

НЕЙТРОНЫ И ТВЕРДОЕ ТЕЛО

В 3-х томах

Редакторы
С. А. Озеров, Г. А. Смирнов

Том 1

Структурная нейtronография

Том 2

Нейtronография магнетиков

Том 3

Нейtronная спектроскопия

Под общей редакцией

Р. П. Озерова

Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров

Нейtronография магнетиков

Том 2



Москва Атомиздат 1981

УДК 539.1

Нейтроны и твердое тело: В 3-х т. Т. 2 / Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров. Нейтронография магнетиков. — М.: Атомиздат, 1981. — 312 с.

Систематически изложены теоретические и экспериментальные основы расшифровки магнитной структуры кристаллов по данным дифракции нейтронов. Основное внимание уделено симметрийному анализу магнитных структур, основанному на теории представлений пространственных групп кристаллов и на концепции симметрийной теории фазовых переходов. Приведены необходимые для самостоятельной работы аппарат теории групп, таблицы, рабочие формулы. Развитые методы анализа иллюстрированы многочисленными примерами.

Рассчитана на широкий круг специалистов, экспериментаторов и теоретиков, работающих в области физики твердого тела, изучающих магнетизм, магнитную структуру кристаллов и магнитные фазовые переходы.

Табл. 42. Ил. 55. Библиогр. 224.

23584

Библиография
Библиогр.
Библиография

И $\frac{20403-314}{034(01)-81}$ 50-81·1704060000

© Атомиздат, 1981

ПРЕДИСЛОВИЕ КО 2-МУ ТОМУ

Основной проблемой, решаемой методами магнитной нейтронографии, является определение магнитной структуры магнетиков. Под магнитной структурой понимаются взаимная ориентация магнитных моментов атомов в кристалле и их общая ориентация относительно кристаллографических осей.

Некоторые косвенные, предположительные данные о магнитной структуре магнетиков могут быть получены из результатов исследования их магнитных, механических, тепловых и других свойств. Однако только метод рассеяния нейtronов является единственным прямым методом установления магнитной структуры кристалла.

За тридцать лет нейтронографических исследований, проводимых на реакторах во многих лабораториях мира, изучена магнитная структура более тысячи магнитоупорядоченных кристаллов. Наиболее полно результаты этих исследований описаны в недавно вышедшем справочнике «Магнитные структуры, определенные методом нейтронной дифракции» (Варшава—Краков, 1976) [176], на который в этой книге мы будем часто ссылаться. Первое крупное теоретическое обобщение принципов магнитной нейтронографии и результатов исследования магнитных структур было сделано в книге Ю. А. Изюмова и Р. П. Озерова «Магнитная нейтронография» (Наука, 1966), написанной 15 лет назад. Хотя основные физические принципы этого метода существенно не изменились за это время, тем не менее нейтронографические исследования магнитоупорядоченных кристаллов вышли сейчас на новый уровень в связи с пуском высокопоточных реакторов (Брукхейвен, Ок-Ридж, Гренобль и др.). Благодаря усовершенствованию метода нейтронографических исследований и, в частности, развитию поляризационного анализа в рассеянии нейтронов оказалось возможным изучать тонкие особенности магнитных структур в самых сложных кристаллах.

В связи с этим возникает необходимость усовершенствовать и методику расшифровки магнитных структур из данных нейтронограммы, повысив надежность интерпретации результатов нейтронографического исследования. В основе этого усовершенствования лежит прежде всего использование симметрии исследуемого кристалла. Данная книга посвящена последовательному описанию магнитных структур и процедуре их расшифровки из данных нейтрон-

нограммы на основе теории симметрии кристаллов, а именно теории представлений пространственных групп. Пользуясь созданным авторами методом, экспериментатор может самостоятельно провести предварительный симметрийный анализ кристалла и получить допустимые симметрией магнитные структуры, с тем чтобы выбрать из них истинную по наилучшему согласию рассчитанной картины рассеяния с наблюдаемой. В этой книге дается весь необходимый математический аппарат для проведения такого анализа. Одновременно в книге дается первое систематическое изложение теории магнитной симметрии кристаллов и ее связи с теорией неприводимых представлений пространственных групп. Описание такого подхода отсутствовало в предыдущих монографиях на эту тему, включая и последнее издание книги Дж. Бэйкона «Дифракция нейтронов» (Оксфорд, 1975) [64].

