

Магнитные свойства твердого кислорода под давлением (Обзор)

Ю.А. Фрейман

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: freiman@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 10 июля 2015 г., опубликована онлайн 25 сентября 2015 г.

Твердый кислород — уникальный кристалл, сочетающий свойства молекулярного кристалла и магнетика. В отличие от обычных магнетиков, обменное взаимодействие в твердом кислороде реализуется на фоне слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий и составляет, тем самым, значительную часть энергии кристалла. Это приводит к богатой P – T фазовой диаграмме и к многочисленным аномалиям термодинамических, кинетических, оптических и магнитных свойств твердого кислорода. α - O_2 , низкотемпературная фаза низких давлений, является неелевским коллинеарным двухподрешеточным магнетиком. При давлениях ~ 6 ГПа α - O_2 переходит в δ - O_2 , в котором с повышением температуры реализуются три различные магнитные структуры. При давлениях ~ 8 ГПа происходит переход в ϵ - O_2 . При этом переходе молекулы O_2 объединяются в кластеры $(O_2)_4$, что сопровождается магнитным коллапсом. В настоящем обзоре описывается эволюция магнитной структуры с ростом давления и анализируются причины, которые лежат в основе этой эволюции.

Твердий кисень — унікальний кристал, що поєднує властивості молекулярного кристала та магнетика. На відміну від звичайних магнетиків, обмінна взаємодія в твердому кисні реалізується на фоні слабких ван-дер-ваальсових взаємодій і складає, тим самим, значну частину енергії кристала. Це призводить до багатшої P – T фазової діаграми і до чисельних аномалій термодинамічних, кінетичних, оптичних та магнітних властивостей твердого кисню. α - O_2 — низькотемпературна фаза низьких тисків є неєлівським колінеарним двогратковим магнетиком. При тисках ~ 6 ГПа α - O_2 переходить у ϵ - O_2 , в якому з підвищенням температури реалізуються три різні магнітні структури. При тисках ~ 8 ГПа відбувається перехід в ϵ - O_2 . При цьому переході молекули O_2 об'єднуються в кластери $(O_2)_4$, що супроводжується магнітним колапсом. У цьому огляді описується еволюція магнітної структури із зростанням тиску та аналізуються причини, які лежать в основі цієї еволюції.

PACS: 61.50.Ks Кристаллографические аспекты фазовых превращений; влияние давления;
62.50.-p Эффекты высокого давления в твердых телах и жидкостях.

Ключевые слова: твердый кислород, магнитные структуры, кластеры.

Автор посвящает этот обзор Вадиму Михайловичу Локтеву, внесшему огромный вклад в разработку современных представлений об оптике и магнетизме кислорода, в связи с его семидесятилетием!

Содержание

Введение	1084
1. Магнитные свойства δ -фазы твердого кислорода	1085
2. Теория магнитной структуры δ - O_2	1089
3. Магнитный коллапс в ϵ -фазе	1090
4. Структура ϵ -фазы	1092
5. Теоретические исследования магнитных свойств ϵ -фазы	1093
Заключение	1095
Литература	1095

Введение

Кислород является третьим по распространенности элементом в природе после водорода и гелия и наиболее распространенным элементом в земной коре и океанах. Солнце имеет довольно высокое содержание кислорода. Выраженное в виде атомного отношения О/Н, оно составляет ~ 0,05%. Исследование свойств кислорода является важнейшей частью всех естественных наук — физики, химии и биологии.

В конденсированном состоянии кислород впервые был получен польскими физиками Врублевским (Wróblewski) и Ольшевским (Olszewski) в конце XIX века (см. [1]). Первое исследование твердого кислорода — измерение температуры затвердевания было также выполнено в Польше [2]. К настоящему времени P - T фазовая диаграмма твердого кислорода (рис. 1) исследована в области давлений до 140 ГПа (1 ГПа = 10^4 бар) и температур до 2000 К [3–5].

Установлено существование по крайней мере 8 твердотельных фаз. При давлении ~ 100 ГПа и комнатных температурах кислород переходит в металлическое состояние [7], которое при $T_c = 0,6$ К становится сверхпроводящим [8]. Расчеты *ab initio* показали [9], что молекулярное состояние сохраняется до давлений ~ 1,9 ТПа (1 ТПа = 10^3 ГПа). Детальный обзор исследований свойств твердого кислорода [6], опубликованный в 2004 г., дает достаточно полную картину состояния исследований структурных, термодинамических, оптических и магнитных свойств, выполненных на протяжении всего XX века (список цитированных работ содержит свыше 400 ссылок).

Полная расшифровка структуры низкотемпературных α - и β -фаз была проведена в рентгеновских исследованиях Барретта, Мейера и Вассермана [10]. Структура моноклинной α -фазы приведена на рис. 2(а). Наличие у кислорода магнитных свойств обнаружил впервые Фарадей, который открыл, что газообразный кислород является парамагнетиком [11]. Парамагнит-

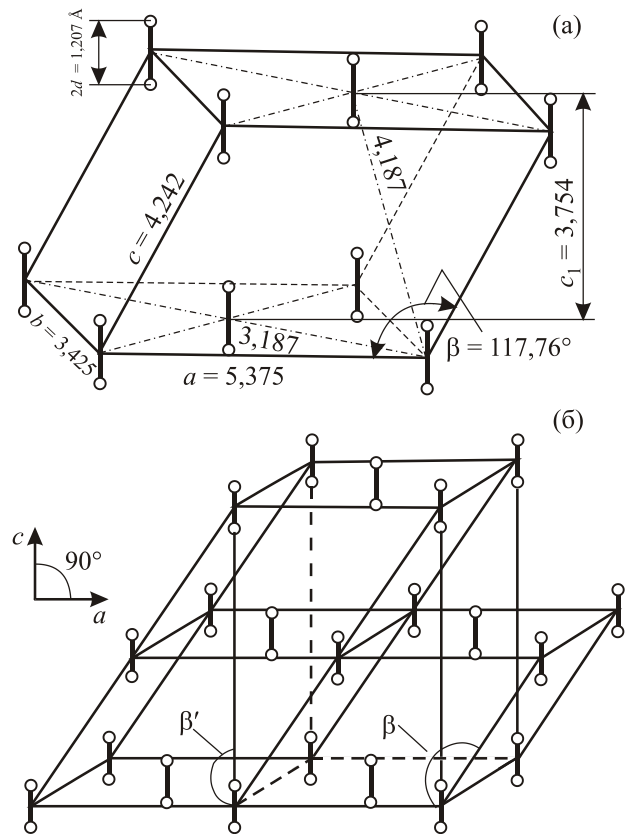


Рис. 2. Структура α -O₂ [6] (а). Структура δ -O₂ [6] (б).

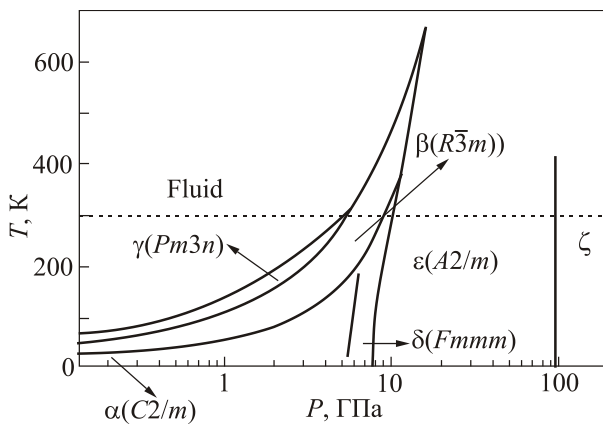


Рис. 1. Низкотемпературная часть фазовой диаграммы твердого кислорода. Не показаны области существования высокотемпературных фаз η и η' [6].

ную природу жидкого кислорода обнаружил Дьюар [12]. Первые измерения магнитной восприимчивости твердого кислорода были проведены в Лейденской лаборатории Каммерлинг-Оннесом и Перриером [13]. Вывод о магнитоупорядоченной природе низкотемпературной α -фазы на основе энтропийных соображений был сделан Джиоком и Джонстоном [14] и подтвержден в нейтронографических исследованиях Алиханова [15] и Коллинза [16]. Коллинз установил также, что в β -фазе дальний магнитный порядок отсутствует, но имеется сильный ближний магнитный порядок [16]. Трехподрешеточная 120° -структура ближнего магнитного порядка β -фазы была теоретически предложена Локтевым [17], и в литературе по кислороду получила название структуры Локтева [6]. Как было показано Локтевым, эта структура обеспечивает наиболее низкое значение энергии системы классических антиферромагнитно взаимодействующих спинов на двумерной треугольной решетке. Оказалось, что такая структура обладает рядом нетривиальных свойств (см. [6], раздел 6.7.2).

Двухподрешеточная коллинеарная магнитная структура α -фазы (рис. 3) была установлена нейтронографически Алихановым [18]. Крупский и др. [19,20] показали, что α -O₂ является квазидвумерным магнетиком, т.е. для констант J_1 и J_2 , внутривосстановных констант меж- и внутривосстановочного обменного взаимодействия, и J_3 — константы межплоскостного обменного

взаимодействия, выполняется неравенство $J_1, J_2 \gg J_3$. Теоретические модели с тремя константами обменного взаимодействия (показаны на рис. 3) позволили описать практически всю совокупность магнитных свойств α -O₂.

Слюсарев и др. [21] определили из термодинамических и оптических свойств константы обменного взаимодействия и рассчитали вклад магнитной подсистемы в энергию кристалла. Результаты этого расчета показали, что «твердый кислород является уникальным объектом, сочетающим свойства молекулярного кристалла и магнетика. В отличие от обычных магнетиков, обменное взаимодействие в твердом кислороде проявляется на фоне слабых ван-дер-ваальсовых сил и поэтому составляет значительную долю полной энергии решетки. В результате магнитные и решеточные свойства твердого кислорода чрезвычайно тесно связаны, что проявляется и в очень богатой фазовой диаграмме и многочисленных аномалиях тепловых, магнитных и оптических свойств» [6].

