

## Рентгеновские исследования фазовых переходов в твердом кислороде

А. И. Прохвятилов, Н. Н. Гальцов, А. В. Раенко

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

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2000 г.

Проведены рентгеновские исследования фазового состава, параметров решетки и молярных объемов при фазовых переходах в твердом кислороде. В области низкотемпературного перехода обнаружено двухфазное состояние, область наблюдения которого достигает 2 К при охлаждении и менее 0,8 К при нагреве образцов. Определена величина температурного гистерезиса и скачка объема при переходе. Среднее значение последнего оказалось равным  $\sim 0,5 \pm 0,2\%$ . Полученные структурные характеристики являются убедительным свидетельством того, что низкотемпературное магнитное превращение в твердом кислороде, так же как и ориентационное высокотемпературное, является переходом первого рода. Показано, что при относительно высоких скоростях прохождения  $\beta$ - $\gamma$ -перехода вследствие значительного скачка объема и высокого уровня напряжений удастся переохладить  $\gamma$ -фазу до гелиевой температуры и перегреть среднюю  $\beta$ -фазу почти до температуры плавления.

Проведено рентгеновські дослідження фазового складу, параметрів ґратки, молярних об'ємів при фазових переходах в твердому кисні. В області низькотемпературного переходу було виявлено існування двофазного стану, область спостереження якого при охолодженні дорівнювала 2 К, а при нагріві менше 0,8 К. Визначено величину температурного гистерезису та стрибка об'єму під час переходу. Середні значення останнього виявилися рівним  $\sim 0,5 \pm 0,2\%$ . Отримані структурні характеристики є незаперечним свідомством того, що низькотемпературне магнітне перетворення в твердому кисні, також як і орієнтаційне високотемпературне перетворення, є переходом першого роду. Показано, що при відносно великих швидкостях проходження  $\beta$ - $\gamma$ -переходу внаслідок значного стрибка об'єму та високого рівня напружень вдається переохолодити  $\gamma$ -фазу до гелійової температури та перегріти середню  $\beta$ -фазу майже до температури плавлення.

PACS: 61.10.Nz, 64.70.Kb

### Введение

В твердом кислороде при равновесном давлении пара ниже температуры плавления происходят два фазовых перехода [1,2] — высокотемпературный фазовый  $\gamma \rightarrow \beta$ -переход при  $T = 43,80$  К и  $\beta \rightarrow \alpha$ -переход при  $T = 23,88$  К. Первый переход сопровождается повышением степени ориентационного порядка молекул, понижением симметрии от частично упорядоченной кубической структуры  $Pm\bar{3}n$  до ромбоэдрической структуры  $R\bar{3}m$  с коллинеарным расположением молекул параллельно оси третьего порядка решетки. При этом изменение объема решетки достигает 5,4%. Переход  $\beta$ - $\alpha$  осуществляется без изменения ориентационной структуры, но при этом в кристаллах упорядочиваются магнитные моменты молекул и формируется антиферромаг-

нитная квазидвумерная моноклинная фаза симметрии  $C2/m$  [1,3–5].

До последнего времени окончательно не был решен вопрос о порядке  $\alpha$ - $\beta$ -фазового перехода. Подобно магнитным превращениям в классических магнетиках, например в  $KMnF_4$ , его можно было классифицировать как переход II рода. Об этом свидетельствовали экспериментальные данные о почти нулевом скачке объема при переходе [1], температурное поведение магнитной частоты [6], наличие  $\lambda$ -аномалии в теплоемкости и отсутствие гистерезисных явлений в области низкотемпературного превращения [7]. Однако имелся ряд противоречащих этому взгляду серьезных свидетельств в пользу перехода I рода. Согласно оценкам [8–11], такой переход сопровождается изменением плотности до 0,5%, харак-

терными особенностями анизотропии магнитной восприимчивости [12], гистерезисными явлениями при рассеянии нейтронов [13] и в теплоемкости [14–16], незначительной скрытой теплотой перехода [17–19] и, как показано в рентгеновских [20] и спектроскопических [21] измерениях, — существованием двухфазной области. Авторы теоретических работ [22–24] также склоняются к мнению, что  $\alpha$ - $\beta$ -фазовое превращение в кислороде является переходом I рода.