Считая симметрийный анализ магнитных структур и его использование в расшифровке нейтронограмм магнетиков главной задачей книги, авторы сознательно стремились не включать в нее другие вопросы магнитной нейтронографии, достаточно подробно и широко рассмотренные в других монографиях (в частности, это относится и к монографии Ю. А. Изюмова и Р. П. Озерова «Магнитная нейтронография») [24, 134]. Книга иллюстрирована многочисленными примерами симметрийного анализа конкретных магнитных структур веществ. Авторы надеются, что она будет полезна не только экспериментаторам, специалистам по нейтронографии, но и физикам-теоретикам, занимающимся теорией магнитных структур и магнитных фазовых переходов.

Эта книга является вторым томом трехтомника «Нейтроны и твердое тело», однако она написана так, что ее можно читать независимо от первого тома «Структурная нейтронография». Некоторые ссылки на первый том имеются только в гл. 5. Следует также добавить, что часто в тексте термины «атомный магнитный момент» и «атомный спин» используются как синонимы; исключение составляют разделы, в которых специально рассматривается вклад орбиты в суммарный магнитный момент.

Авторы выражают глубокую благодарность академику С. В. Вонсовскому за поддержку идеи написания этой книги и своим коллегам В. Н. Сыромятникову и С. Б. Петрову за помощь в разборе примеров магнитных структур и многочисленные обсуждения отдельных вопросов, а также докторам Дж. Аксу, М. Блюму, В. Кёлеру, Д. Коксу, Л. Корлиссу, Г. Ландеру, Р. Муну, С. Синха, М. Уилкинсону, Дж. Фелчеру и С. Шапиро за полезные дискуссии по вопросам магнитной нейтронографии.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- G — пространственная группа кристалла
 $G_{\mathbf{k}}$ — группа волнового вектора
 $G^0, G_{\mathbf{k}}^0$ — точечные группы, соответствующие группам G и $G_{\mathbf{k}}$
 $g = \{h | \tau_h\}$ — элемент пространственной группы в обозначениях Вигнера—
 Зейтца; h — его поворотная часть, τ_h — сопровождающая
 трансляция
 $1'$ — операция обращения спина
 t_1, t_2, t_3 — кратчайшие некомпланарные трансляции, образующие прими-
 тивную ячейку кристалла
 t_n — произвольная целая трансляция кристалла
 a_1, a_2, a_3 — векторы, образующие ребра ячейки Браве кристалла
 b_1, b_2, b_3 — основные (кратчайшие) векторы обратной решетки
 B_1, B_2, B_3 — векторы, образующие ребра ячейки Браве обратной решетки
 \mathbf{b} — произвольный вектор обратной решетки
 \mathbf{k} — волновой вектор (принадлежит первой зоне Бриллюэна)
 $\{\mathbf{k}\}$ — звезда волнового вектора
 \mathbf{k}_L — L -й луч звезды
 l_k — число лучей звезды
 g_L — элемент-представитель разложения группы G по подгруппе
 $G_{\mathbf{k}}, h_L$ — его поворотная часть
 d^{kv} — неприводимое представление группы волнового вектора (ма-
 лое представление)
 l_v — размерность малого представления
 $D^{(k)v}$ — неприводимое представление пространственной группы
 d_m^k — магнитное представление группы $G_{\mathbf{k}}$
 d_m^k — механическое представление группы $G_{\mathbf{k}}$
 d_p^k — перестановочное представление группы $G_{\mathbf{k}}$
 V — представление группы вращений
 r_i — радиус-вектор (координата) i -го атома в примитивной ячейке
 S_{ni} — спин i -го атома в n -й ячейке, $S_0 i$ — в нулевой ячейке
 S_{0i}^L — лучевой вклад в спин i -го атома нулевой ячейки
 N — число примитивных ячеек кристалла
 σ — число атомов в примитивной ячейке кристалла, σ_m — число маг-
 нитных атомов
 Ψ_{λ}^{kv} — базисная функция неприводимого представления ($\lambda = 1, 2, \dots,$
 \dots, l_v)
 $S(kv | i)$ — атомная (для i -го атома) компонента λ -й аксиальной базисной
 функции v -го неприводимого представления
 $\Phi(kv | i)$ — атомная (для i -го атома) компонента λ -й скалярной базисной
 функции v -го неприводимого представления