Первое исследование кислорода при давлениях до ~10 ГПа с использованием алмазной наковальни было проведено Никодем, Хиршем и Хольцапфелем [22]. Они обнаружили новую фазу, которая из-за характерного цвета была названа оранжевой (“orange” O₂), и вслед за тремя фазами низкого давления, обозначаемыми как α -, β -, γ -O₂, получила обозначение δ -O₂. В рентгеновском исследовании, выполненном при комнатных температурах Шиферлом и др. [23], структура этой фазы (рис. 2(б)) была идентифицирована как *Fmmm*. Трансформация моноклинной α -фазы в орторомбическую δ -фазу происходит путем малого сдвига плотноупакованных *ab*-плоскостей. Пространственная структура остается квазидвумерной, и центры тяжести молекул в обеих фазах расположены в узлах слабо деформированных гексагональных ячеек. В точке α - δ перехода угол β' (рис. 2(б)) обращается в 90°. Важной чертой α -, β - и δ -O₂, является параллельное расположение молекул, которое обычно объясняется сильным вкладом обменного взаимодействия в анизотропную часть межмолекулярного потенциала.

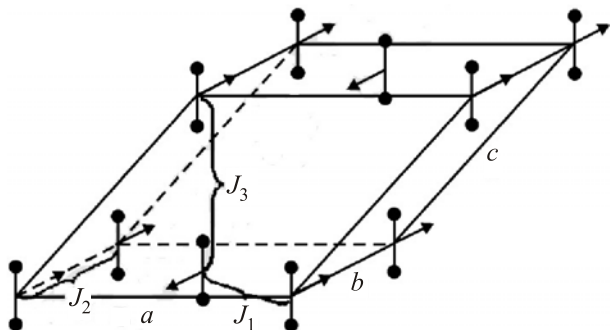


Рис. 3. Модель магнитной структуры α -O₂ с тремя константами обменного взаимодействия. J_1 и J_2 — внутрислоистые константы меж- и внутрислоистого, J_3 — межслоистого обменного взаимодействий [6].

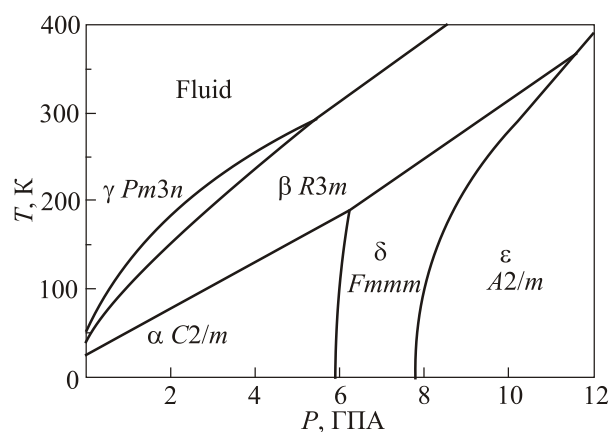


Рис. 4. Фазовая диаграмма твердого кислорода в P - T области существования магнитных фаз.

Помимо обнаружения δ -фазы, в этой же работе [22] авторы впервые описали наблюдавшийся визуально фазовый переход δ - ϵ . При комнатных температурах и давлении ~10 ГПа твердый кислород изменял цвет от светло-оранжевого цвета δ -O₂ до темно-красного цвета новой фазы, которой присвоено название ϵ -O₂. Область стабильности «красного кислорода» простирается вплоть до давлений 96 ГПа, где происходит переход в металлическую немагнитную ζ -фазу.

Настоящий обзор посвящен результатам исследований магнитных свойств фаз высокого давления. Фазовая P - T диаграмма в области существования магнитных фаз показана на рис. 4.

1. Магнитные свойства δ -фазы твердого кислорода

Наиболее важный вопрос, который возник сразу после обнаружения δ -фазы и определения ее пространственной структуры, был вопрос о ее магнитной природе. В отличие от α -фазы, для которой этот вопрос решался прямыми измерениями магнитных свойств (магнитная восприимчивость, частоты АФМР, нейтронографические измерения магнитной структуры), для δ -фазы нейтронографические измерения в алмазной наковальне стали доступны только четверть века спустя после обнаружения фаз высокого давления.

Даже в отсутствие прямых экспериментальных данных в литературе существовал консенсус, что в магнитном отношении δ -O₂ и α -O₂ очень близки, поскольку близки пространственные структуры гексагональных базисных *ab*-плоскостей в обеих фазах. На это, в частности, указывает моноклинное искажение гексагональной базисной плоскости δ -O₂, (отклонение отношения параметров решетки b/a от значения $\sqrt{3}$), которое в случае α -фазы позволило определить величину и знак константы внутрислоистого обменного взаимодействия [6,20].

Мощным инструментом исследования магнитного упорядочения в твердом кислороде является ИК спектроскопия. Присутствие пиков ИК поглощения на частоте внутримолекулярного вибрана действительно связано с дальним антиферромагнитным порядком молекулярных спинов. Наличие дальнего магнитного порядка приводит к удвоению кристаллографической элементарной ячейки. Без такого удвоения молекулярный виброн не был бы активен в спектрах ИК поглощения, а был бы активным только в рамановском спектре. В результате ИК поглощение вибрана является непрямым, но чувствительным зондом для исследования антиферромагнитного порядка в α - и δ -фазах.

Большой объем информации был получен в оптических исследованиях группы Бини из Европейского института нелинейной оптики (Флоренция) [24,25]. Результаты этих исследований отражены в обзоре [6] (см. разделы 6.8 и 8.3). В частности, из данных FTIR (фурье-трансформ ИК) спектроскопии была получена информация о зависимости констант обменного взаимодействия δ -фазы от давления, а также температурной зависимости параметров дальнего и ближнего магнитного порядка, исследована, как отражается на спектроскопических характеристиках, потеря дальнего магнитного порядка при δ - β переходе. На основе данных о зависимости параметров решетки δ -фазы от давления [25] в работе [26] была получена зависимость величины обменного поля δ -фазы от давления и оценена температура Нееля, которая совпала с температурой δ - β перехода.

Первое нейтронографическое исследование твердого кислорода под давлением было проведено Гончаренко, Макаровой и Уливи [27]. Сжатие образца размером $\sim 0,5 \text{ мм}^3$ осуществлялось в наковальне, выполненной из сверхтвердого нитрида бора.

На нейтронограммах δ - O_2 , снятых при $P = 6,2 \text{ ГПа}$ и $T < 100 \text{ К}$, был обнаружен пик, индексированный как (100), отсутствующий на рентгенограммах и не принадлежащий α - O_2 . При повышении температуры и переходе в α -фазу этот пик исчезает (рис. 5). Наблюдение магнитного пика послужило прямым доказательством антиферромагнитной природы δ - O_2 .

Поскольку структуры α - и δ - O_2 очень близки и могут быть описаны с помощью одной и той же моноклинной элементарной ячейки, можно было ожидать, что и магнитные структуры окажутся близкими. Сравнение нейтронограмм двух фаз показало, что магнитные структуры α - O_2 (рис. 3) и δ - O_2 совершенно различны. При этом магнитные структуры плотноупакованных плоскостей в обеих фазах одинаковы, т.е., как и в α -фазе, магнитные моменты в δ -фазе направлены вдоль оси b .

Обработка дифракционной картины, представленной на рис. 6, показала, что вместо антиферромагнитного взаимодействия ближайших соседей в соседних

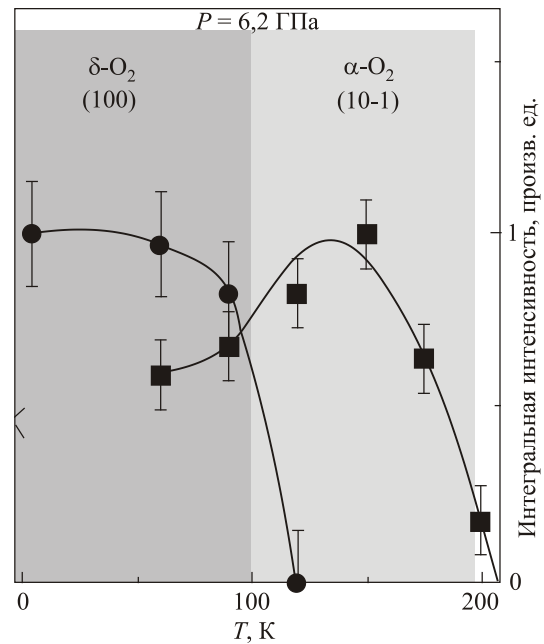


Рис. 5. Температурные зависимости интегральной интенсивности магнитных пиков (10-1) α -фазы и (100) δ -фазы [27].

плотнупакованных плоскостях в α -фазе, в δ -фазе взаимодействие таких соседей имеет ферромагнитный характер (рис. 6, вставка).

Повторное нейтронографическое исследование δ - O_2 было проведено Клотцем и др. [28]. По сравнению с предыдущим нейтронным исследованием [27] интенсивность пучка была повышена на несколько порядков и более чем на два порядка увеличены размеры образ-

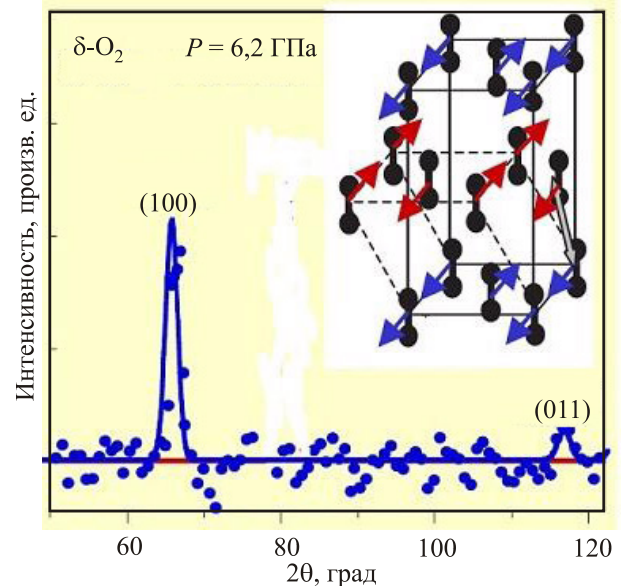


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Экспериментальная (точки) и расчетная интенсивность (линия) магнитного рассеяния для магнитной структуры, показанной на вставке. Двойной стрелкой показаны ближайшие соседи в соседних плоскостях с ферромагнитным характером взаимодействия [27].