Приведенные выше противоречивые результаты и отсутствие подробных структурных дифракционных данных, в частности, в области низкотемпературного фазового перехода в твердом кислороде явились основной причиной проведения нами детального изучения особенностей поведения структурных характеристик, влияния на них термической предистории образцов, скорости прохода по температуре в однофазных областях и при высокотемпературном переходе. Также изучена возможность переохлаждения высокотемпературной кубической и перегрева средней ромбоэдрической фаз при высокотемпературном переходе, сопровождающемся значительным скачком объема. Кратко результаты этих исследований были изложены ранее в материалах международной конференции [25]. В настоящей публикации они представлены более подробно с обсуждением всей имеющейся к данному моменту информации о затронутых в работе вопросах и приводятся некоторые дополнительные факты.

### Техника эксперимента

Исследования проведены рентгеновским методом (использовано  $K_{\alpha}$ -излучение Fe-анода) на поликристаллических образцах чистотой выше 99,99%  $O_2$ . Использован рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М с автоматизированными на базе персонального компьютера режимами его работы и сбора данных о дифракции. Образцы получены конденсацией из газа на плоскую медную подложку вакуум-плотной камеры специального криостата [26], установленного на гониометрическом устройстве дифрактометра. Температура конденсации равнялась 30 К. Получаемые поликристаллические образцы (размер зерен  $\sim 10^{-4}$  мм) отжигались без видимого изменения субструктуры при повышении температуры до 40–42 К и выдержке 20–30 мин. После отжига температура образцов понижалась до 25 К и с шагом 0,1–0,2 К проходили через  $\beta$ - $\alpha$ -переход до завершения фазового превращения ( $T \sim 22$  К) с записью дифрактограмм в каждой точке, затем те же операции проводились с изменением температуры в обрат-

ном порядке. Время между записями дифрактограмм в соседних температурных точках составляло 20–25 мин, а прохождение в одном направлении через фазовый переход занимало 2–3 ч. Охлаждение  $\gamma$ - и нагрев  $\beta$ -фаз в области высокотемпературного перехода производились с максимально возможной в наших экспериментах скоростью 10 град/мин. Стабилизация температуры в точках записи дифрактограмм колебалась в пределах  $\pm 0,05$  К. Погрешность измерения параметров решетки не превышала  $\pm 0,02\%$ .

### Результаты и обсуждение

В настоящей работе подтверждено обнаруженное ранее [20] двухфазное состояние образцов твердого кислорода в области низкотемпературного фазового превращения. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы, наглядно иллюстрирующие присутствие  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в области  $T_{\alpha-\beta}$ . Видно, что с понижением температуры при  $T < T_{\alpha-\beta} = 23,88$  К наряду с появляющимися рефлексами от  $\alpha$ -фазы сохраняются отражения от средней  $\beta$ -фазы. При последовательных ступенях понижения температуры происходит перераспределение интенсивностей, приводящее к усилению отражений от стабильной при этих температурах  $\alpha$ -фазы и к ослаблению, а затем и исчезновению дифракции от переохлажденной  $\beta$ -фазы. Последующее повышение температуры образцов выше  $T_{\alpha-\beta}$  выявляет эффект перегрева некоторой части  $\alpha$ -фазы, но в заметно меньшем (по отношению к эффекту переохлаждения средней фазы) температурном интервале (см. рис. 1,б). Выдержка во времени до 2 ч при фиксированной температуре в области двухфазного состояния не оказывала на него влияния. Следовательно, наблюдаемое двухфазное состояние относительно устойчиво. Согласно данным [21], выдержки в двухфазной области при 23,5 К в течение 11 ч изменяют фазовый состав образцов только на 3%. Постоянство фазового состава в течение относительно длительного времени может быть также косвенным свидетельством отсутствия в образцах заметных градиентов температуры, которые могли явиться причиной существования двух фаз в области фазового перехода. Градиенты температуры в наших экспериментах в значительной мере исключаются методикой изготовления образцов и конструктивными особенностями экспериментальной ячейки и криостата. Конденсация исследуемого вещества из газовой фазы позволяет получить мелкокристаллические снегоподобные образцы толщиной до 0,1 мм. Образец формируется на плоской подложке массивного медного

