

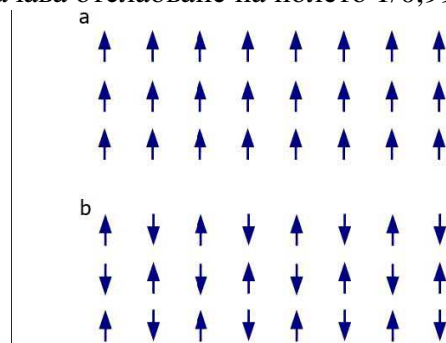
Изясняване на магнитното подреждане в оранжевия кислород¹

Ю. Ерин

В зависимост от поведението си в магнитно поле, почти всички вещества условно може да се разделят в четири класа: диамагнетици, парамагнетици, феромагнетици и антиферомагнетици. Критерий за тази класификация е една безразмерна величина – магнитната проницаемост, т.е. отношението между интензитета на магнитното поле вътре във веществото и аналогичната величина извън него. Ако магнитната проницаемост е по-малка от единица, веществото се нарича диамагнетик, ако е по-голямо от единица – парамагнетик или антиферомагнетик (за разликата между тях ще бъде казано по-долу), и, накрая, когато магнитната проницаемост е много по-голяма от единица, то такъв материал се нарича феромагнетик.

Подобно разнообразие от значения на магнитната проницаемост се обяснява с вътрешната структура на веществото и, по-точно, с поведението на външните електрони на неговите атоми. Поради своето орбитално (около ядрото) и спиново (грубо казано, около своята ос) движение заредените частици, т.е. електроните, създават микротокове. Те създават магнитно поле и съответно – магнитен момент на атома, който може да се представи с вектор. При включване на външна магнитно поле магнитните вектори се подреждат – започват “да гледат” в определена посока. В случая, когато магнитните моменти на атомите са по посока на силовите линии на външното поле, по правилото за суперпозиция към интензитета на това поле се добавя и общият интензитет на полето, създавано от подредените атоми (тази ситуация е характерна за парамагнетичите). Ако пък моментите на атомите са в посока, противоположна на силовите линии, то, в съответствие със същия принцип за суперпозиция, знакът плюс трябва да се замени със знак минус (това е случаят на диамагнетик).

За огромното болшинство вещества стойността на магнитната проницаемост се различава много малко от 1. Например, парамагнетикът платина има магнитна проницаемост 1,000265 – само толкова пъти се усилва вътре в този материал външното магнитно поле. Водата, която представлява диамагнетик, има магнитна проницаемост 0,999992, което означава отслабване на полето 1/0,999992 пъти.



Фиг.1: Схематично представяне на феромагнитно (a) и антиферомагнитно (b) подреждане на магнитните моменти. Феромагнетикът се характеризира с това, че магнитните моменти на атомите на веществото са ориентирани еднопосочно; при антиферомагнетика те са ориентирани в противоположни посоки, при това – еднакви “по сила”. (Фигурата е от сайта en.wikipedia.org.)

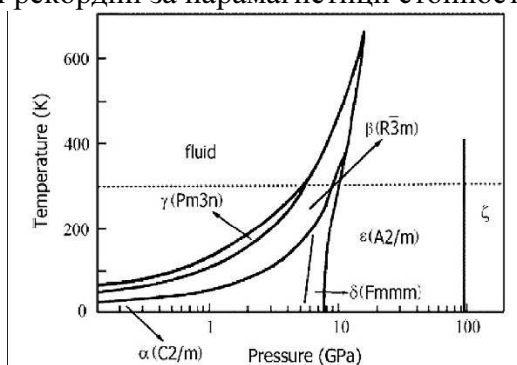
Що се отнася до феромагнетичите, при тях атомните магнитни моменти в определени области на материала, или въобще в целия му обем, при температура под

¹ Превод от сайта elementy.ru. Предполагам, че материалът ще заинтересова читателите, тъй като за сметка на свързани с елементарни частици и астрофизика материали, у нас такива, свързани с физиката на кондензираната материя и по-конкретно – с магнитните свойства на веществата се срещат рядко. (Бел. прев.)

температурата на Кюри са насочени еднопосочно даже в отсъствие на външно магнитно поле (Фиг. 1). При неговото включване магнитното подреждане на атомите само се увеличава, което води до това, че магнитната проницаемост приема стойности, които превишават единицата стотици, хиляди, десетки хиляди и даже повече пъти (в зависимост от големината на интензитета на външното поле).