- C_λ^v или C_λ^{vL} — коэффициенты смешивания базисных функций
 \mathbf{k} — волновой вектор нейтронов
 θ — угол рассеяния, θ_B — точное значение угла Брэгга—Вульфа
 \mathbf{x} — вектор рассеяния ($\mathbf{x} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$)
 \mathbf{e} — единичный вектор рассеяния ($\mathbf{e} = \mathbf{x}/|\mathbf{x}|$)
- $\mathcal{F}(\mathbf{x}) \equiv$
 $\equiv \mathcal{F}(hkl)$ — полная магнитная структурная амплитуда (17.11)
- $\mathbf{F}(\mathbf{x}) =$
 $= \mathbf{F}(hkl)$ — магнитная структурная амплитуда, $\mathbf{F}'(\mathbf{x})$ получается суммированием по всем атомам кристалла (17.9), $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ — по магнитным атомам примитивной ячейки
- $\mathbf{F}^L(\mathbf{x})$ — парциальная магнитная структурная амплитуда (19.2) (для луча L)
- $\mathbf{F}^v(\mathbf{x})$ — парциальная магнитная структурная амплитуда (20.5) (для v -го неприводимого представления)
- \mathbf{M} — вектор, определяемый выражением (17.20)
- $f(\mathbf{x})$ — магнитный атомный форм-фактор
- $I_{\mathbf{x}} \equiv I(\mathbf{x})$ — интенсивность рассеянного пучка ($I_{\mathbf{x}} \sim \mathcal{F}^2$)
- \mathbf{p}_0, \mathbf{p} — векторы поляризации падающего и рассеянного пучков
- s_n — спин нейтрона
- $r_0 = e^2/m_0 c^2$ — электромагнитный радиус электрона

Теория симметрии магнитоупорядоченных кристаллов

В этой главе излагается математический аппарат описания симметрии кристаллов с магнитным порядком. В первых двух разделах описываются пространственные группы кристаллов и их неприводимые представления, следующие два раздела посвящены аналогичному описанию шубниковских групп черно-белой симметрии и их неприводимых представлений. В последних трех разделах главы дается обзор различных подходов к описанию и классификации магнитных структур кристаллов, основанной на концепции цветной симметрии, являющейся обобщением черно-белой симметрии кристаллов, и на теории представлений пространственных групп. Дается критический анализ этих подходов и определяется их конструктивная ценность.

1. Пространственные группы кристаллов

Магнитная структура кристалла возникает на основе той или иной кристаллической структуры. Поэтому набор реализующихся в данном кристалле магнитных структур и их симметрия в значительной степени определяются строением кристалла и его кристаллохимической симметрией, которая, как известно, описывается пространственными группами.

Авторы не ставили перед собой задачу дать полное описание пространственных групп и их представлений, так как по этим вопросам существует немало монографической, учебной и справочной литературы (см., например, [20, 30, 31, 39, 78, 128]). Но поскольку в дальнейшем этот аппарат будет использован весьма интенсивно, в первом разделе дано последовательное и в то же время сжатое изложение основных понятий из теории симметрии кристаллов и пространственных групп. При этом упор делается на те сведения, которые существенно понадобятся в дальнейшем, особенно при практической работе с представлениями пространственных групп.

Элементы симметрии кристаллов. Пространственные преобразования, при которых кристалл совмещается сам с собой, называют *операциями* или *элементами симметрии*. Весь набор элементов

симметрии g_i данного кристалла составляет его *пространственную* (или федоровскую) группу G . В таких группах могут встречаться следующие элементы симметрии:

1. Трансляции на вектор $\mathbf{t}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3$, где n_1, n_2, n_3 — целые числа, а $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ — три некомпланарные кратчайшие трансляции кристалла, соответствующие трем его наименьшим периодам.

2. Повороты на кристаллографические углы $\varphi = 360^\circ, 180^\circ, 120^\circ, 90^\circ$ и 60° . Их принято символически обозначать просто цифрами $n = 1, 2, 3, 4, 6$, указывающими долю полного оборота: $\varphi = 2\pi/n$.

3. Преобразования второго рода, простейшим из которых является инверсия, обозначаемая $\bar{1}$. Остальные преобразования второго рода суть комбинации поворотов с инверсией, т. е. инверсионные повороты тех же порядков: $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Несколько особую роль играет инверсионный поворот $\bar{2}$, так как это преобразование можно интерпретировать как зеркальное отражение в плоскости, перпендикулярной к оси $\bar{2}$. Обычно вместо $\bar{2}$ используют обозначение m .

4. Комбинированные преобразования из поворотов и трансляций вдоль оси поворота — так называемые винтовые повороты на те же кристаллографические углы: $2_1, 3_1, 3_2; 4_1, 4_2, 4_3; 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$. При таких обозначениях деление нижнего индекса на основную цифру показывает величину трансляционной компоненты τ , входящей в винтовое движение, волях периода в этом направлении (например, для операции 3_1 имеем $\tau = 1/3$).