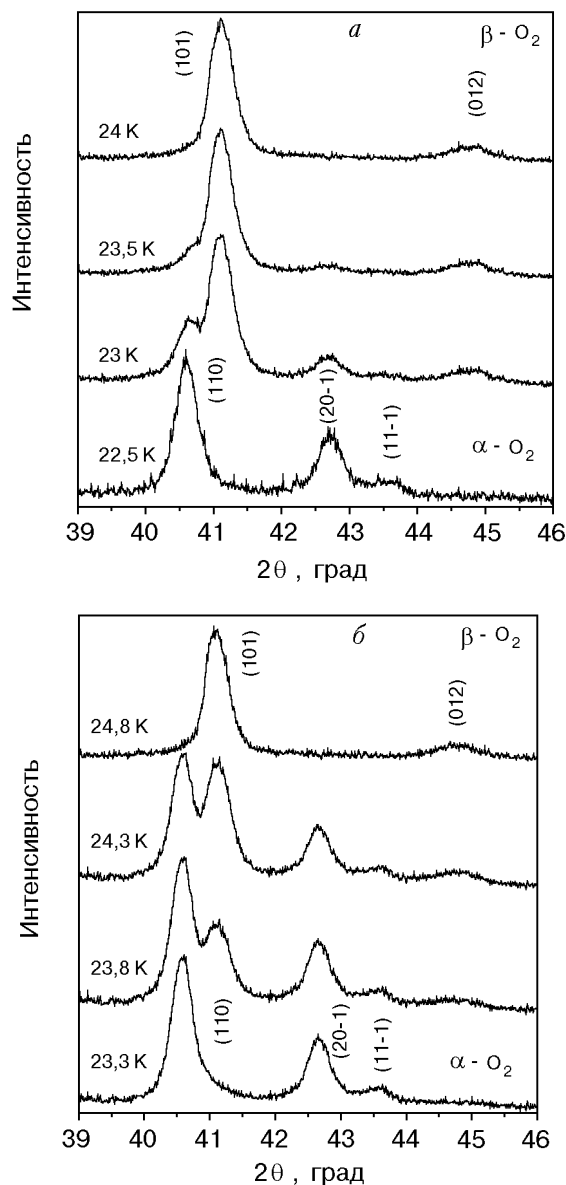


Рис. 1. Начальная часть рентгенограмм поликристаллического кислорода, полученных при понижении температуры из области существования  $\beta$ -фазы в область  $\alpha$ -фазы (а) и при ее повышении из области существования  $\alpha$ -фазы в область  $\beta$ -фазы (б). Рентгенограммы при разных температурах сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивности на постоянную величину.

блока, окруженного гелиевым и азотным тепловыми экранами.

Согласно полученным в настоящей работе данным, переохлаждение  $\beta$ -фазы в среднем может достигать 1–2 К, а перегрев  $\alpha$ -фазы — 0,4–0,8 К. При этом надо иметь в виду, что в данном случае, когда отмечается эффект перегрева или переохлаждения фаз, речь идет не о гистерезисе температуры фазового превращения, а об областях сосуществования двух фаз. В этой связи надо отметить, что в предыдущих исследованиях твердого кислорода [20] указывался интервал двух-

фазной области 23,5–24,5 К. Кроме того, авторам [20] не удалось в пределах 0,3 К (шаг изменения температуры образцов) установить гистерезис температуры фазового превращения. В настоящей работе в пределах вдвое меньшего шага по температуре (0,1 К) также не удалось при нагреве зафиксировать сдвиг температуры начала фазового превращения  $T_{\alpha-\beta} = 23,88$  К, однако практически во всех экспериментах при охлаждении фазовое превращение обычно начиналось на 0,2–0,3 К ниже  $T_{\alpha-\beta}$ . Любопытно отметить, что аналогичное поведение характеристик ориентационного  $\alpha$ - $\beta$ -фазового превращения вплоть до их абсолютных величин наблюдалось ранее в твердом азоте [27] при прохождении  $T_{\alpha-\beta}$  в режимах нагрева и охлаждения. Указанный выше для кислорода большой разброс величин гистерезиса и двухфазных областей отражает реальную ситуацию и определяется, по-видимому, высокой чувствительностью низкотемпературного  $\alpha$ - $\beta$ -перехода к ряду предшествующих измерений факторов — незначительным различиям в режимах конденсации и отжига разных образцов, в скоростях охлаждения образцов из области  $\gamma$ -фазы, в скоростях изменения температуры от шага к шагу и др. Поэтому нам не удалось достичь большую, чем указана выше, воспроизводимость величин температурного гистерезиса и области сосуществования двух фаз. Эти факторы необходимо также учитывать при сравнении результатов разных работ, однако к ним добавляется еще один существенный показатель — чистота образцов.