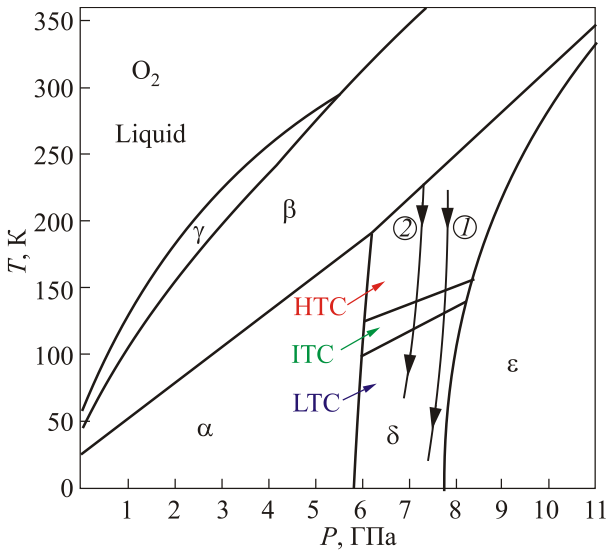


Рис. 7. Траектории на P - T фазовой диаграмме кислорода, вдоль которых снимались нейтронографические данные (тонкие линии) [28].

ца, которые составили $\sim 70 \text{ мм}^3$. Это позволило провести исследования магнитной и пространственной структуры $\delta\text{-O}_2$ в интервале температур 20–240 К и давлений 6–8 ГПа, охватывающих область существования этой фазы между фазовыми границами α - δ и δ - ϵ переходов. Траектории, вдоль которых были получены нейтронографические данные, показаны на фазовой диаграмме (рис. 7). Нейтронографические данные (рис. 8), полученные при сканировании P - T области вдоль указанных траекторий, позволили идентифицировать существование трех различных магнитных структур, названных соответственно HTC (high temperature commensurate) высокотемпературной соизмеримой, ITC (intermediate temperature commensurate) среднетемпературной соизмеримой и LTC (low temperature commensurate) низкотемпературной соизмеримой δ -фазами (рис. 9). Магнитная структура HTC фазы оказалась близкой к магнитной структуре $\alpha\text{-O}_2$. При охлаждении до 149 К эта структура исчезает и появляется магнитная структура ITC. Эта структура существует в узком интервале температур $\sim 20 \text{ К}$ и при 132 К переходит в структуру LTC, которая ранее была идентифицирована в нейтронографических исследованиях Гончаренко и др. [27]. Такая же картина чередования фаз наблюдалась вдоль траектории 2, сдвинутой вниз по давлению на $\sim 0,5 \text{ ГПа}$. Ни один из этих переходов не оказывал заметного влияния на пространственную структуру. Таким образом, взаимосвязь между пространственными и спиновыми степенями свободы зафиксирована не была.

Учитывая близость пространственных структур α - и $\delta\text{-O}_2$, соотношения внутри- и межплоскостных констант обменного взаимодействия J_1 , J_2 близки, и про-

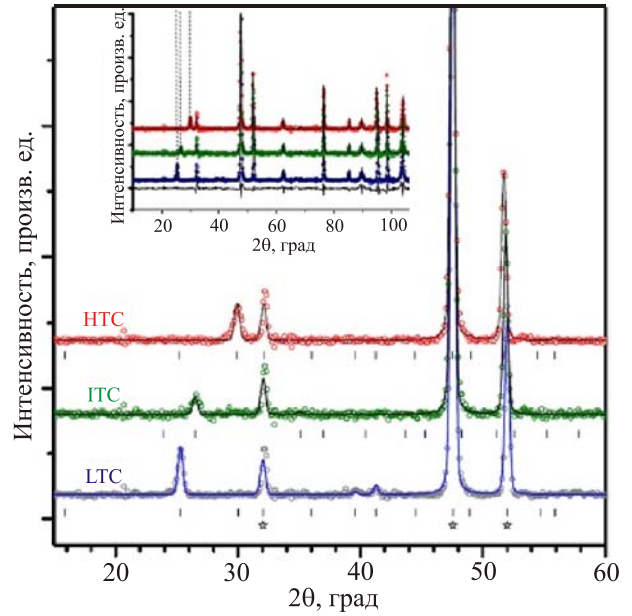


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Порошковая нейтронограмма δ -фазы O_2 в области существования LTC, ITC и HTC магнитных фаз [28].

блема магнитной структуры $\delta\text{-O}_2$ сводится к определению ориентаций спинов в плоскостях и характера упаковки плоскостей вдоль направления $\langle 001 \rangle$. Исследование магнитных отражений показало, что z -компоненты спинов можно полагать равными нулю, т.е. считать, что спины лежат в ab -плоскостях и, как и в

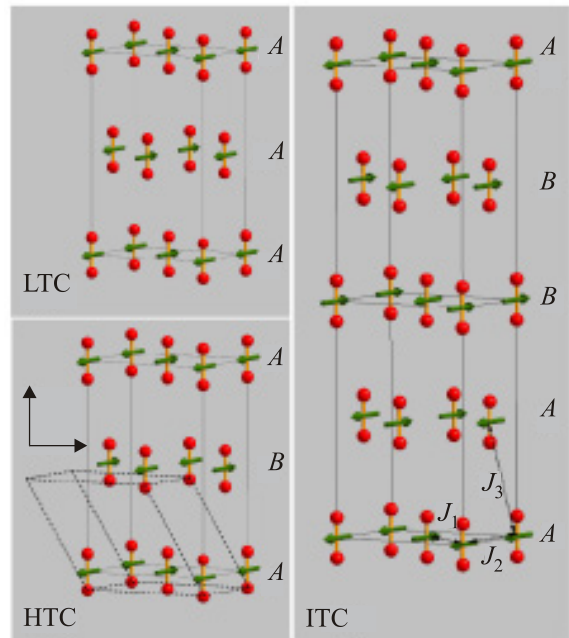


Рис. 9. (Онлайн в цвете) HTC, ITC, LTC магнитные структуры $\delta\text{-O}_2$. Пунктиром показана элементарная ячейка $\alpha\text{-O}_2$. Символы A и B — последовательность чередования магнитных структур. J_1 , J_2 , J_3 , — внутри- и межплоскостные константы обменного взаимодействия [28].

случае α -O₂, ориентированы вдоль оси b . Межплоскостная магнитная структура определяется тем, каков характер межплоскостного магнитного взаимодействия — ферромагнитный или антиферромагнитный. В случае ферромагнитного это будет последовательность типа $A-A-A$, а в случае антиферромагнитного — $A-B-A$. Первый случай соответствует LTC структуре, второй НТС (рис. 9). Идентификация ИТС структуры оказалась сложнее. Нейтронограмма указывает, что пространственная структура этой фазы имеет удвоенный период вдоль c -оси по сравнению с LTC и НТС структурами. Анализ интенсивностей показал, что из четырех возможных структур типа $(A-B-B-B-A)$, $(A-A-A-B-A)$, $(A-A-B-A-A)$, $(A-A-B-B-B-A)$ реализуется последняя возможность $(A-A-B-B-B-A)$.

Показанная пунктиром элементарная ячейка α -O₂ иллюстрирует тот факт, что α -O₂ и НТС δ -O₂ имеют одинаковую магнитную структуру.

Влияние магнитных переходов на пространственную структуру практически не зарегистрировано. В частности, температурные зависимости параметров решетки (рис. 10) не имеют особенностей на линиях магнитных фазовых переходов. Как видно на рис. 10, коэффициент теплового расширения δ -O₂, как и в случае α -O₂ и β -O₂, анизотропен. В то же время имеются и довольно существенные отличия в поведении теплового расширения трех фаз. Во всех трех фазах коэффи-

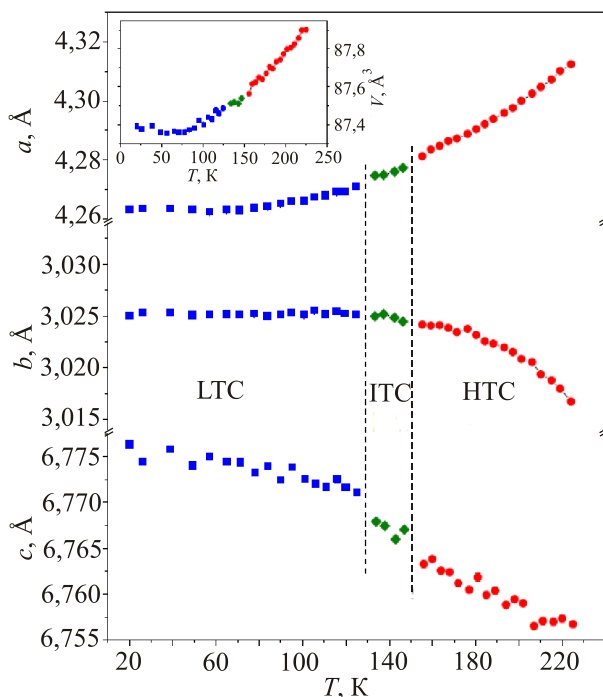


Рис. 10. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость параметров решетки и молярного объема (вставка) [28]. Изменение температуры вдоль квазиизобарической траектории 1, показанной на рис. 7.

