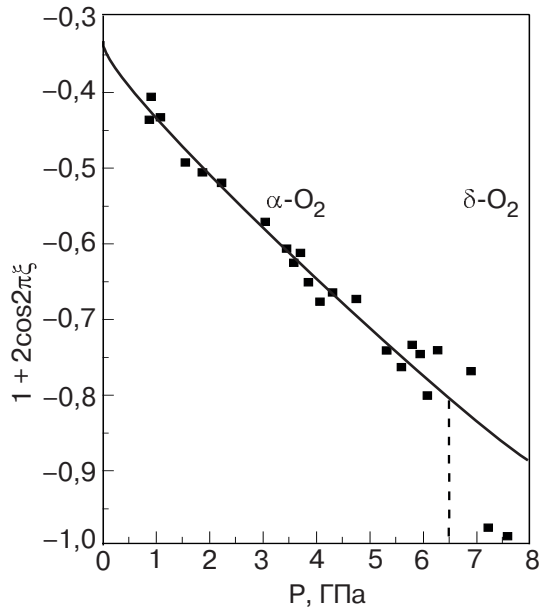


Рис. 8. Зависимость параметра порядка $\eta = 1 + 2 \cos 2\pi\xi$ от давления при температуре 19 К (точки), вычисленная по значениям постоянных решетки [19]. Сплошная линия — теоретическая аппроксимация, рассчитанная по формуле (17). Пунктирная линия показывает область перехода между α - и δ -фазами.

двухподрешеточной структуры, характеризующей α -фазу, соответственно, имеет вид, аналогичный выражению (22),

$$(\Lambda^{(\delta)} - \Lambda^{(\alpha)}) \frac{\Delta v}{v} + \Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} \cos 4\pi\xi - \Lambda_{\parallel}^{(\delta)} > 0, \quad (27)$$

что дает оценку $\Lambda_{\parallel}^{(\delta)} \simeq -3 \cdot 10^9$ эрг/см³.

Скачкообразный характер $\alpha\delta$ -перехода при высоких давлениях просматривается и на зависимости от давления относительного изменения объема, изображенной на рис. 9. Теоретическая кривая (сплошная линия), рассчитанная по формулам (25) и (15), дает хорошее согласие с экспериментальными данными [19] (точки) вплоть до давления 6 ГПа, после чего наблюдается значительно более плавная зависимость $\Delta v/v(P)$.

Таким образом, $\alpha\delta$ -переход происходит как фазовый переход I рода. Причиной этого, как и при переходе между α - и β -фазами, является перестройка магнитной структуры кристалла от двух коллинеарных подрешеток к четырем.

5. Фазовые переходы при наличии внешнего магнитного поля

Как уже неоднократно отмечалось выше, важную роль в последовательности переходов между α -, β - и δ -фазами твердого кислорода играют магнитные взаимодействия. Отсюда естественным образом воз-

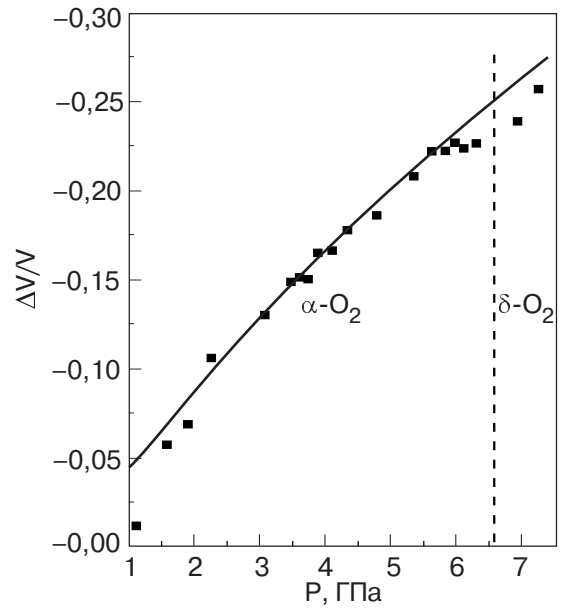


Рис. 9. Зависимость относительного изменения удельного объема от давления при температуре 19 К, вычисленная по значениям постоянных решетки [19]. Сплошная линия — теоретическая аппроксимация, рассчитанная по формуле (20). Пунктирная линия показывает область перехода между α - и δ -фазами.

никает вопрос: а можно ли управлять этими переходами, прикладывая к кристаллу внешнее магнитное поле, достаточное для того, чтобы изменить магнитную структуру кристалла.