В связи с обсуждаемыми проблемами температурного гистерезиса и двухфазного состояния твердого кислорода представляет интерес рассмотреть наши результаты на фоне имеющихся в литературе данных, полученных с использованием других методик. Наиболее подробно эти вопросы были изучены в работе [21] методом FTIR спектроскопии, которым исследовано поведение частот колебаний и основных полос поглощения изолированных молекул примеси СО и кислородной матрицы при  $\alpha$ - $\beta$ -переходе. Содержание примеси в образцах было довольно малым и составляло  $\text{CO}/\text{O}_2 = 4 \cdot 10^{-8}$ . В результате проведенных экспериментов установлены гистерезис температуры перехода в пределах 0,15 К и примерно в таком же интервале область сосуществования  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз кислорода. Отмечается, что температуры фазового перехода при охлаждении и нагреве равны соответственно 23,85 К и 24 К. Воспроизводимость этих величин для серии образцов была не хуже 0,1 К. В спектроскопических исследованиях чистой матрицы на тех же образцах установ-

лено, что фазовый переход происходит при нагреве в области 23,85–23,9 К, а при охлаждении — в области 23,80–23,75 К. Следовательно, по сравнению с нашими данными в [21] получены заметно меньшие величины температурного гистерезиса и области сосуществования двух фаз. С другой стороны, в предыдущих рентгеновских [20], нейтронографических [13] и калориметрических [14,15] исследованиях найденные величины температурного гистерезиса и областей двухфазного состояния при  $T_{\alpha-\beta}$ , близки к приведенным в настоящей работе. Расхождение характеристик низкотемпературного перехода в разных работах может быть связано с количеством и типом примесей, структурными дефектами, разными уровнями напряжений в исследуемых образцах. В этой связи отметим специально проведенные в [21] исследования влияния примеси молекул СО на фазовые переходы в кислороде. Установлено, что наличие в кристаллах молекул СО в количестве  $(3-4) \cdot 10^{-7}$  вызывает значительное (до 0,6 К) расширение двухфазной области и переход происходит в интервале 23,9–23,3 К. Столь мощный примесный эффект авторы обоснованно связывают с особенностями фазовой диаграммы  $O_2$ -СО и возможным наличием в данной бинарной системе ниже  $T_{\alpha-\beta}$  тройной эвтектической точки.

Одновременное присутствие на дифрактограммах отражений  $\alpha$ - и  $\beta$ - $O_2$  позволило определить с относительно хорошей точностью (до  $\pm 0,1\%$ ) различие объемов фаз в температурном интервале их сосуществования и в точке фазового превращения, не прибегая к методикам особо точных, прецизионных измерений параметров решетки. На рис. 2 представлены полученные нами молярные объемы средней и низкотемпературной фаз при охлаждении и нагреве твердого кислорода вблизи  $T_{\alpha-\beta}$ . Здесь же приведены данные о температурной зависимости молярного объема кислорода в области низкотемпературного перехода, полученные ранее в [1]. Результаты обеих работ в пределах погрешностей определения измеряемых величин хорошо согласуются. По данным настоящих исследований, низкотемпературное магнито-структурное превращение в кислороде сопровождается скачком объема  $\sim 0,1 \pm 0,04$  см<sup>3</sup>/моль. Полученное значение  $\Delta V$  удовлетворительно согласуется с более ранними оценками величины скачка объема при  $\alpha$ - $\beta$ -переходе в работах [10,19] по исследованию теплоемкости и сжимаемости ( $0,117$  см<sup>3</sup>/моль), структурных параметров ( $0,12$  см<sup>3</sup>/моль) [8], магнитной восприимчивости под давлением ( $0,135$  см<sup>3</sup>/моль  $\pm 10\%$ ) [28] и при

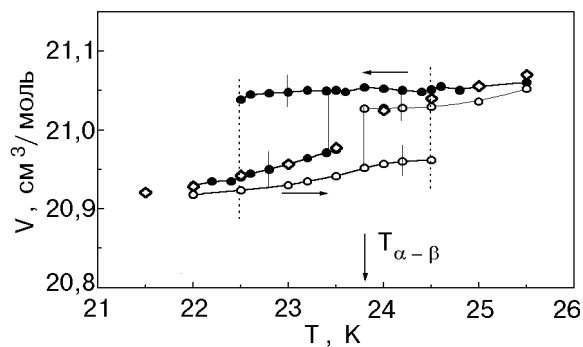


Рис. 2. Температурные зависимости молярного объема твердого кислорода в области низкотемпературного  $\alpha$ - $\beta$ -фазового перехода в режимах охлаждения (●) и нагрева (○), ◇ — данные работы [1].

анализе значительной совокупности данных в [11] ( $0,13 \pm 0,11$  см<sup>3</sup>/моль). Однако полученное в настоящей работе значение заметно отличается от оценок, следующих из более ранних рентгеновских исследований ( $0,49$  см<sup>3</sup>/моль) [9] и  $< 0,05$  см<sup>3</sup>/моль [1].

