

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО КИСЛОРОДА

В.А.Глюсарев, Ю.А.Фрейман, Р.П.Янкевич

В работе показано, что квазидвумерный характер магнитной подсистемы твердого кислорода позволяет объяснить скачок магнитной восприимчивости при α - β -перехода и ее аномальную температурную зависимость в β -фазе.

Твердый кислород, существующий в трех кристаллографических модификациях, сочетает свойства молекулярного кристалла и магнетика. Переход $\gamma \rightarrow \beta$ ($T_{\gamma\beta} = 43,8\text{K}$) из высокотемпературной кубической фазы в промежуточную ромбоэдрическую обусловлен появлением в системе ротаторов дальнего ориентационного порядка. Несмотря на отсутствие в β - O_2 дальнего магнитного порядка, температурное поведение магнитной восприимчивости β - O_2 типично скорее для антиферромагнетика, чем для парамагнитного кристалла [1]. Переход в моноклинную α -фазу ($T_{\beta\alpha} = 23,8\text{K}$), происходящий без заметного скачка объема и скрытой теплоты перехода, сопровождается резким уменьшением магнитной восприимчивости (в 1,5 раза). Согласно данным нейтронографических исследований [2], α - O_2 является коллинеарным антиферромагнетиком с двумя магнитно неэквивалентными молекулами в элементарной ячейке.

В настоящей работе показано, что учет квазидвумерного характера магнитной подсистемы твердого кислорода позволяет объяснить указанные аномалии магнитной восприимчивости и устранить трудности, существовавшие при попытках согласования данных о частотах АФМР, температуре Нееля, магнитной восприимчивости и магнитной теплоемкости [3, 4].

Магнитная подсистема твердого O_2 описывается гамильтонианом [5, 6]

$$\mathcal{H} = \sum_f \left[A(S_f^z)^2 + B(S_f^y)^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{f,f'} J_{ff'} \mathbf{S}_f \cdot \mathbf{S}_{f'}, \quad (1)$$

где $J_{ff'}$ — обменный интеграл между молекулами в узлах f и f' , S_f — оператор спина, $A > 0$ — константа анизотропии, обусловленная внутримолекулярным спин-спиновым дипольным взаимодействием, $B > 0$ — константа анизотропии, связанная с незначительным отклонением структуры α -O₂ от ромбоэдрической, ось z совпадает с осью молекулы. При низких температурах магнитная подсистема α -O₂ имеет коллинеарную структуру (или близкую к ней) и спектр магнонов описывается выражением

$$\Omega^2(\mathbf{k}) = \frac{\eta [J(\mathbf{k}) + J(0)] - (2\xi A/\eta) \gamma(\mathbf{k})}{2 - \gamma^2(\mathbf{k})} \left\{ \eta \left[J(\mathbf{k}) - J(0) \right] + \frac{2\xi B}{\eta} \gamma(\mathbf{k}) \right\},$$

$$J(\mathbf{k}) = \sum_{\vec{\delta}} J(\vec{\delta}) e^{i\mathbf{k}\vec{\delta}}; \quad J(0) = 4(J_1 + J_2); \quad \gamma(\mathbf{k}) = \frac{J(\mathbf{k})}{J(0)}. \quad (2)$$

Здесь J_1 и J_2 соответственно константы обменного взаимодействия двух ближайших молекул из одной и соседних плоскостей, $\eta = \langle S^x \rangle$, $\xi = \langle (S^x)^2 - (S^y)^2 \rangle$. При выводе (2) было использовано, что $J(0) \gg \gg A, B$. Частоты АФМР Ω_1, Ω_2 и частота магнонов на границе зоны Бриллюэна Ω_3 равны

$$\Omega_1 = \sqrt{4B\xi J(0)}, \quad \Omega_2 = \sqrt{4A\xi J(0)}, \quad \Omega_3 = 2\sqrt{a\eta J(0)}, \quad (3)$$

где $a = J_2/J_1$.