циент отрицателен вдоль b -оси. На основании этого факта Крупский и др. [20] определили знак константы внутри подрешеточного обмена J_2 . В α -O₂ коэффициент теплового расширения вдоль c -оси положителен, а в β -O₂ отрицателен. В точке α - β перехода температурная зависимость межплоскостного расстояния имеет вид характерной λ -аномалии [6,20]. Такое поведение в [6] было интерпретировано как проявление межплоскостных корреляций. Антиферромагнитное межплоскостное притяжение уменьшается с ростом температур, а амплитуда либраций возрастает. Оба фактора приводят к росту межплоскостного расстояния с ростом температуры. Положительный скачок межплоскостного расстояния при α - β переходе может быть следствием исчезновения дальнего магнитного порядка. В то же время отрицательное тепловое расширение в направлении c -оси, скорее всего, имеет не магнитный характер, а связано с изменением характера вращательного движения. Как видно на рис. 10, температурное поведение параметров решетки δ -O₂ аналогично поведению в β -O₂. Коэффициент положителен вдоль a -оси и отрицателен вдоль b - и c -осей.

Геометрия плотноупакованных плоскостей и спиновая структура остаются неизменными при α - δ переходе, поэтому и магнитные свойства, которые формируются внутривоскостными факторами, качественно не претерпевают изменения при фазовом переходе. Одним из таких свойств является отрицательное тепловое расширение вдоль оси b , наблюдаемое как в α -, так и δ -O₂ (рис. 10). Объяснение этого эффекта для α -O₂, предложенное Крупским и др. [6,20], и которое, как отметили Гомонай и Локтев [29], сохраняет силу и для δ -O₂, заключалось в следующем. Имеются два различных механизма, которые вносят вклад в тепловое расширение решетки. Первый из них, приводящий к расширению с ростом температуры, обусловлен ангармонизмом колебаний решетки. Вклад второго механизма, связанного с обменным взаимодействием, может приводить с ростом температуры как к расширению, так и сжатию. Действительно, если данное взаимодействие приводит к отталкиванию, тогда вклад в тепловое расширение, обусловленный уменьшением намагниченности с ростом температуры, будет отрицательным, и наоборот. Как видно на рис. 10, коэффициент теплового расширения вдоль оси b , т.е. вдоль направления, где внутривоскостное взаимодействие наиболее существенно, выше 120 К становится отрицательным (ср. с рис. 13 из работы [6]), что однозначно указывает на наличие дополнительного механизма с отрицательным вкладом. Таким образом, внутривоскостное внутривоскостное обменное взаимодействие в δ -O₂ как и в α -O₂ является антиферромагнитным.

2. Теория магнитной структуры $\delta\text{-O}_2$

Теория магнитной структуры и магнитных фазовых переходов в $\delta\text{-O}_2$ была предложена Гомонай и Локтевым [29].

Магнитная структура $\alpha\text{-O}_2$ и ближнего магнитного порядка $\beta\text{-O}_2$ определяется тремя константами обменного взаимодействия: внутрислоевыми константами меж- и внутрислоевыми J_1, J_2 и межслоевой константой J_3 (рис. 3). Несмотря на значительный разброс значений констант J_1, J_2 , полученных на основании различных экспериментальных и теоретических исследований ([6], табл. 29), надежно установлено, что эти константы, определяющие внутрислоевую магнитную структуру, велики по сравнению с константой межслоевого взаимодействия $J_1/J_3 \gg 1, J_2/J_3 \gg 1$.

Соображение о том, что для объяснения магнитной структуры $\delta\text{-O}_2$ необходимо учитывать обменное взаимодействие между спинами, принадлежащими вторым ближайшим соседним плоскостям, которое пренебрежимо мало при $P = 0$, было впервые высказано Гончаренко и др. [27].

Какие обменные взаимодействия между спинами на различных узлах, согласно теории Гомонай и Локтева, необходимо учитывать для объяснения магнитной структуры и магнитных свойств $\delta\text{-O}_2$, показаны на рис. 11(a) и 11(б). Коллинеарная магнитная структура и магнитные свойства плотноупакованных плоскостей ab определяются внутрислоевыми обменными константами межподрешеточного J_{ab} и внутрислоевого J_b обменного взаимодействий (рис. 11(a)). Возможность реализации различных магнитных структур, отличающихся порядком упаковки плотноупакованных ab -плоскостей, связана с конкуренцией межслоевых обменных взаимодействий с константами J_{bc}, J_{ac} и J_c , показанных на рис. 11 (б). Действительно, взаимная ориентация NN (next nearest) спинов зависит от знака разности $J_{bc} - J_{ac}$. Если $J_{bc} < J_{ac}$, структура НТС является энергетически выгодной. В противоположном случае $J_{ac} < J_{bc}$ более выгодной является структура LTC. В случае $J_{ac} = J_{bc}$ реализуется ИТС структура.

Для исследования роли межслоевого обменного взаимодействия в формировании равновесной магнитной структуры $\delta\text{-O}_2$ Локтев и Гомонай [28] свели проблему минимизации выражения для магнитной энергии к одномерной модели Изинга с учетом вторых ближайших соседей. В предположении, что внутрислоевая магнитная структура фиксирована, трехмерная магнитная структура однозначно описывается набором изинговских переменных $\sigma = +1, -1$ (рис. 12). Параметры σ_p описывают ферромагнитное ($\sigma_p = +1$) или антиферромагнитное ($\sigma_p = -1$) взаимодействие спинов в двух соседних плотноупакованных плоскостях.

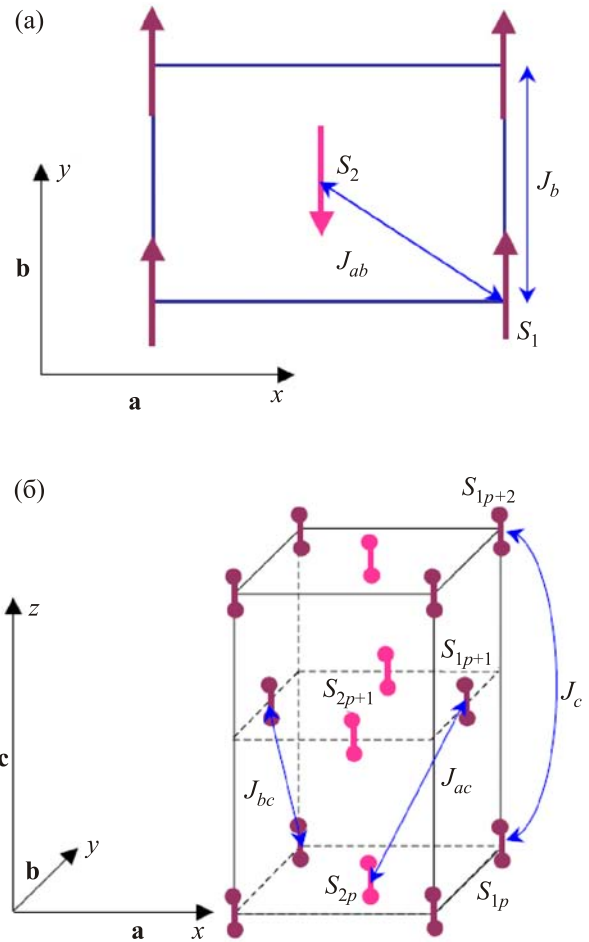


Рис. 11. (Онлайн в цвете) Структура магнитных подрешеток в $\delta\text{-O}_2$ [29]. Стрелками показаны основные магнитные взаимодействия: J_b и J_{ab} — внутрислоевые внутри- и межподрешеточные обменные константы (а); J_{ac}, J_{bc} — константы обменного взаимодействия между соседними ab -плоскостями (б), J_c — константа обменного взаимодействия между вторыми ближайшими соседними плоскостями вдоль оси c . Спины S_{1p} и S_{1p+1} параллельны и антипараллельны в структурах LTC и НТС, в структуре ИТС параллельная и антипараллельная ориентации спинов альтернируют через слой.

В терминах псевдоспина выражение для магнитной энергии имеет вид

$$W_{\text{mag}} = \left(2M_0^2/N\right) \sum_p [\Delta J_c \sigma_p + J_c \sigma_p \sigma_{p+1}].$$

Величина $\Delta J_c = J_{bc} - J_{ac}$ играет роль эффективного поля, которое в отсутствие NNN взаимодействия ($J_c = 0$) стремится упорядочить все спины параллельно. Такое ферромагнитное упорядочение порождает LTC ($\sigma_p = +1, \Delta J_c < 0$) или НТС ($\sigma_p = -1, \Delta J_c > 0$). В свою очередь, обменное взаимодействие между следующими за ближайшими соседями J_c ответственно за взаимодействие между соседними псевдоспинами. Если $J_c < 0$ (ферромагнитное взаимодействие между реальными спинами)

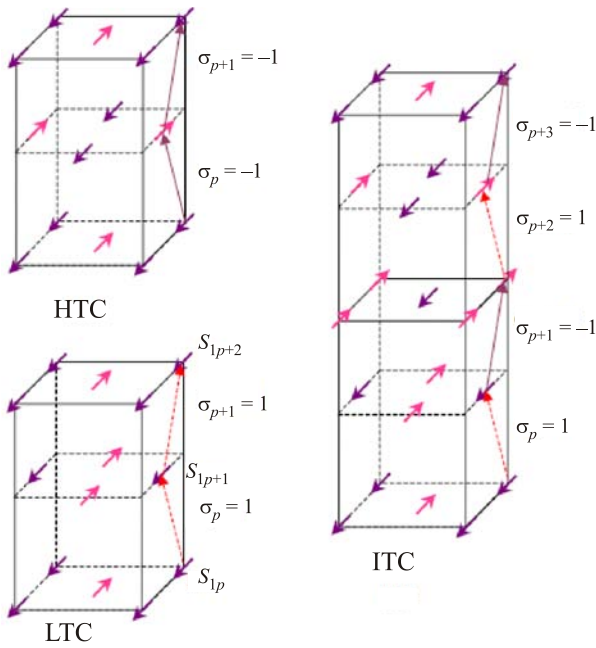


Рис. 12. (Онлайн в цвете) Описание трех типов магнитного упорядочения в $\delta\text{-O}_2$ с помощью изинговских переменных $\sigma = +1, -1$. Параметры σ_p описывают ферромагнитное ($\sigma_p = +1$) или антиферромагнитное ($\sigma_p = -1$) взаимодействия спинов в двух соседних плотноупакованных плоскостях.