Поскольку все три обсуждаемые в данной работе α -, β - и δ -фазы твердого кислорода (в отсутствие внешнего магнитного поля) являются компенсированными антиферромагнетиками, то приложение внешнего магнитного поля приводит, в первую очередь, к изменению абсолютной величины вектора антиферромагнетизма. С учетом условий нормировки $\mathbf{l}^2 + \mathbf{m}^2 = M_0^2$ (\mathbf{l} один из введенных выше векторов антиферромагнетизма в α - или δ -фазе) и $(\mathbf{l}_1^{(\beta)})^2 + (\mathbf{l}_2^{(\beta)})^2 + \mathbf{m}^2 = M_0^2$, а также соотношения $\mathbf{m} = \mathbf{H}/H_E$ (\mathbf{m} — намагниченность, $H_E = 227$ Тл — поле схлопывания [7]) легко получить выражения для определения параметра порядка и условия равновесия фаз во внешнем поле. Для этого следует во всех полученных ранее формулах сделать замену

$$M_0^2 \rightarrow M_0^2 \left(1 - \frac{H^2}{H_E^2} \right).$$

Таким образом, магнитное поле как бы уменьшает (см. выражение (17)) «вынуждающую» силу, приводящую к сдвигу базисных плоскостей, но при этом влияет и на условия устойчивости фаз (выражения (18), (24)), и на величину удельного объема (выражения (15), (20) и (25)). В частности, как по-

казывает анализ уравнения (17), приложение поля в α -фазе может привести к дополнительному сдвигу базисных плоскостей «в сторону» δ -фазы (т.е. к увеличению величины ξ). Соответствующие зависимости параметра порядка и удельного объема от внешнего поля при разных значениях внешнего давления ($T = 19$ К), рассчитанные по формуле (17), изображены на рис. 10. Следует подчеркнуть, что приведенные кривые носят, скорее, качественный характер, поскольку из-за недостатка данных не учитывают вклад в изменение удельного объема вследствие возникновения среднего магнитного момента. Тем не менее даже на основании имеющихся данных можно сделать вывод о том, что (во всяком случае, в бездефектном кристалле) зависимость удельного объема от поля должна носить только квадратичный характер. Кроме того, можно предположить, что при достаточно больших давлениях, близких к области перехода в δ -фазу, структурный $\alpha\delta$ -переход может происходить и под воздействием поля (предполагаемая точка фазового перехода при $P = 5$ ГПа отмечена на рис. 10 стрелкой).

Включение магнитного поля при $P = 0$ может привести к терромагнитному эффекту: а именно, смещению температуры $\beta\alpha$ -перехода на величину

$$\Delta T = \frac{\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} M_0^2 (1 - \eta)}{\lambda_v \beta_P(T) \eta} \left(\frac{H}{H_E} \right)^2, \quad (28)$$

что при поле $H = 20$ Тл должно составлять около 2 К. Интересно, что согласно модели магнитное поле должно смещать точку перехода в сторону больших температур, т.е. как бы расширять область существования α -фазы, хотя, казалось бы, наоборот, уменьшение «вынуждающей» силы должно было бы увеличить интервал существования β -фазы, согласно предсказаниям работы [31], сделанным на основании анализа спектра магнонов. Однако, как видно из уравнения (17), слагаемое магнитной природы ($\Lambda_{\parallel}^{(\alpha)} M_0^2$) наряду с температурой и давлением перенормирует константу K_{eff} , определяющую жесткость кристалла по отношению к магнитной же «вынуждающей» силе. В итоге, знак ΔT определяется балансом двух указанных тенденций, а именно, ослабления за счет внешнего поля обменного взаимодействия, ответственного за антипараллельное упорядочение магнитных моментов и увеличения податливости решетки по отношению к сдвигу плотноупакованных плоскостей. Тем не менее точное поведение линий фазовых переходов и их зависимость от внешних параметров может устанавливаться только экспериментально. Возможности как микроскопического, так и феноменологического подходов остаются пока ограниченными.

Не исключено также, что внешнее магнитное поле может заметно влиять и на величину модуля сдвига (и, как следствие, скорости поперечного звука), который определяется константой K_{eff} , но обсуждение этого вопроса выходит за рамки настоящего исследования.

6. Заключение

В настоящей работе на основе феноменологической модели проанализированы условия существования фаз и фазовых переходов между различными магнитокристаллическими структурами твердого кислорода в широком диапазоне давления, температуры и внешнего магнитного поля.