При многочисленных калориметрических измерениях [7,11,15–19,29–34] были предприняты попытки определить и оценить теплоты  $\alpha$ - $\beta$ -перехода. Полученные в разных работах значения теплоты перехода колеблются в широких пределах. Большинство полученных данных находится в интервале от 17,5 кал/моль [29] до 24 кал/моль [18]. В тоже время, по данным [34], теплота перехода крайне мала и не превышает 2,4 кал/моль, а, согласно результатам работ [7,33], теплоемкость кислорода в области  $\alpha$ - $\beta$ -перехода имеет особенность  $\lambda$ -типа и не сопровождается потерями тепла. Используя среднее по данным [2] значение теплоты перехода 21,49 кал/моль и величину изменения температуры фазового перехода при приложении давления  $dP/dT = 333$  бар/К [10, 35], мы оценили величину скачка объема по уравнению Клапейрона–Клаузиуса:  $\Delta V = 0,114$  см<sup>3</sup>/моль, которая (с учетом возможных погрешностей расчета) удовлетворительно согласуется с указанными выше данными непосредственных измерений.

Таким образом, в настоящей работе получены убедительные прямые структурные свидетельства (скачок объема, гистерезисные явления, область сосуществования двух фаз) в пользу высказанного ранее мнения [14,20,21] о том, что низкотемпературное превращение в твердом кислороде является структурным переходом 1-го рода. Характер перехода и его структурные характеристики определяются особенностями межмолекулярного взаимодействия и значительным магнито-структурным эффектом. Возникающие в образцах

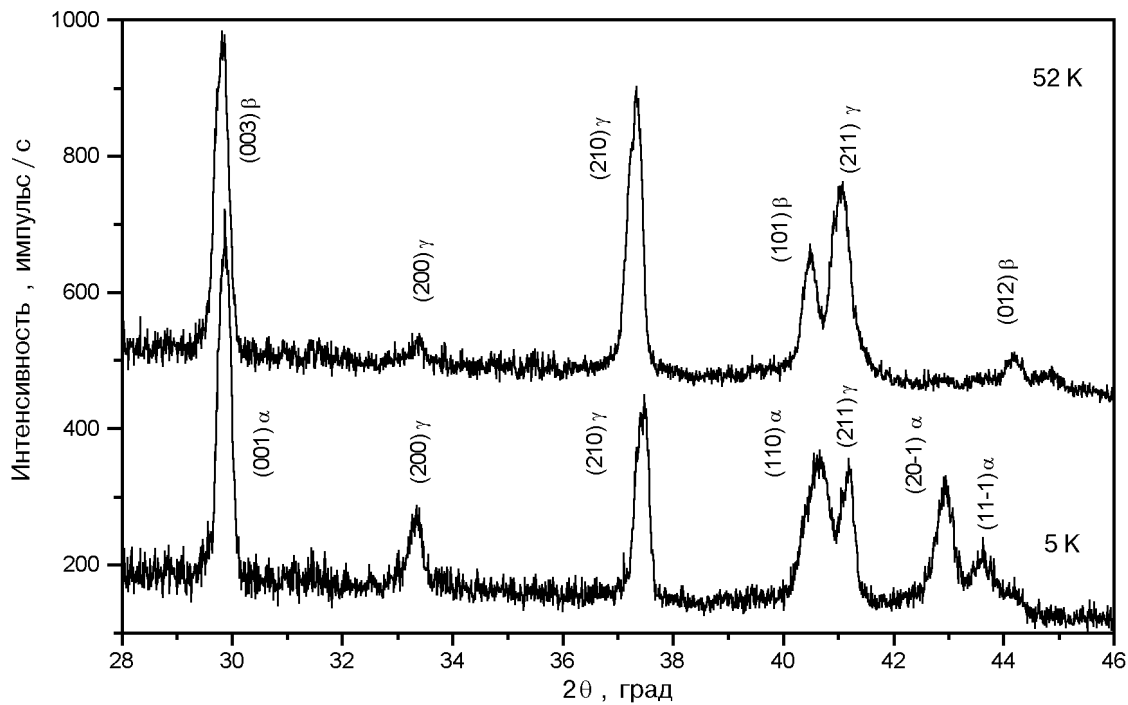


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы, иллюстрирующие переохлаждение  $\gamma$ -фазы до гелиевой температуры и нагрев до предплавильных температур  $\beta$ -фазы. Рентгенограммы, полученные при разных температурах, сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивности на постоянную величину 300 импульс/с.

вследствие последнего межфазные упругие напряжения меняют порядок перехода и способствуют «заклиниванию» фаз при проходе через точку фазового превращения, от уровня напряжений и релаксационных процессов зависят величина температурного гистерезиса и интервал существования двухфазных областей.