ми), ферромагнитное взаимодействие предпочтительно (LTC или HTC структуры). Однако, если обменное взаимодействие между NNN (next next nearest) соседями является антиферромагнитным, $J_c > 0$, тогда антиферромагнитное упорядочение псевдоспинов ($\sigma_{2p} = 1, \sigma_{2p+1} = -1$), которое соответствует ITC структуре, является предпочтительным. Таким образом, изменение межплоскостных констант обменного взаимодействия может приводить к последовательности фазовых переходов между HTC, ITC и LTC структурами.

В качестве причины, которая делает возможным конкуренцию взаимодействий между спинами на ближайших и вторых соседних плоскостях, Гомонай и Локтев [29] указали на резко анизотропную угловую зависимость обменных констант, немонотонно зависящих от расстояния, которые были обнаружены в *ab initio* расчетах ван Хемертом, Уормером и ван дер Авоирдом [30,31].

Хорошим тестом предложенной модели послужило сравнение рассчитанных и полученных экспериментально [29] температурных зависимостей ряда основных параметров решетки $\delta\text{-O}_2$ (относительного изменения объема $\Delta V/V$, параметра ромбоэдрической деформации элементарной ячейки в базисной плоскости $u_{rh} = \Delta a/a_0 - b/b_0 = u_{xx} - u_{yy}$ и относительного изменения межплоскостного расстояния $\Delta c/c_0 = u_{zz}$). Результаты сравнения представлены на рис. 13.

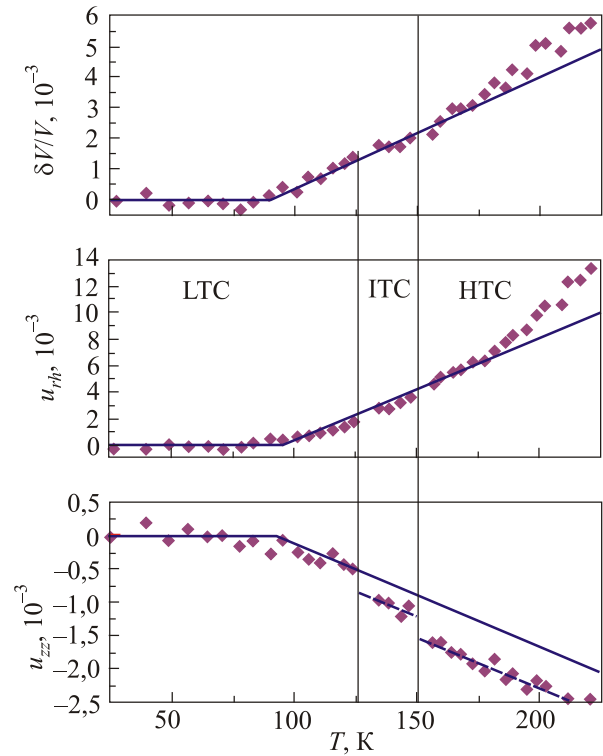


Рис. 13. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость относительного изменения объема $\Delta V/V$, параметра ромбоэдрической деформации элементарной ячейки в базисной плоскости $u_{rh} = \Delta a/a_0 - b/b_0 = u_{xx} - u_{yy}$ и относительного изменения межплоскостного расстояния $\Delta c/c_0 = u_{zz}$ [29]. Точки — экспериментальные данные Клотца и др. [28], сплошные линии — теория Гомонай и Локтева [29].

3. Магнитный коллапс в ϵ -фазе

При низких температурах фазовый переход δ - ϵ происходит при давлении 7,6 ГПа; давление перехода возрастает с увеличением температуры и при давлении ~ 11 ГПа и температуре ~ 350 К линия δ - ϵ переходит в линию β - ϵ перехода [6]. При давлении ~ 100 ГПа происходит переход в металлическую ζ -фазу. Таким образом, ϵ -фаза занимает основную часть исследованной области фазовой диаграммы.

Естественно, основной задачей всех исследований ϵ -фазы был вопрос о ее природе. Структурные рентгеновские исследования [32,33] показали, что δ - ϵ переход сопровождается громадным скачком объема ~ 5 –6%, что указывало на радикальный характер изменений при этом переходе.

Флорентийская группа на основе оптических исследований [34–38] (см. обзор [6]) выдвинула гипотезу о том, что δ - ϵ переход вызывается спариванием молекул O_2 с образованием молекулы O_4 , имеющей синглетное основное состояние. Это означало бы, что δ - ϵ переход сопровождается магнитным коллапсом и что таким образом ϵ -фаза является немагнитной. Однозначный

ответ на вопрос о магнитной природе ϵ -фазы могли дать измерения ее магнитных свойств.

Нейтроннографические исследования ϵ -фазы были впервые проведены Гончаренко [39]. На рис. 14 представлены нейтронограммы, полученные при давлениях 3,8–9,5 ГПа. При повышении давления от 3,8 до 7,6 ГПа нейтронограммы иллюстрировали трансформацию магнитной структуры. При $P = 3,8$ ГПа на нейтронограмме имеется один пик (для удаления структурных пиков немагнитной природы спектры, снятые в парамагнитной области, вычитались из низкотемпературных спектров), характерный для α -фазы. При повышении давления до 6,2 ГПа на нейтронограмме наряду с рефлексом от α -фазы появляется пик, характерный для δ -фазы, — образец находится в двухфазном состоянии. С ростом давления интенсивность рефлекса α -фазы уменьшается, а δ -фазы увеличивается, пока при давлении $\sim 7,6$ ГПа весь образец не оказывается в однофазном состоянии и на рентгенограмме остается только рефлекс δ -фазы. При давлениях выше ~ 8 ГПа происходит переход в ϵ -фазу. Структурный переход сопровождается резким изменением магнитной дифрактограммы. При $P = 8,7$ ГПа ($T = 4$ К) и $P = 9,5$ ГПа ($T = 1,5$ К) на нейтронограммах отсутствуют магнитные дифракционные пики. Отсутствие магнитных рефлексов свидетельствует об отсутствии в ϵ -фазе дальнего магнитного порядка. При понижении давления до 6,7 ГПа картина магнитного рассеяния восста-

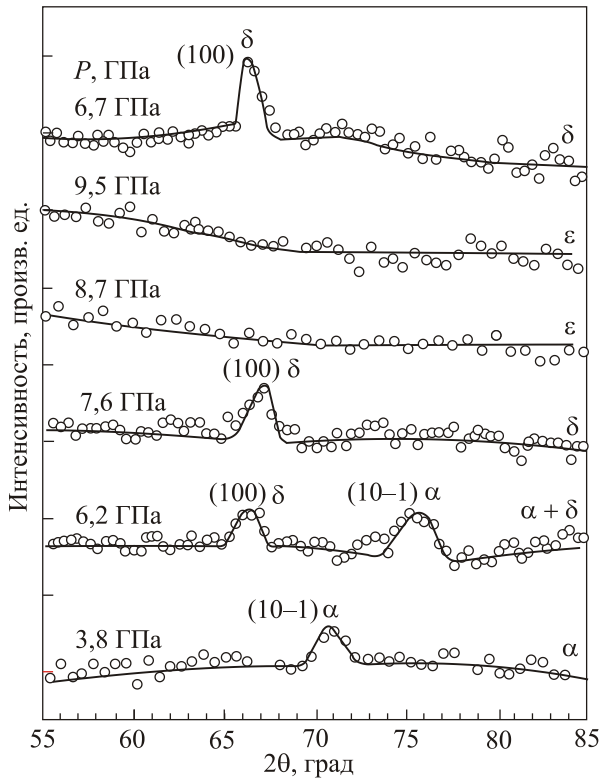


Рис. 14. Магнитные нейтронограммы, полученные при температурах 1,5–4 К и давлениях 3,8–9,5 ГПа [39].

навливается — появляются магнитные дифракционные пики, свидетельствующие о наличии дальнего магнитного порядка.

На основании полученной информации о немагнитной природе ϵ -фазы Гончаренко сделал вывод об отсутствии дальнего магнитного порядка в области δ -фазы при $P > 8$ ГПа, $T > \sim 120$ К (незаштрихованный участок на рис. 15). Относительно возможной причины отсутствия дальнего магнитного порядка в этой области фазовой диаграммы Гончаренко привел следующие соображения. Согласно фазовой диаграмме рис. 15, на участке $T > \sim 120$ К, давление δ – ϵ перехода увеличивается с ростом температуры, и, таким образом, в диапазоне давлений 8 ГПа $< P < 12$ ГПа при постоянном давлении при температурах выше $T_{\epsilon-\delta}$ ϵ -фаза трансформируется в δ -фазу. Если в ϵ -фазе дальний магнитный порядок отсутствует, переход в магнитоупорядоченную δ -фазу означал бы, что появление дальнего магнитного порядка происходит при повышении температуры. Хотя такой индуцированный температурой магнетизм не запрещен физическими законами, экспериментально такое явление не наблюдается.

Таким образом, в работе Гончаренко [39] было высказано предположение, что в области существования орторомбической $Fmmm$ δ -фазы реализуются две различные магнитные структуры δ -I и δ -II. Хотя аргументация Гончаренко физически вполне обоснована, эта гипотеза выглядит несколько экзотически, поскольку в твердом кислороде во всех известных фазах существует жесткая корреляция между структурными и магнитными свойствами.