При нулевой температуре анизотропия существенна только на краях и в центре зоны Бриллюэна, что позволяет существенно упростить вычисление параметров η и ξ в рамках приближения хаотических фаз. В результате в двумерном случае получаем $\eta = 0,78$, $\xi = 0,29$, в трехмерном $\eta = 0,82$, $\xi = 0,35$. Используя экспериментальные данные о соответствующих частотах ($\Omega_1 = 6,4 \text{ см}^{-1}$, $\Omega_2 = 27,5 \text{ см}^{-1}$, $\Omega_3 = 37,5 \text{ см}^{-1}$ [5, 7]), а также предполагая, что константа A совпадает с ее значением для свободной молекулы ($A = 5,14\text{K}$), получаем значения всех параметров, характеризующих поведение α -фазы при $T = 0$: $B = 0,194 \text{ см}^{-1}$, $J(0) = 180 \text{ см}^{-1}$, $a \sim 10^{-2}$. Поскольку полученная оценка $a \ll 1$ нечувствительна к использованию альтернативных значений η и ξ , естественно при численных расчетах использовать значения этих параметров для двумерного случая.

Непротиворечивость полученных значений параметров может быть проверена по данным о магнитной восприимчивости. Поперечные компоненты тензора магнитной восприимчивости

$$\chi_{yy} = \frac{1}{2J(0) + A\xi/\eta}; \quad \chi_{zz} = \frac{1}{2J(0) + B\xi/\eta}. \quad (4)$$

В том же приближении $\chi_{xx} = 0$. Учитывая $J(0) \gg A, B$, для восприимчивости поликристалла при нулевой температуре получаем

$$\chi(0) = \frac{1}{3} (\chi_{yy} + \chi_{zz}) = \frac{1}{3J(0)}. \quad (5)$$

Используя экспериментальные данные о магнитной восприимчивости [1, 8], получаем $J(0) = 200 \text{ см}^{-1}$. Учитывая интерполяционный характер использованного приближения, согласие значений $J(0)$ полученных по данным о частотах АФМР и данным о восприимчивости представляется достаточно убедительным.

Независимая оценка величины α может быть получена из анализа данных о низкотемпературной магнитной теплоемкости. При $T \lesssim J_2$ магнитная теплоемкость имеет "трехмерный" характер

$$C_V = \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{\Omega_1}{\eta J(0)} \right)^3 \left(\frac{\Omega_1}{T} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\Omega_1}{T} \right). \quad (6)$$

При $\alpha \ll 1$ с ростом температуры теплоемкость имеет тенденцию к выходу на "двумерную асимптотику"

$$C_V = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Omega_1}{\eta J(0)} \right)^2 \left(\frac{\Omega_1}{T} \right) \exp \left(- \frac{\Omega_1}{T} \right). \quad (7)$$

Сравнение расчетных и экспериментальных значений теплоемкости также согласуется с оценкой $\alpha \sim 10^{-2}$.

В узком температурном интервале вблизи температуры α - β -перехода наблюдается сильная анизотропия теплового расширения; в результате степень моноклинности решетки α - O_2 уменьшается и молекулы стремятся занять положения, соответствующие недеформированной гексагональной плоскости [4]. Константа B при этом стремится к нулю, что сопровождается перестройкой коллинеарной антиферромагнитной структуры в трехподрешеточную структуру, в которой в пределе $B = 0$ углы между спинами ближайших соседей равны $2\pi/3$ ¹⁾.

Магнитная восприимчивость в парамагнитной β -фазе

$$\chi_{\Pi} = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) = \frac{20}{27J(0)}. \quad (8)$$

Таким образом, отношение магнитной восприимчивости в β -фазе вблизи точки α - β -перехода к восприимчивости при нулевой температуре $\chi_{\Pi}(T_{\alpha\beta})/\chi(0) = 20/9$. Экспериментально наблюдаемое значение этого отношения [1, 8] согласуется с приведенной оценкой. Основная температурная зависимость восприимчивости в α -фазе приходится на ту об-

¹⁾ На возможность существования такой структуры в твердом кислороде впервые было указано в [9].