Необходимость проведения тщательных подробных исследований в области температуры  $T_{\alpha-\beta}$ , кроме установления порядка перехода и определения его структурных характеристик, связана еще с одним вопросом, требующим экспериментальной проверки. Согласно теоретическим работам [36–38], переход низкотемпературной двухподрешеточной фазы с квазидвумерным антиферромагнитным упорядочением спинов молекул в среднюю трехподрешеточную фазу с ближним магнитным порядком должен осуществляться через промежуточную фазу с геликоидальным упорядочением магнитных моментов. Поэтому обнаружение предсказываемой теорией промежуточной фазы являлось также одной из задач настоящих структурных исследований. Однако, несмотря на тщательное сканирование по температуре области  $\alpha$ – $\beta$ -фазового перехода, промежуточная магнитная фаза обнаружена не была.

Высокотемпературный ориентационный фазовый  $\beta$ – $\gamma$ -переход в кислороде является переходом первого рода, но с существенно большим (почти на порядок), чем при низкотемпературном пере-

ходе, изменением объема ( $1,19 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) [1]. Следовательно, при фазовом превращении в образцах должны возникать значительные межфазные упругие деформации. При этом, однако, надо учитывать то, что это превращение происходит при достаточно высоких температурах, где заметно расторможены релаксационные процессы. Вследствие последнего гистерезисные явления при переходе могут быть существенно сглажены, особенно при малых скоростях прохода по температуре. Нами были проведены исследования возможностей получения метастабильных состояний при прохождении области высокотемпературного перехода с большими скоростями. В результате установлено, что при предельно высоких в наших условиях эксперимента скоростях охлаждения ( $> 10$  град/мин) удается переохладить высокотемпературную  $\gamma$ -фазу вплоть до гелиевой температуры. Одна из характерных для таких образцов рентгенограмм показана на рис. 3. Наряду со стабильной в этой области температур моноклинной  $\alpha$ -фазой в образцах наблюдалось заметное количество кубических кристаллов  $\gamma$ -фазы. При обратном переходе по температуре уменьшение количества переохлажденной фазы со временем происходило только при  $T > 25 \text{ K}$  в области существования  $\beta$ -фазы. Выдержки при этих температурах около 1 ч приводили к полному переходу  $\gamma$ -фазы в равновесную  $\beta$ -фазу. При быстром нагреве образцов через  $\beta$ – $\gamma$ -переход примерно с та-

кими же скоростями, как и при охлаждении, заметная часть кристаллов средней  $\beta$ -фазы обычно сохранялась вплоть до предплавильных температур (см. рис. 3). Выдержки в течение 1 ч при температуре 52 К не приводили к полному исчезновению отражений от кристаллов  $\beta$ - $O_2$ .

Имеется еще один любопытный момент, связанный с прохождением через высокотемпературный переход и область существования средней фазы. Даже при относительно медленном охлаждении (2–3 град/мин) из области существования  $\gamma$ -фазы до гелиевых температур в ряде случаев наряду с отражениями от равновесных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз появлялись рефлексы, которые могут быть приписаны так называемой  $\alpha'$ -фазе [39,40]. Эта фаза при последующем нагреве сохранялась без видимых изменений вплоть до перехода в  $\gamma$ - $O_2$ . Следовательно, образование в твердом кислороде  $\alpha'$ -фазы связано не только с присутствием в образцах молекулярных примесей [40], но, по-видимому, и с наличием относительно больших межфазных напряжений, возникающих в образцах после фазового перехода, сопровождаемого значительным скачком объема. Однако надо отметить, что при указанных выше скоростях охлаждения не удавалось заметно переохладить высокотемпературную фазу.

В заключение сделаем следующие замечания. Несмотря на полученные в последнее время прямые экспериментальные свидетельства в пользу перехода первого рода, остается до конца не решенным вопрос о теплоте перехода. Для объяснения значительных расхождений результатов различных исследователей необходимо проведение дополнительных высокоточных калориметрических измерений в области  $T_{\alpha-\beta}$ , которые однозначно закрыли бы эту проблему.