В работе [40] методы ИК спектроскопии были использованы для проверки, является ли δ -II фаза антиферромагнитной, т.е. гипотеза Гончаренко была подвергнута экспериментальной проверке. На рис. 16 показаны точки

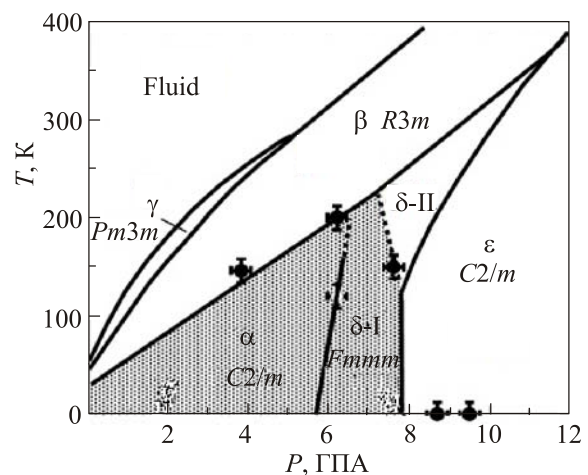


Рис. 15. Гипотетический вид фазовой диаграммы, показывающий наличие области δ -II (при $T > 120$ К), в которой дальний магнитный порядок отсутствует (согласно Гончаренко [39]).

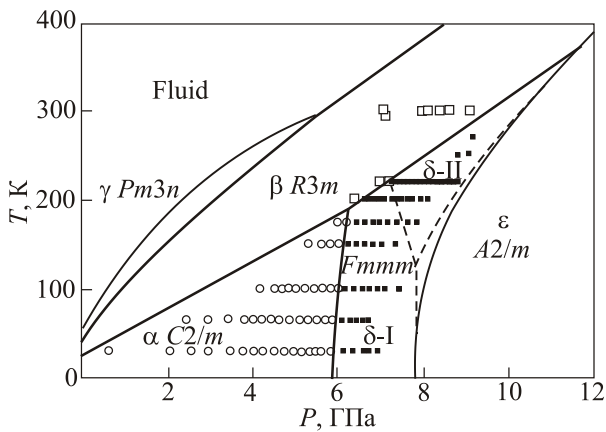


Рис. 16. Уточнение фазовой диаграммы кислорода по данным ИК спектроскопии [40]. Пунктирные линии – предполагаемые границы δ -II фазы. Символы — данные ИК спектроскопии, показывающие принадлежность данной точки к определенной области фазовой диаграммы (согласно [40]).

на P - T фазовой диаграмме, в которых регистрировались ИК спектры для определения принадлежности данной точки к определенной области фазовой диаграммы.

На рис. 17 показаны ИК спектры поглощения на частоте вибронной моды $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ и фононного крыла в области частот $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ при сканировании вдоль изотермы 200 К (220 К при 8,76 ГПа и 250 К при 9,05 ГПа). Как видно на рис. 17, вибронный пик присутствует вдоль всей изотермы 200 К, но исчезает при переходе в β -фазу.

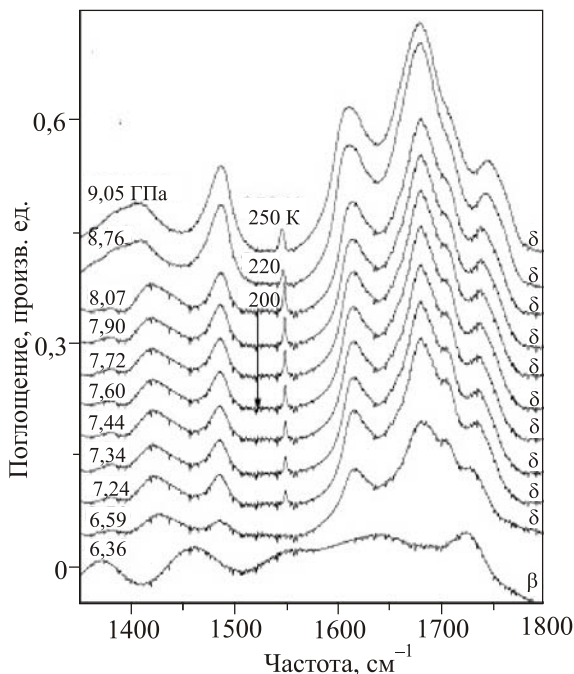


Рис. 17. Спектр ИК поглощения при сканировании вдоль изотермы 200 К (220 К при 8,76 ГПа и 250 К при 9,05 ГПа). Спектры содержат пики поглощения на частоте вибронной моды $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ и фононного крыла в области частот $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ [40].

Изотерма 200 К пересекает гипотетическую границу δ -I- δ -II перехода при давлении $\sim 7,3$ ГПа, где ни в вибронной области спектра, ни в области фононных крыльев не наблюдается никаких особенностей. Наличие ИК поглощения на частоте виброна фактически является доказательством наличия дальнего магнитного порядка в области δ -II, где, согласно гипотезе Гончаренко, предполагалось его отсутствие. Два спектра, полученные для изотерм 220 и 250 К (рис. 17), демонстрируют наличие вибронных пиков ИК поглощения глубоко внутри области гипотетической δ -II фазы при давлениях выше давления δ - ϵ перехода при низких температурах. Это наблюдение показывает, что твердый кислород, по-видимому, единственное известное вещество, в котором происходит магнитное упорядочение при возрастании температуры. Немagnetная ϵ -фаза, существующая при низких температурах, переходит в магнитную δ -фазу при повышении температуры. Это экзотическое поведение не запрещено первыми принципами, поскольку ϵ -фаза не парамагнитная и такое явление не является магнитным переходом беспорядок-порядок. Эта кажущееся аномальным индуцированное температурой упорядочение в действительности есть трансформацией молекулярного состояния, которое происходит при δ - ϵ фазовом переходе. Структурной компонентой ϵ -фазы при низких температурах является диамагнитная молекула O_8 [41,42], а в антиферромагнитной δ -фазе при более высоких температурах молекула O_2 , которая в основном молекулярном состоянии обладает спином $S = 1$.

4. Структура ϵ -фазы

Результаты работ [39,40], казалось бы, исчерпывают возможные интересные проблемы в исследованиях магнитных свойств твердого кислорода под давлением. Однако оказалось, что такой вывод несколько преждевременен. Прежде чем вернуться к обсуждению магнитных свойств, рассмотрим результаты работ, посвященные структурным свойствам ϵ -фазы.

Усилия почти трех десятилетий по расшифровке структуры ϵ - O_2 завершились в 2006 г. одновременной публикацией результатов работ двух групп [41,42]. Было обнаружено, что наряду с хорошо известными молекулами O_2 и O_3 , существующими в свободном состоянии, в твердом кислороде под давлением ~ 8 ГПа возникает еще одна модификация кислорода, которая может быть описана структурной формулой $(O_2)_4$ [43].

В работах [41,42] были проведены рентгенодифракционные эксперименты в сочетании с методами высоких давлений, основанных на использовании алмазных наковален. В то время как Ландегаард и др. [41] изучали монокристаллические образцы, Фуджихиса и др. [42] исследовали поликристаллические порошковые образцы. Результаты обоих исследований совпали —

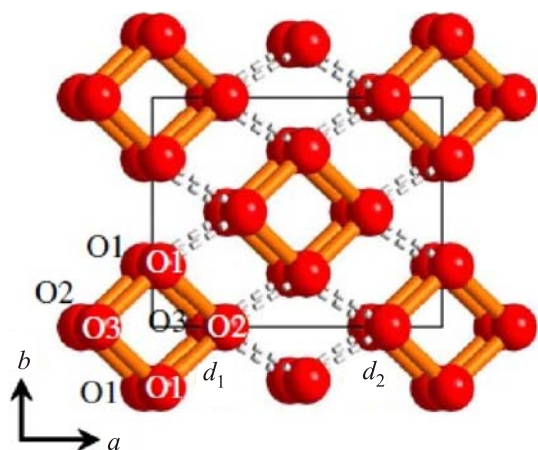


Рис. 18. (Онлайн в цвете) Структура ϵ -O₂ (согласно [41,42]).

была найдена уникальная структура ϵ -фазы, в которой молекулы O₂ сохраняют свою индивидуальность, но возникающая дополнительная связь приводит к образованию кластеров, состоящих из квартетов молекул (рис. 18). Как следует из нейтронографических данных [39], при δ - ϵ переходе происходит коллапс дальнего антиферромагнитного неелевского порядка. Однако эти результаты ничего не говорят о том, какую роль в свойствах ϵ -O₂ могут продолжать играть спины индивидуальных молекул. Этому вопросу посвящена работа Креспо, Фабрицио, Скандоло и Тосатти [43].

5. Теоретические исследования магнитных свойств ϵ -фазы

Как было отмечено Гомонай и Локтевым [44], магнитный коллапс — исчезновение магнитных свойств — может происходить в результате связывания двух, трех и, вообще говоря, любого количества молекул с образованием комплексов, имеющих синглетное основное состояние.

Наличие таких комплексов наблюдалось в оптических спектрах α -O₂ [45]. Гомонай и Локтев [44] нашли волновые функции синглетных состояний и показали, что обменная энергия основного состояния квадруплетов, образующих комплексы O₈, ниже, чем у комплексов, образованных димерами 2O₂ и тримерами 3O₂ молекул.