Показано, что последовательность наблюдаемых переходов между α -, β - и δ -фазами может быть описана с помощью единого структурного параметра порядка — вектора сдвига двух соседних плотноупакованных базисных плоскостей. Основным параметром, определяющим зависимость величины вектора сдвига от внешних термодинамических параметров — температуры и давления, служит удельный объем кристалла (или, с микроскопической точки зрения, изменение межмолекулярных

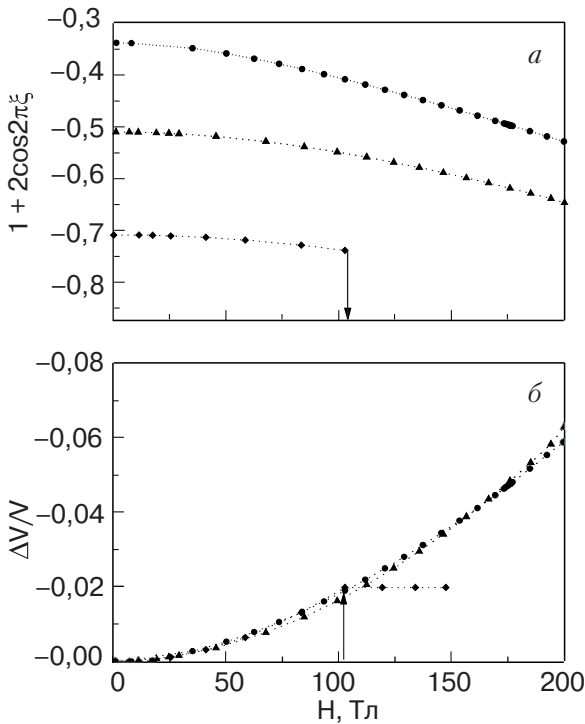


Рис. 10. Рассчитанные по формулам (17), (20) зависимости параметра порядка $\eta = 1 + 2 \cos 2\pi\xi$ (а) и относительного изменения удельного объема (б) от внешнего магнитного поля при $P = 0$ (•), 2 (▲) и 5 (◆) ГПа. Температура $T = 19$ К, поле схлопывания 227 Тл.

расстояний), изменение Δv которого может быть достаточно большим ($\Delta v \sim v$).

Существенное влияние на кристаллическую структуру оказывает и характер магнитного упорядочения. Так, из анализа условий минимума термодинамического потенциала следует, что коллинеарное упорядочение совместимо только с кристаллической структурой α - и δ -фаз. Кроме того, на величину вектора сдвига влияет и характер коллинеарного магнитного упорядочения (двух- или четырехподрешеточное). Именно существенная зависимость структурного параметра порядка от характера и вида магнитной структуры приводит к тому, что фазовые переходы между β - и α -, а также между α - и δ -фазами могут происходить лишь как переходы I рода, сопровождающиеся скачкообразным изменением величины вектора сдвига*, а также удельного объема и прочих наблюдаемых, например, решеточных параметров, энергий различных элементарных возбуждений и т.п.

Поскольку «вынуждающей» силой рассматриваемых структурных превращений с необходимостью является изменение магнитного упорядочения, то мы предполагаем, что внешнее магнитное поле, изменяя взаимную ориентацию спинов, также может (и должно) приводить к изменению структуры кристалла. В частности, предложенная модель предсказывает изменение величины вектора сдвига и смещение по фазовой диаграмме в «сторону δ -фазы» при приложении магнитного поля (и давления) к кристаллу, находящемуся в α -фазе. Ожидается также заметное изменение удельного объема в магнитном поле, причем характер этой зависимости квадратичный. Не исключено, что приложение магнитного поля может привести к смещению температуры $\alpha\beta$ -перехода, однако недостаток имеющихся экспериментальных данных не позволяет однозначно определить, будет ли это смещение в область более высоких либо более низких температур.

Как было продемонстрировано, развитый подход позволяет качественно, а в некоторых случаях (полу)количественно, описать и систематизировать достаточно большой экспериментальный материал, касающийся свойств твердого кислорода, который накоплен на сегодняшний день. Однако область применимости модели ограничена, как минимум, предположениями о неизменности или малости изменения ряда параметров, а также, скорее, оценочным, чем строгим количественным значением

использованных феноменологических коэффициентов, и, что может оказаться важным, пренебрежением эффектами, связанными с изменением взаимной ориентации молекул кислорода. Другим важным обстоятельством, которое может ограничивать применимость феноменологической модели, является ее независимость от размерности кристалла, поскольку модель по существу опирается на теорию самосогласованного поля. В то же время хорошо известно, что, по крайней мере, магнитные характеристики твердого O_2 близки к двумерным, что требует определенной аккуратности, особенно при описании фазовых переходов (см. [17]). Полученное выше удовлетворительное соответствие между рассчитанными и наблюдаемыми параметрами, связанными с изменением объема, для практически всех низкотемпературных фаз твердого O_2 обусловлено, по-видимому, феноменологическим учетом температурной зависимости коэффициентов объемного теплового расширения, которая, скорее всего, неявно включает и вклад корреляционных эффектов.