В связи с установленным фактом переохладения до гелиевых температур высокотемпературной  $\gamma$ -фазы представляет также интерес изучение ее магнитных и термодинамических свойств. При скоростях охлаждения, больших предельно достигнутых в настоящей работе, вполне возможно замораживание  $\gamma$ -фазы во всем объеме образца. Структура и динамика решетки такой фазы должны отличаться от равновесной при высоких температурах. Молекулы кислорода в обеих подрешетках (сферически и плоско разупорядоченные подрешетки равновесной  $\gamma$ -фазы) замораживаются в  $n$ -кратно вырожденных ориентационных состояниях и при этом формируется, скорее всего, состояние типа ориентационного стекла. Для описания образующейся при этом ориентационной структуры нам представляется наиболее

подходящей предложенная ранее на основе анализа нейтронографических исследований модель статического разупорядочения молекул в решетке  $\gamma$ - $O_2$  [41]. Следует отметить, что при исследованиях переохлажденной  $\gamma$ - $O_2$  предоставляется уникальная возможность изучения свойств ориентационного стекла в чистом, не разбавленном сферически-симметричной примесью криокристалле. Обычно ориентационные стекла образуются в переохлажденных фазах бинарных растворов молекулярных криокристаллов, одним из компонентов которых является инертный элемент [42]. В таких системах присутствуют значительные деформационные поля смещений, определяемые различием молекулярных параметров компонентов. В данном же случае необходимость учитывать это обстоятельство при анализе данных отпадает, поскольку в переохлажденных кристаллах  $\gamma$ - $O_2$  отсутствуют концентрационные локальные смещения. О трансформации ориентационной подсистемы  $\gamma$ - $O_2$  при ее переохладении может дать представление поведение изоморфной ей фазы высокого давления  $\delta$ - $N_2$ . Изобарное охлаждение этой фазы приводит к переходу  $\delta \rightarrow \epsilon$ , сопровождаемому локализацией молекулярных ориентаций и понижением симметрии от  $Rm\bar{3}n$  до  $R\bar{3}c$  [43,44]. Количество молекул при переходе сохраняется, и ромбоэдрическое искажение исходной кубической ячейки невелико. Поскольку группа симметрии  $R\bar{3}c$  является подгруппой  $Rm\bar{3}n$ , не исключено, что фазовое превращение  $\delta \rightarrow \epsilon$  может быть переходом 2-го рода. Действительно, согласно рамановским исследованиям [45], фазовому переходу в  $\epsilon$ -фазу предшествует еще более слабое преобразование в ориентационной подсистеме, которое можно характеризовать как переход 2-го рода.

При исследовании переохлажденной  $\gamma$ - $O_2$  можно ожидать также проявления новых особенностей в магнитных свойствах. Как показано в [46], высокотемпературная  $\gamma$ -фаза кислорода является квазиодномерным магнетиком с сильным взаимодействием молекулярных спинов в цепочках плоско разупорядоченных молекул. Охлаждение такой структуры до гелиевых температур может привести не только к количественным, но и, возможно, к качественным изменениям в магнитной подсистеме. В частности, не исключена вероятность формирования упорядоченной магнитной структуры типа одномерного магнетика.

Авторы признательны Ю. А. Фрейману за обсуждение результатов работы и полезные советы.