Как и в случае исследования магнитных свойств δ -O₂, для ответа на вопрос, что происходит с магнитной подсистемой при δ - ϵ переходе, оказалось важным привлечь к анализу данные рамановских и ИК исследований. Имеется ряд экспериментальных свидетельств, что в пределах области существования свойства ϵ -фазы неоднородны и имеются отличия в поведении в диапазоне давлений 8–20 ГПа и в области более высоких давлений [24,34,37,46,47]. При низкотемпературном исследовании ϵ -фазы Картер и др. [46] обнаружили, что при давлении \sim 20 ГПа происходит расщепление либрационных мод (рис. 19(а),(б)), кото-

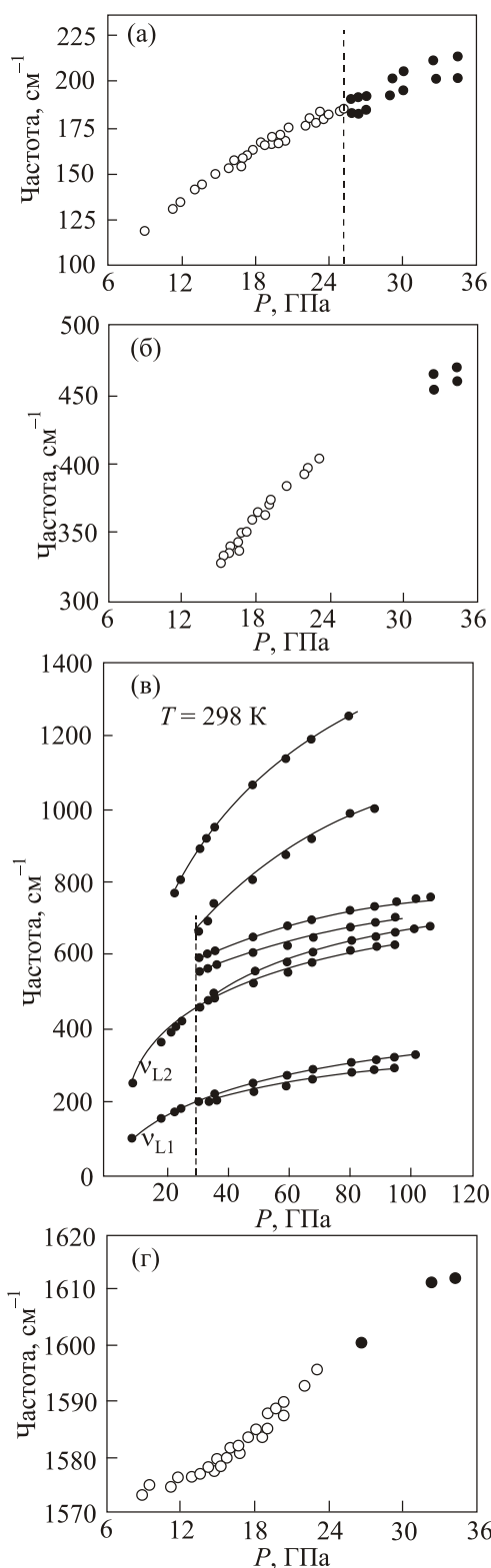


Рис. 19. Зависимость рамановских частот от давления: (а), (б) [6,46], (в) [6,47] — либрационные частоты; (г) [6,46] — вибронная мода.

рое авторы интерпретировали как новый фазовый переход. В то же время расщепление вибронной моды не наблюдалось (рис. 19(г)). В работе [47] исследование поведения либрационных мод от давления (при ком-

натных температурах) было распространено на весь диапазон существования ϵ -фазы (рис. 19(в)).

Дополнительная важная информация была получена в оптических исследованиях [35]. На рис. 20 представлена зависимость частот рамановской и ИК вибронной моды от давления. Зависимость частоты ИК моды от давления обнаруживает немонотонность: ниже 20 ГПа спад сменяется ростом. При этом частота высокочастотной рамановской моды приближается к тому значению, которое она имеет в δ - O_2 при 8 ГПа на фазовой границе между δ - и ϵ -фазами. Точка 20 ГПа разделяет области с разной скоростью изменения рамановской частоты при изменении давления. Таким образом, поведение обеих мод при изменении давления, возможно, указывает на смену состояний отдельной молекулы O_2 от состояния $S = 0$ в состояние $S = 1$, которое происходит в окрестности точки 20 ГПа. Зависимость разности частот рамановской и ИК мод от наличия спина связана с индуцированным зарядом, возникающим на молекулах, колеблющихся в противофазе (в случае ИК колебаний) и отсутствующим в случае рамановской моды, когда соседние молекулы колеблются в фазе.

Креспо, Фабрицио, Скандоло и Тосатти [43] рассмотрели модель ϵ -фазы, в которой молекулы O_2 либо обладают индивидуальным спином и фаза является антиферромагнитной, либо входят в состав квартета, что приводит к немагнитному состоянию. Результаты DFT расчета (расчет методом функционала плотности) разности энтальпий между немагнитным и антиферромагнитным состояниями представлены на рис. 21.

Полученное теоретически [43,48] поведение рамановских и ИК мод от давления (рис. 22) качественно соответствует экспериментальной ситуации, представленной на рис. 20. Согласно интерпретации [43,48], экспериментальные результаты оптических ИК и рамановских исследований [6,35,46,47] (рис. 19, 20), указывают на то, что область фазовой диаграммы ϵ - O_2

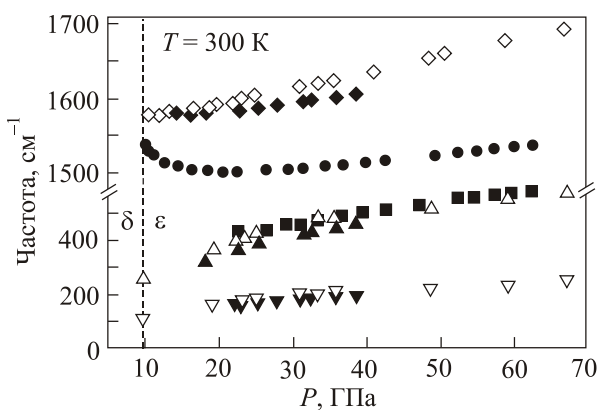


Рис. 20. Зависимость ИК и рамановских частот ϵ -фазы от давления (эксперимент [6,35]): рамановские данные (\blacklozenge) и (\diamond), ИК данные (\bullet) и (\blacksquare), либрационные моды (\blacktriangle), (\blacktriangledown), (\triangle) и (\triangledown).

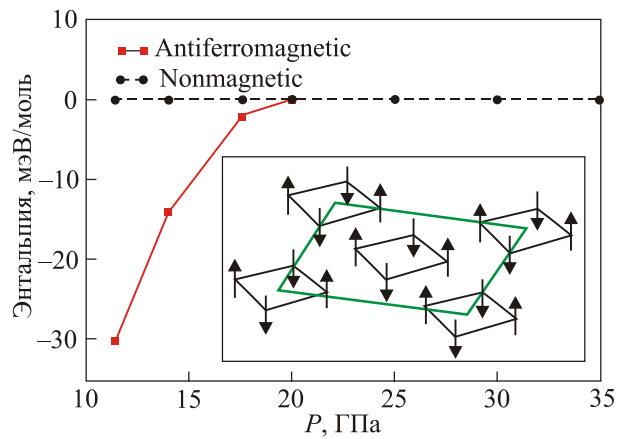


Рис. 21. (Онлайн в цвете) Разность энтальпий между немагнитным и антиферромагнитным состояниями в модели [43]. На вставке антиферромагнитная конфигурация внутри квартета O_8 .

представлена двумя фазами; фаза более высокого давления расположена в области давлений 20–96 ГПа. В этой фазе, ϵ_0 - O_2 , молекулярный спин отсутствует, а физические свойства, включая решеточные колебания, могут быть хорошо описаны в рамках модели зонного диэлектрика, щель в спектре которого возникает из-за пайерлского искажения молекулярного квартета.

Вторая фаза, ϵ_1 - O_2 , фаза более низкого давления, расположена между 8 и 20 ГПа. В этой фазе проявляется молекулярный спин, указывающий на существование сильных спиновых корреляций, связанных с искажениями квартета молекул. Неелевский дальний порядок типа того, что есть в α - и δ - фазах, в фазе ϵ_1 - O_2 , как следует из нейтронографических данных Гончаренко [39], отсутствует, но имеется некоторое коррелированное спин-1-жидкостное состояние. Между фазами ϵ_0 - O_2 и ϵ_1 - O_2 имеется линия раздела фаз, начинающаяся в районе 20 ГПа и заканчивающаяся вследствие одинаковой симметрии фаз в критической точке. Согласно оценкам [43], критическая точка лежит в районе ~ 30 ГПа, ~ 200 К. Предполагаемая фазовая диаграмма имеет вид, показанный на рис. 23.

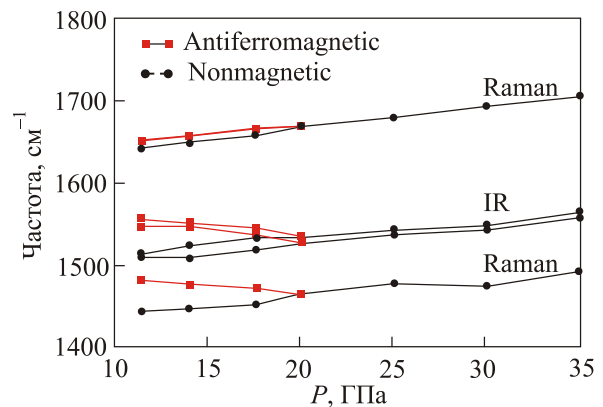


Рис. 22. (Онлайн в цвете) Зависимость ИК и рамановских частот ϵ -фазы от давления (теория [43,44]).

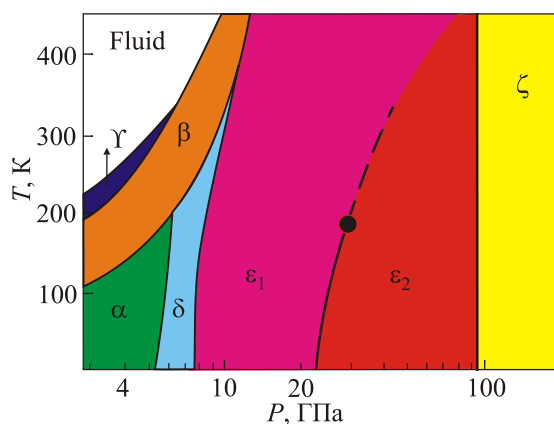


Рис. 23. (Онлайн в цвете) Фазовая диаграмма, показывающая существование ϵ_1 - и ϵ_0 -фаз и линию раздела фаз, заканчивающуюся критической точкой [43].