ласть вблизи α - β -перехода, в которой, согласно данным о тепловом расширении [4], происходит резкое уменьшение моноклинного искажения решетки. Поскольку эта температурная область очень узка, изменение восприимчивости при α - β -переходе происходит практически скачком. Гипотеза о квазидвумерности позволяет объяснить аномальное поведение магнитной восприимчивости. Разрушение дальнего порядка в квазидвумерных системах обусловлено дальнедействующими корреляциями, в то время как восприимчивость (и средняя энергия) связана с корреляциями спинов на близких расстояниях. Поскольку $J(0) \gg T$, высокая степень ближнего порядка, имеющего трехподрешеточную структуру сохраняется во всей области существования β -фазы. Вышесказанное не дает оснований ожидать какого-либо различия в температурной зависимости восприимчивости α - и β -фаз кислорода. Наблюдаемая температурная зависимость в β -фазе, по проделанным нами оценкам, вполне может быть объяснена аномально высоким значением коэффициента теплового расширения в плоскости плотноупакованных слоев ($\sim 10^{-3} \text{K}^{-1}$) и связанным с этим изменением обменных интегралов.

Низкое значение температуры антиферромагнитного перехода по сравнению с величиной T_N^0 , определяемой приближением самосогласованного поля и по порядку величины равной $J(0)$ также обусловлено квазидвумерным характером магнитной подсистемы твердого кислорода. Действительно, как показывает ренормгрупповой анализ [10], температура перехода в квазидвумерной системе определяется соотношением

$$T_N \sim J(0) / \ln |\alpha| . \quad (9)$$

Таким образом, вся совокупность данных о поведении твердого кислорода может быть непротиворечиво объяснена, если предположить, что его магнитная подсистема представляет собой квазидвумерный гейзенберговский магнетик, магнитная структура которого может быть охарактеризована следующим образом. В α -фазе — квазидвумерная коллинеарная антиферромагнитная структура; в узкой температурной области вблизи α - β -перехода — квазидвумерная трехподрешеточная структура, которая в виде ближнего порядка сохраняется во всей области существования парамагнитной β -фазы.

Авторы признательны А.Ф.Прихотько, А.С.Боровику-Романову, В.В.Еременко, и В.М.Локтеву за обсуждение полученных результатов.

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
21 июля 1979 г.

Литература

- [1] А.С.Боровик-Романов, М.П. Орлова, П.Г.Стрелков. ДАН СССР, **99**, 699, 1954.
- [2] Р.А.Алиханов. Письма в ЖЭТФ, **5**, 430, 1967.
- [3] И.А.Бурахович, И.Н.Крупский, А.И.Прохватиллов, Ю.А.Фрейман, А.И. Эренбург. Письма в ЖЭТФ, **25**, 37, 1977.

- [4] И.Н.Крупский, А.И.Прохватиллов, Ю.А.Фрейман, А.И.Эренбург. ФНТ, 5, 271, 1979.
- [5] E.J.Wachtel, R.G.Wheeler. Phys. Rev. Lett., 24, 233, 1970.
- [6] Ю.Б.Гайдидей, В.М.Локтев. ФТТ, 16, 3438, 1974.
- [7] Yu.G.Litvinenko, V.V.Eremenko, T.I.Garber. Phys. Stat. Sol., 30, 49, 1968.
- [8] H.C.Jamieson, A.C.Hollis Hallett. Proc LT10 (Moscow 1966), vol.IV, 158, 1967.
- [9] В.М.Локтев. ФНТ, 5, 295, 1979.
- [10] В.А.Слюсарев, Р.П.Янкелевич. ФНТ, 3, 1175, 1977; С.Б.Хохлачев. ЖЭТФ, 70, 265, 1976.
-