По същия начин изглежда и магнитното подреждане при антиферромагнетичите, с тази разлика, че при тях магнитните моменти на най-близките съседни атоми са насочени противоположно един на друг, при условие, че температурата на веществото не превишава температурата на Неел (Фиг. 1). И макар магнитната проницаемост на антиферромагнетичите, както и на парамагнетичите, се различава малко от единица (тъй като противоположната ориентация на магнитните моменти води до почти пълно компенсиране на създаденото от атомите магнитно поле), според типа на магнитното подреждане такива вещества се причисляват към едно отделно “семейство”.

Във всеки от споменатите четири класа вещества непременно ще се намери материал, който се отличава със забележителни магнитни свойства и поради това е обект на особено внимание от страна на изследователите. Например, графитът има най-малката стойност на магнитната проницаемост (по-малка може да бъде само при свръхпроводници – за тях тя е нула). При ферромагнетичите с най-голяма проницаемост е т.нар. мю-метал (приблизително 50 000). Сред парамагнетичите особено място заема кислородът. В газообразно състояние O_2 представлява обикновен парамагнетик. Щом обаче с втечни (температурата на втечняването му е 90 К), магнитната му проницаемост нараства повече от хиляда пъти, достигайки рекордни за парамагнетичи стойности.



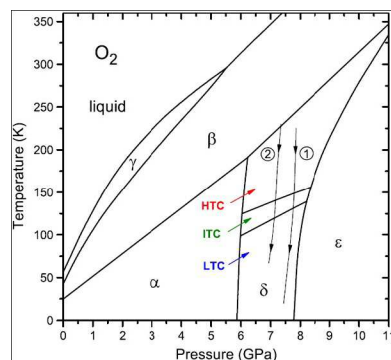
Фиг. 2: Фазова диаграма на кислорода. В скоби след името на фазата на твърдия кислород е указана разновидността на симетрията на кристалната решетка. Фигурата е от обзора на Yu. A. Freiman, H. J. Jodl. Solid oxygen в *Physics Reports*.

Най-интересното започва обаче, когато кислородът започне да се втвърдява (при температура 54 К). Многобройните опити, проведени през последните години показват, че твърдият O_2 в интервала на налягания от 0 до около 130 GPa ($1,3 \cdot 10^6$ atm) притежава поне шест различни фази (фиг. 2 и фиг. 3). Те се различават една от друга по кристалната си решетка, по магнитните си и електрични свойства, и даже по своя цвят. Означават се с гръцките букви γ , β , α , δ , ϵ и ζ . Някои от фазите на твърдия кислород се обозначават още и с техния характерен цвят. Например, вместо за δ - O_2 понякога казват “оранжев кислород”, а ϵ -фазата наричат “червен кислород”.

Ако температурата намалява при нормално атмосферно налягане, то при 54 К се образува не просто твърд кислород, а парамагнитен γ -кислород. По-нататъшното охлаждане до 44 К ражда напълно антиферромагнитен α -кислород. Учените обаче знаят

твърде малко за магнитните свойства на останалите три фази (δ , ϵ и ζ), които, както се вижда от Фиг. 2 и Фиг. 3, се образуват само при високи налягания. По-специално, опитите определено показват отсъствие на магнетизъм в ϵ -кислорода (вж. Магнитният колапс в твърдом кислороде, “Елементи”, 01.06.2005). Доскоро оставаше загадка какъв е типът на магнитното подреждане на оранжевия (δ -)кислород. Независимо от това, че повечето изследователи приемаха, че δ -O₂ е вероятно антиферромагнетик, беше необходимо ясно потвърждение на това предположение. В съвместна статия учени от Франция, Швейцария и САЩ *Magnetic Ordering in Solid Oxygen up to Room Temperature*, публикувана в списание *Physical Review Letters*, изясняват истинската магнитна природа на оранжевия кислород. Тя се оказва по-сложна, отколкото се предполагаше преди. Изяснява се, че δ -O₂ съдържа три различни магнитни структури, всяка от които е антиферромагнитна.