В целом, можно утверждать, что феноменологический подход, впервые предложенный Ландау для описания антиферромагнитно упорядоченных систем, в своей основе остается применимым и для такого неординарного с теоретической и экспериментальной точки зрения объекта, как твердый кислород, где связью магнитной и упругой подсистем нельзя пренебрегать в принципе. Поэтому феноменологическая теория Ландау требует определенной модификации, связанной с не малой величиной относительных сдвигов кристаллических (базисных) плоскостей. Попытка выйти за рамки стандартной теории Ландау, опирающейся на малость параметров порядка и, в частности, линейную теорию упругости, и описать свойства антиферромагнитных фаз твердого кислорода, возникающих под действием высоких давлений, была предпринята в настоящей работе.

Мы искренне признательны Ю.А. Фрейману, ознакомившему нас с содержанием обзорной статьи [17] до ее опубликования, чем стимулировал наши исследования. Он же высказал ряд конкретных критических замечаний, что помогло более точно сформулировать изложенные выше результаты. Работа выполнена частично в рамках плана научно-исследовательских работ Национального технического университета Украины «КПИ» (номер госрегистрации N0105U001280). Один из нас (Е.В.Г.) благо-

* Если бы в кристалле твердого кислорода удалось «выключить» магнитные взаимодействия, приводящие к установлению антиферромагнитного порядка (например, за счет схлопывания магнитных подрешеток во внешнем поле), то упомянутые фазовые переходы могли бы, в принципе, происходить как переходы II рода, с плавным изменением вектора сдвига.

дарит также А.А. Малышенко за финансовую и техническую поддержку при выполнении настоящей работы.

1. O.N. Trapeznikova and L.W. Shubnikow, *Nature* **3384**, 378 (1934).
2. Л.Д. Ландау, *Собрание трудов* **1**, Наука, Москва (1969).
3. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
4. *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотьюко (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
5. C. Fagerstroem and A. Hollis, *J. Low Temp. Phys.* **1**, 3 (1969).
6. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Фрейман, А.И. Эренбург, *ФНТ* **5**, 271 (1979).
7. V. Verkin, V. Manzhelii, and V. Grigor'ev, *Handbook of Properties of Condensed Phases of Hydrogen and Oxygen*, Hemisphere Publishing Corporation, New York (1991).
8. A. Jezowski, P. Stachowiak, V.V. Sumarokov, J. Mucha, and Yu.A. Freiman, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 97 (1993).
9. А.С. Боровик-Романов, *ЖЭТФ* **21**, 1303 (1951).
10. А.С. Боровик-Романов, М.П. Орлова, П.Г. Стрелков, *ДАН СССР* **99**, 699 (1954).
11. В.М. Локтев, *ФНТ* **5**, 142 (1979).
12. Ю.Б. Гайдидей, В.М. Локтев, *ФНТ* **7**, 1305 (1981).
13. А.З. Пагашинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
14. И.М. Витебский, В.М. Локтев, В.Л. Соболев, А.А. Чабанов, *ФНТ* **18**, 1044 (1992).
15. И.М. Витебский, В.М. Локтев, В.Л. Соболев, А.А. Чабанов, *ФНТ* **19**, 151 (1993).
16. И.М. Витебский, Н.М. Лавриненко, *ФНТ* **19**, 380 (1993).
17. Y.A. Freiman and H.J. Jodl, *Phys. Rep.* **401**, 1 (2004).
18. R.D. Eppers, K. Kobashi, and J. Belak, *Phys. Rev.* **B32**, 4097 (1985).
19. Y. Akahama, H. Kawamura, and O. Shimomura, *Phys. Rev.* **B64**, 054105 (2001).
20. Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, Наука, Москва (1984).
21. I.N. Goncharenko and O.L. Makarova, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 055502 (2004).
22. И.М. Витебский, А.Н. Книгавко, А.А. Чабанов, *ФНТ* **19**, 385 (1993).
23. О.В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
24. G.S. DeFotis, *Phys. Rev.* **B23**, 4714 (1981).
25. А.И. Прохвятилов, Н.Н. Гальцов, А.В. Раенко, *ФНТ* **27**, 523 (2001).
26. J.C. Tolédano, P. Tolédano, *The Landau Theory of Phase Transitions*, World Scientific, Singapore (1987).
27. V.P. Dmitriev, S.B. Rochal, Y.M. Gufan, and P. Tolédano, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1958 (1988).
28. P. Tolédano, G. Krexner, M. Prem, H.-P. Weber, and V.P. Dmitriev, *Phys. Rev.* **B64**, 144104 (2001).
29. Б.И. Николин, *Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах*, Наукова думка, Киев (1984).
30. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987), с. 28.
31. A.P.J. Jansen and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **86**, 3597 (1987).

Basal plane shift as an order parameter of transitions between antiferromagnetic phases of solid oxygen

E.V. Gomonay and V.M. Loktev

A phenomenological model in the spirit of the Landau theory of phase transitions is derived, and the conditions for existence and phase transitions between different magnetocrystal structures of solid oxygen are analyzed for wide ranges of pressure, temperature and external magnetic field.