

Твердый кислород

Твердый кислород образуется при атмосферном давлении и температуре ниже 54.36 К (–218.79 °С, –361.82 °F).

Твердый O₂ окрашен (подобно жидкому кислороду) в небесно-голубой цвет, что обусловлено поглощением в красной части спектра.

Молекулы кислорода привлекают большое внимание в связи с исследованиями зависимости между молекулярным магнетизмом и структурой, электронной структуры и сверхпроводимости. Молекула кислорода, O₂ – единственная двухатомная молекула (и одна из немногих простых молекул), которая имеет магнитный момент. Это делает твердый кислород особенно интересным т.к. его можно рассматривать как «спин-контролируемый» кристалл, который демонстрирует уникальную магнитную упорядоченность. При очень высоких давлениях твердый кислород переходит в металлическое состояние, при очень высоких давлениях он даже становится сверхпроводником. Структурные исследования твердого кислорода были начаты в 1920-х гг. На данный момент надежно установлено существование шести кристаллических модификаций кислорода:

- α-фаза: имеет голубой цвет — образуется при давлении 1 атм.
- β-фаза: имеет розовый цвет — образуется при комнатной температуре и высоком давлении.
- γ-фаза: стабильна только при температурах, ниже комнатной.
- δ-фаза: оранжевая — образуется при комнатной температуре и давлении 9 ГПа (9 · 10⁹Па).
- ε-фаза: темно-красная — образуется при комнатной температуре и давлении более 10 ГПа (10 · 10⁹Па).
- ζ-фаза: металлическая — образуется при давлении более 96 ГПа (96 · 10⁹Па)

Установлено, что при комнатной температуре и высоком давлении кислород переходит в твердую β-фазу, при увеличении давления β-фаза превращается в δ-фазу (при 9 ГПа), далее – в ε-фазу (при 10 ГПа). Вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия розовый цвет β-фазы переходит в оранжевый (δ-фаза), потом в красный (ε-фаза), причем красный цвет ε-фазы при дальнейшем

увеличении давления переходит в черный. Установлено, что ζ -фаза образуется при дальнейшем сжатии ϵ -фазы до 96 ГПа.



Установка, способная создавать давление до 10 ГПа (1 млн. атм.) при температуре до 3000 °C (warwick.ac.uk).

Красный кислород

(Red oxygen)

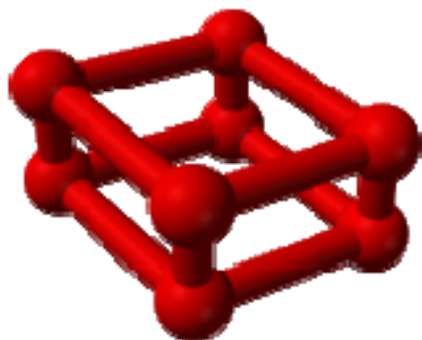


Кристалл красной модификации кислорода под давлением 176000 атм. (royalsoc.ac.uk)

Когда давление кислорода при комнатной температуре превышает 10 ГПа, происходит его резкий фазовый переход в другую аллотропическую модификацию.

Процесс сопровождается значительным уменьшением объема и переходом цвета с голубого в темно-красный. Данная ϵ -фаза была открыта еще в 1979, но ее структура долгое время оставалась неизвестной. В 1999 на основе данных адсорбционной

спектроскопии был сделан вывод, что ϵ -фаза содержит в узлах решетки молекулы O_4 . Однако в 2006 г. методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что красный кислород состоит из ромбических молекул O_8 . До этого такой результат никто не смог предвидеть теоретически.



Модель молекулы O_8



Фрагмент кристаллической решетки ϵ -кислорода

Из всех известных фаз ϵ -кислород наиболее интересен: он характеризуется темно-красным цветом, очень сильным поглощением в инфракрасной области и магнитным сжатием (*magnetic collapse*). Модификация стабильна только при высоком давлении и является объектом нескольких рентгеновских дифракционных, спектроскопических и теоретических исследований. Установлено, что она кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа - $C2/m$). Сильное поглощение в инфракрасной области свидетельствует, что молекулы кислорода объединяются в более крупные образования.

Жидкий кислород используется в качестве окислителя в ракетных двигателях, это дало повод для спекулятивных утверждений, что красный кислород должен быть лучшим окислителем по причине более высокой энергетической емкости.

Исследователи полагают, что данная структура окажет существенное влияние на другие исследования, посвященные изучению структур простых веществ.

Обнаружена также фаза, которая образуется при температуре выше 600 К и давлениях более 17 ГПа.

При 11 ГПа, длина связи внутри кластеров O_8 составляет 0.234 нм, а расстояние между кластерами 0.266 нм. (для сравнения длина связи в молекуле O_2 равна 0.120 нм).

Механизм формирования кластеров O_8 на данный момент не установлен.

Металлический кислород

В результате дальнейшего сжатия ϵ -фазы до 96 ГПа наблюдается образование ζ -фазы. Данная модификация была открыта в 1990 путем сжатия кислорода до 132 ГПа. ζ -фаза имеет металлический блеск и переходит в сверхпроводящее состояние при низкой температуре.

Молекулы O_4

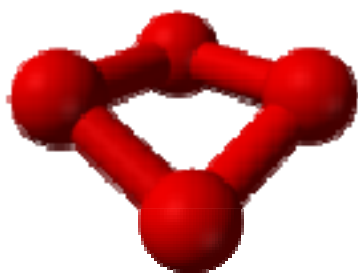
Существование молекул тетракислорода (O_4), которые также называют оксозон (oxozone) было предсказано в 1924 г. Льюисом для объяснения факта неподчинения жидкого кислорода закону Кюри. Позже такое объяснение было признано неверным. Однако современные расчеты показали, что хоть в жидком кислороде и отсутствуют стабильные молекулы O_4 , существует тенденция ассоциации двух молекул O_2 с антипараллельными спинами. Как было сказано выше, в 1999 г., спектроскопические исследования показали, что ϵ -фаза (при давлении более 10 ГПа) состоит из молекул O_4 . Однако в 2006 г. эти результаты были полностью опровергнуты данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым ϵ -кислород (или красный кислород) состоит из молекул O_8 . В то же время молекула O_4 была обнаружена как короткоживущая частица методом масс-спектропии.



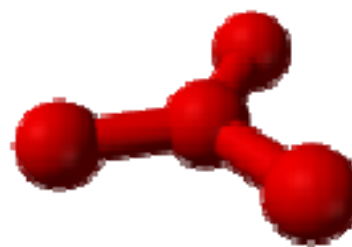
Жидкий кислород (scivee.tv).

Путем теоретических расчетов для метастабильной молекулы O_4 были предсказаны две возможные структуры – циклическая (аналогична циклобутану) и тригональная (подобно BF_3). Первая из них характеризуется D_{2d} , вторая - D_{3h} симметрией.

Теоретические модели структуры метастабильного O_4 .



D_{2d} структура



D_{3h} структура

В 2001, было проведено исследование структуры свободных молекул O_4 методом усовершенствованной масс-спектропии. Полученные данные не согласуются ни с одной из ранее предсказанных структур. Результаты работы свидетельствуют об образовании комплекса между двумя молекулами O_2 , одна из которых находится в основном, другая – в специфическом возбужденном состоянии.

Wikipedia (перевод с английского В.Н. Витер).