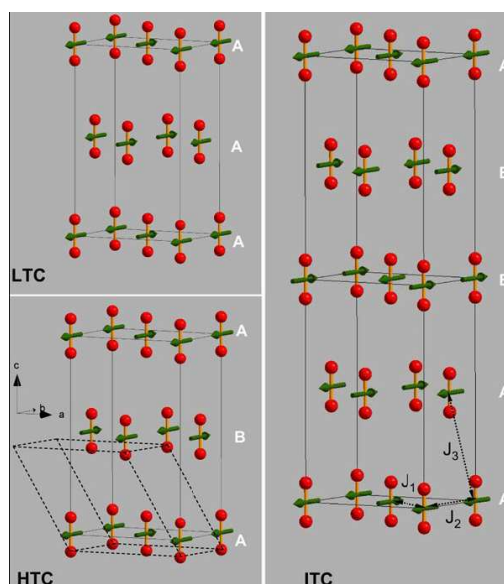
Няколко думи за методиката и техниката на експеримента. Поликристали от оранжев кислород се получавали при температура от 240 К чрез изотермно свиване на течен кислород и последващото му преминаване по фазовата диаграма през γ - и β -фаза. Тази методика позволява да се получат добри образци за следващите магнитни измервания. По-нататък са проведени две серии експерименти, показани на фазовата диаграма на Фиг. 3 във вид на номерирани линии със стрелки: при почти постоянно налягане става бавно охлаждане на O₂ (0,2 К/min). Едновременно с това оранжевият кислород се облъчва с неутрони. След това от данните по дифракция на неутроните от кристалната решетка на δ -O₂ се получават търсените сведения за магнитното подреждане в изучавания обект.



Фиг. 3: Фазова диаграма на кислорода. Тънките вертикални линии 1 и 2 съответстват на “траекториите”, по които са събирани опитните данни за изясняване на магнитното подреждане в δ -кислорода (по тази схема са охлаждаани кислородните поликристали). Разноцветните стрелки и съкращения LTC, ITC и HTC показват резултатите от обработката на данните: открито е съществуването на три различни магнитни структури (за подробности вж. текста). Рисунокът е от обсъжданата статия във *Phys. Rev. Lett.*.

След обработка на опитните данни учените достигат до на пръв поглед парадоксален извод: магнитното подреждане в оранжевия кислород съдържа три различни и същевременно еднакви по същността си антиферромагнитни структури. Доколкото те се появяват в различни температурни интервали, авторите ги наричат LTC (low temperature commensurate – съответстващ на ниска температура), ITC (intermediate temperature commensurate – съответстващ на междинна температура) и HTC (high temperature commensurate – съответстващ на висока температура). За да се реши възникналият парадокс и се разбере каква е разликата между тези три магнитни състояния, трябва да се знае, че оранжевият кислород има слоеста вътрешна структура. Както показват опитите, всеки слой на δ -кислорода има свое вътрешно антиферромагнитно подреждане, или своя ориентация на магнитните моменти на молекулите O₂ (фиг. 4). Именно редуването на

слоеве с различен магнитен порядък определя и разликата между LTC-, ITC- и НТС-структурите.



Фиг. 4: Схема на магнитните структури на δ -O₂. Червените топчета, свързани с оранжеви линии означават кислородни молекули. Горна лява схема: нискотемпературна магнитна фаза LTC. Долна лява схема: високотемпературна магнитна фаза НТС; отляво е показана кристалографската координатна система. Схемата в дясно: променителната магнитна фаза ITC. С буквите А и В е означена антиферромагнитната ориентация на магнитните моменти в слоя кислород. Величините J_1 , J_2 и J_3 представляват обменните интеграли, характеризиращи “силата” на обменното взаимодействие на молекулите O₂ вътре в слоевете и между тях. Според авторите на статията, тъкмо обменното взаимодействие между молекулните слоеве е отговорно за такова магнитно подреждане в оранжевия кислород. Фигурата е от обсъжданата статия в *Phys. Rev. Lett.*.

За нагледност да означим с буквата А антиферромагнитното разпологане на молекулите на δ -кислорода в някоя от кристалните равнини (слой). Да заменим мислено посоката на всеки магнитен момент в равнината А с противоположната и да означим новата антиферромагнитна ориентация на моментите в молекулния слой с буквата В. При тази терминология магнитната структура на LTC ще изглежда така: (А-А-А)-(А-А-А)-..., на ITC – така: (А-В-В-А-А)-(А-В-В-А-А)-... и на НТС – така: (А-В-А)-(А-В-А)-....

Ако сега перпендикулярно на молекулните слоеве се прекара мислено ос, то ще се окаже, че в LTC антиферромагнитните слоеве по посока на оста са подредени във вид на ферромагнитна структура, тъй като всички магнитни моменти на O₂ по продължение на оста “гледат” еднопосочно (вж. Фиг. 4), в НТС – на антиферромагнитна, а в ITC се реализират едновременно антиферромагнитно и ферромагнитно разположение на слоевете. При това, ще напомним още веднъж, в самите слоеве магнитните моменти са ориентирани по антиферромагнитен начин. По този начин описаната работа поставя точка на твърде дългите дискусии за истинската магнитна природа на δ -фазата на твърдия кислород.

Литература: S. Klotz, Th. Strassle, A. L. Cornelius, J. Philippe, Th. Hansen. Magnetic Ordering in Solid Oxygen up to Room Temperature // *Phys. Rev. Lett.* 104, 115501 (2010).