1. И. Н. Крупский, А. И. Прохвятилов, Ю. А. Фрейман, А. И. Эренбург, *ФНТ* **5**, 271 (1979) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **5**, 130 (1979)].
2. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, V. G. Gavrillko, and A. P. Isakina, «*Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*» (handbook), Begell House Inc., New York, (1998).
3. Р. А. Алиханов, *ЖЭТФ* **45**, 813 (1967).
4. М. F. Collins, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 415 (1966).
5. Р. А. Алиханов, *Письма в ЖЭТФ* **5**, 430 (1967).
6. T. G. Blocker, M. A. Kinch, and F. G. West, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 853 (1969).
7. С. Н. Fagerstroem and A. C. Hollis-Hallet, *J. Low Temp. Phys.* **1**, 3 (1969).
8. С. S. Barrett and L. Meyer, *Phys. Rev.* **160**, 694 (1967).
9. С. S. Barrett, L. Meyer, and J. Wasserman, *J. Chem. Phys.* **47**, 592 (1967).
10. R. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **27**, 673 (1957).
11. Н. М. Roder, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7** (3), 949 (1978).
12. C. Uyeda, K. Sugiyama, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1107 (1985).
13. P. W. Stephens and C. F. Majkrzak, *Phys. Rev.* **B33**, 1 (1986).
14. L. Lipinski, A. Szymrka-Grzebyk, and H. Manuszkiwicz, *Cryogenics* **36**, 921 (1996).
15. A. Szymrka-Grzebyk, L. Lipinski, and H. Manuszkiwicz, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 399 (1998).
16. H. J. Hoge, *Rev. Natl. Bur. Std.* **44**, 321 (1950).
17. М. P. Орлова, *Temperature, Its Measurements and Control in Science and Industry* **3**, Part 1, 179 (1962).
18. J. Ancsin, in: *Temperature measurement 1975*, B. F. Filling and T. J. Quinn (eds.), IOP Confer. Ser. No 26, Inst. of Physics, Bristol (1975).
19. W. F. Giaouque and H. L. Jonston, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2300 (1929).
20. А. С. Барыльник, А. И. Прохвятилов, *ФНТ* **20**, 912 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, 716 (1994)].
21. М. Minenko, M. Vetter, A. Brodyanski, and H. J. Jodl, *Low Temp. Phys.* **26**, № 9–10, 947 (2000).
22. R. LeSar and R. D. Ethers, *Phys. Rev.* **B37**, 5364 (1988).
23. Ю. В. Гайдидей, В. М. Локтев, *ФНТ* **7**, 1305 (1981); В. Kuchta, T. Luty, and R. J. Meier, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 585 (1987).
24. A. J. R. de Silva and L. M. Falikov, *Phys. Rev.* **B52**, 2325 (1995).
25. N. N. Galtsov, A. I. Prokhvatilov, Yu. A. Freiman, and S. M. Tret'yak, *Abstracts Third Intern. Confer. Cryocrystals and Quantum Crystals*, Szklarska Poreda, Poland, July 28–August 4 (2000).
26. А. И. Прохвятилов, И. Н. Крупский, Л. Д. Янцевич, А. С. Барыльник, *Приборы и техника эксперимента* **3**, 261 (1981).
27. И. Н. Крупский, А. И. Прохвятилов, А. И. Эренбург, *ФНТ* **1**, 359 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 178 (1975)].
28. J. M. Dundon, *Phys. Lett.* **61A**, 58 (1977).
29. A. Eucken, *Verhandl. Deut. Physik. Ges.* **18**(1), 4 (1916).
30. K. Clusius, *Z. Phys. Chem.* **B3**, 41 (1929).
31. K. Clusius and A. Franck, *Z. Phys. Chem.* **B42**, 395 (1939).
32. А. С. Боровик-Романов, *ЖЭТФ* **21**, 1304 (1951).
33. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, П. Г. Стрелков, *ДАН СССР* **99**, 699 (1954).
34. W. R. G. Kemp and C. P. Peckup, *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* **4**, Pt. 1, Proc. Fifth. Symp. On Temperature, Washington, D. S., June 21–24, 1971. Instrument Society of America, Pittsburg, Pa., (1972).
35. J. W. Stewart, *J. Phys. Chem. Solids* **12**, 122 (1959).
36. В. А. Слюсарев, Ю. А. Фрейман, Р. П. Янкевич, *ФНТ* **7**, 536 (1981) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **7**, 265 (1981)].
37. R. D. Ethers, A. A. Helmi, and K. Kobashi, *Phys. Rev.* **B28**, 2166 (1983).
38. R. Rastelli and A. Tassi, *J. Phys.* **C19**, L423 (1986).
39. E. M. Horl, *Acta Crystallographica* **B25**, 2515 (1969).
40. I. N. Krupskii, A. I. Prokhvatilov, Yu. A. Freiman, and A. I. Erenburg, «*Structure, Low-Energy Elementary Excitation Spectrum and Thermodynamic Properties of Solid Oxygen*», Preprint ITP-79-4E, Kiev (1979).
41. D. E. Cox, E. J. Samuelsen, and K. H. Beckurts, *Phys. Rev.* **B7**, 3102 (1973).
42. U. T. Höchly, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).
43. R. L. Mills, B. Olinger, and O. T. Cromer, *J. Chem. Phys.* **84**, 2837 (1986).
44. *Physics of Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman (eds.), AIP Press, New York (1996) 661 p.
45. M. J. M. Scheerboom and J. A. Schouten, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2252 (1993).
46. А. П. Бродянский, Ю. А. Фрейман, *ФНТ* **11**, 1292 (1985).

#### X-ray studies of phase transitions in solid oxygen

A. I. Prokhvatilov,  
N. N. Galtsov, and A. V. Raenko

X-ray studies of phase structure, lattice parameters and molar volumes at the phase transitions in solid oxygen have been performed. In the region of low-temperature transition, a two-phase state is observed down to 2 K on cooling and below 0.8 K on heating of the sample. The temperature hysteresis and the volume jump at the transition are estimated. The mean jump value is  $\sim 0.5 \pm 0.2\%$ . The obtained structural characteristics indicate convincingly that the low-temperature magnetic transformation in solid oxygen, as well as the high-temperature orientational one, is a first-order phase transition. It is shown that with rather high rates of passing through the  $\beta$ - $\gamma$ -transition, the  $\gamma$ -phase can be overcooled to helium temperature and the middle  $\beta$ -phase can be overheated nearly to the melting point due to a considerable volume jump and high-level strains.