Для экспериментального исследования парамагнитного состояния спиновой жидкости фазы ϵ_1 наиболее доступной магнитной характеристикой является магнитная восприимчивость. Измерения магнитной восприимчивости твердого кислорода под давлением недавно были выполнены японской группой [49]. Статическая магнитная восприимчивость твердого кислорода при повышенных давлениях была исследована как функция температуры до давлений 3,3 ГПа с использованием магнитометра на скивде. Давление создавалось с помощью миниатюрной алмазной наковальни, находящейся внутри магнитометра. Вполне реалистично ожидать, что диапазон давлений ϵ_1 -фазы вскоре станет доступным для измерений магнитной восприимчивости.

Заключение

За десятилетие, минувшее после опубликования обзора [6], в котором описаны основные результаты столетних исследований твердого кислорода, в физике твердого кислорода сделан ряд важных открытий. Прежде всего после почти тридцатилетних усилий расшифрована структура красного кислорода, ϵ - O_2 [41,42]. Оказалось, что в ϵ -фазе четверки молекулы объединены в кластеры $(O_2)_4$, имеющие синглетное немагнитное основное состояние, так что δ - ϵ переход сопровождается магнитным коллапсом [39]. Развитие техники высоких давлений сделало осуществимыми нейтронные исследования при высоких давлениях. Проведены нейтронографические исследования δ - и ϵ -фаз твердого кислорода [27,28,39]. В пределах области существования δ -фазы обнаружено существование трех различных магнитных структур. Теоретическая модель эволюции магнитных структур с ростом давления предложена в работе [29]. Обнаруженное почти 25 лет назад расщепление либрационных спектров в низкотемпературной области при давлениях ~ 20 ГПа [46] было предположительно интерпретировано авторами

как фазовый переход. Согласно теоретической модели [43], точка 20 ГПа разделяет всю область существования ϵ -фазы (8–96 ГПа) на две фазы. В фазе ϵ_0 - O_2 (20–96 ГПа) молекулы находятся в состоянии $S = 0$, т.е. фаза является немагнитной, в то время как в фазе ϵ_1 - O_2 (8–20 ГПа) молекулы имеют спин $S = 1$, но дальний магнитный порядок отсутствует. Согласно [43,49], линия фазовых переходов первого рода между фазами ϵ_0 и ϵ_1 заканчивается критической точкой.

Наиболее перспективной экспериментальной методикой для проверки предсказываемых теорией свойств спиновой жидкости фазы ϵ_1 являются измерения магнитной восприимчивости с использованием сквидового магнитометра, внутри которого находится миниатюрная алмазная наковальня [49]. Совершенствование разработанной методики позволит провести измерения магнитной восприимчивости ϵ_1 -фазы.

Автор благодарен А.С. Ковалеву за интерес к работе и полезное обсуждение.

1. W. Ramsay, *The Gases of the Atmosphere (the History of their Discovery)*, MacMillan and Co, London (1896).
2. T. Estreicher, *Bull. Int. de l'Acad. Des Sciences de Cracovia* (1903), p. 836.
3. M. Santoro, E. Gregoryanz, H-k Mao, and R.J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 265701 (2004).
4. G. Weck, S. Desgreniers, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 255503 (2009).
5. Alexander F. Goncharov, N. Subramanian, T.R. Ravindran, M. Somayazulu, V.B. Prakapenka, and Russell J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **135**, 084512 (2011).
6. Yu.A. Freiman and H.J. Jodl, *Phys. Rep.* **401**, 1 (2004).
7. S. Desgreniers, Y. Vohra, and A. Ruoff, *J. Phys. Chem.* **94**, 1117 (1990).
8. K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M.I. Eremets, and K. Amaya, *Nature* **393**, 767 (1998).
9. Jian Sun, M. Martinez-Canales, D.D. Klug, C.J. Pickard, and R.J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 045503 (2012).
10. C.S. Barrett, L. Meyer, and G. Wasserman, *J. Chem. Phys.* **47**, 592 (1967).
11. М. Фарадей, *Экспериментальные исследования по электричеству*, Изд.-во АН СССР, Москва, т. 1 (1947), т. 2 (1951), т. 3 (1959).
12. J. Dewar, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **50**, 10 (1891).
13. H. Kamerlingh Onnes and A. Perrier, *Leiden Commun.* **116**, 1 (1910).
14. W. Giaque and H. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 2300 (1929).
15. R. A. Alikhanov, *ЖЭТФ* **45**, 812 (1963).
16. M.F. Collins, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 415 (1966).
17. В.М. Локтев, *ФНТ* **5**, 295 (1979) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **5**, 142 (1979)].
18. Р.А. Алиханов, *Письма в ЖЭТФ* **5**, 430 (1967).
19. И.А. Бурахович, И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Фрейман, А.И. Эренбург, *Письма в ЖЭТФ* **25**, 37 (1977).

20. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Фрейман, А.И. Эренбург, *ФНТ* **5**, 271 (1979) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **5**, 130 (1979)].
21. В.А. Слюсарев, Ю.А. Фрейман, Р.П. Янкелевич, *Письма в ЖЭТФ* **30**, 292 (1979); В.А. Слюсарев, Ю.А. Фрейман, Р.П. Янкелевич, *ФНТ* **6**, 219 (1980) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **6**, 105 (1980)].
22. M. Nicol, K.R. Hirsh, and W.B. Holzapfel, *Chem. Phys. Lett* **68**, 49 (1979).
23. D. Schiferl, D. Cromer, L.A. Schwalbe, and R.L. Mills, *Acta Cryst. B* **39**, 153 (1983).
24. F. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, and R. Bini, *Phys. Rev. B* **62**, R3604 (2000).
25. M. Santoro, F. Gorelli, L. Ulivi, R. Bini, and H. Jodl, *Phys. Rev. B* **64**, 064428 (2001).
26. Ю.А. Фрейман, *ФНТ* **16**, 955 (1990) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **16**, 559 (1990)].
27. I.N. Goncharenko, O.L. Makarova, and L. Ulivi, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 055502 (2004).
28. S. Klotz, Th. Strassle, A.L. Cornelius, J. Philippe, and Th. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 115501 (2010).
29. E.V. Gomonay and V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* **82**, 134422 (2010); E.B. Гомонай, В.М. Локтев, *ФНТ* **31**, 1002 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 763 (2005)]; E.V. Gomonay and V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 711 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 538 (2007)].
30. M.C. van Hemert, P.E.S. Wormer, and A. van der Avoird, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1167 (1983).
31. P.E.S. Wormer and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **81**, 1929 (1984).
32. B. Olinger, R.L. Mills, and R.B. Roof, Jr., *J. Chem. Phys.* **81**, 5086 (1984).
33. Y. Akahama, H. Kawamura, D. Hausermann, M. Hansfland, and O. Shimomura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4690 (1995).
34. F. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, and R. Bini, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4093 (1999).
35. F. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, and R. Bini, *Phys. Rev. B* **63**, 104110 (2001).
36. F. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, and R. Bini, *Phys. Rev. B* **60**, 6179 (1999).
37. F. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, and R. Bini, *Physica B* **265**, 49 (1999).
38. M. Santoro, F. Gorelli, L. Ulivi, R. Bini, and H.J. Jodl, *Phys. Rev. B* **64**, 064428 (2001).
39. I.N. Goncharenko, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 205701 (2005).
40. F. Gorelli, M. Santoro, R. Bini, and L. Ulivi, *Phys. Rev. B* **77**, 132103 (2008).
41. L.F. Lundegaard, G. Weck, M.I. McMahon, S. Desgreniers, and P. Loubeyre, *Nature* **443**, 201 (2006).
42. H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, O. Shimomura, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, S. Takeya, and K. Honda, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 085503 (2006).
43. Yanier Crespo, Michele Fabrizio, Sandro Scandolo, and Erio Tosatti, *PNAS* **111**, 10427 (2014).
44. E.V. Gomonay and V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* **76**, 094423 (2007).
45. Y. Gaididei, L. Glushkov, V. Loktev, V. Pavloschuk, A. Prikhotko, and L. Shanskii, *Fiz. Nizk. Temp.* **3**, 549 (1977) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **3**, 368 (1977)].
46. W.B. Carter, D. Schiferl, M.L. Lowe, and D. Gonzales, *J. Phys. Chem.* **95**, 2516 (1991).
47. Y. Akahama and H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **54**, 15602 (1996).
48. T. Anh Pham, R. Gebauer, and S. Scandolo, *Solid. State Commun.* **149**, 160 (2009).
49. M. Mito, S. Yamaguchi, H. Tsuruda, H. Deguchi, and M. Ishizuka, *J. Appl. Phys.* **115**, 013903 (2014).

Magnetic properties of solid oxygen under
the pressure
(Review Article)

Yu.A. Freiman

Solid oxygen is a unique crystal combining properties of a simple molecular solid and of a magnet. Unlike ordinary magnets, the exchange interaction in solid oxygen acts on a background of weak Van der Waals forces, providing a significant part of the total lattice energy. Therefore, the magnetic and lattice properties in solid oxygen are very closely related which manifests itself in a very rich phase diagram and in numerous anomalies of thermal, magnetic, and optical properties. Low-temperature low-pressure α -O₂ is a two-sublattice collinear Neel antiferromagnet. At pressures of ~ 6 GPa α -O₂ transforms into δ -O₂ which at increasing temperatures displays three different magnetic structures. At ~ 8 GPa it transforms into ϵ -O₂. In this transition O₂ molecules unite into four-molecular clusters (O₂)₄. This transformation is accompanied by a magnetic collapse. This review describes the evolution of the magnetic structure with increasing pressure, and analyzes the causes that underlie this evolution.

PACS: 61.50.Ks Crystallographic aspects of phase transformations; pressure effects;
62.50.-p High-pressure effects in solids and liquids.

Keywords: solid oxygen, magnetic structures, clusters.