5. Комбинированные преобразования из плоскостей симметрии и трансляций в этой плоскости — так называемые скользящие отражения. Длина скользящей компоненты τ при этом всегда равна половине периода в этом направлении. В зависимости от того, как именно направлена скользящая компонента τ относительно ребер ячейки векторов $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, эти преобразования обозначают буквами a, b, c, n, d . У скользящих отражений n и d компонента τ направлена вдоль диагонали грани ячейки, а ее величина составляет, соответственно, половину или четверть длины диагонали (преобразование d встречается лишь у кристаллов с центрированными гранями ячеек).

Из возможных у кристаллов элементов симметрии можно составить 230 замкнутых групповых совокупностей, т. е. 230 пространственных групп. Все они выведены и подробно описаны в литературе. Одним из наиболее удобных справочников по пространственным группам являются Интернациональные таблицы по рентгеновской кристаллографии (IT) [128].

Важное значение имеют также понятия *точечных групп* и *трансляционных групп*. Пространственные группы наиболее полно опи-

зывают симметрию атомно-кристаллической структуры кристаллов, однако практическая работа по использованию теории симметрии часто сводится к работе с точечными или трансляционными группами. Поэтому приведем необходимые сведения о них и таблицы.

Точечные группы. Все 32 групповые совокупности, составленные только из поворотов $1, 2, 3, 4, 6$ и инверсионных поворотов $\bar{1}, m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$, образуют так называемые точечные группы. В них совсем не участвуют трансляции ни в чистом виде, ни в виде винтовых и скользящих компонент.

Любую из таких групп можно указать, задавая лишь небольшое число (1, 2 или 3) ее генераторов, т. е. образующих элементов. Для обозначения точечных групп существует два типа символов: во-первых, краткие и емкие так называемые интернациональные символы, в которые фактически входят символы элементов-генераторов; во-вторых, символы Шенфлиса.

В табл. 1 перечислены все 32 точечные группы, причем в первых двух столбцах даются их интернациональные и шенфлисовские символы. Здесь все группы разбиты на 7 блоков. Эти 7 качественно разных типов симметрии образуют 7 так называемых *сингоний*, названия которых даны в таблице. В третьей колонке приведен перечень элементов симметрии всех точечных групп в обозначениях О. В. Ковалева [31]. Принятые О. В. Ковалевым обозначения элементов имеют следующий смысл. Удобно пронумеровать 48 элементов полной кубической группы $O_h = m3m$, обозначая их h_1, \dots, h_{48} а также 24 элемента гексагональной группы $D_{6h} = 6/mmm$, обозначая их H_1, \dots, H_{24} . В таких обозначениях можно очень кратко записать любую из 32 точечных групп, поскольку они являются подгруппами (частями) этих двух групп. Для кубической группы $m3m$ первые 24 элемента h_1, \dots, h_{24} соответствуют простым поворотам, элемент h_{25} обозначает инверсию, а элементы h_{25}, \dots, h_{48} являются соответствующими инверсионными поворотами, так что $h_{24+i} = h_i h_{25} = h_{25} h_i$. Аналогично для гексагональной группы $6/mmm$ инверсией является элемент H_{13} и $H_{12+i} = H_i H_{13} = H_{13} H_i$.

Описание геометрических образов всех этих элементов дано в справочнике [31]. Однако ковалевские обозначения легко заменить привычной интернациональной символикой: $2_z, 4_x, 3_{111}$ и т. д. (2_{xy} — поворот на 180° вокруг биссектрисы угла, образуемого координатными осями $+x$, и $+y$, а 2_{xy} — поворот на 180° вокруг биссектрисы угла, составляемого осями $-x$ и $+y$). Расшифровку ковалевских обозначений через интернациональные дает табл. 2, в которой для каждого элемента h указана матрица пространственного преобразования $R_{\alpha\beta}^h$, переводящего произвольную точку $\mathbf{r} = (xyz)$ в точку $\mathbf{r}' = (x'y'z')$ — так же, как и групповой элемент h . Таким образом, символическому равенству $\mathbf{r}' = h\mathbf{r}$ соответствует

Таблица 1. Точечные группы кристаллов

Триклинная		
1	C_1	h_1
$\bar{1}$	C_i	h_1, h_{25}
Моноклинная		
2	C_2	h_1, h_4
m	C_s	h_1, h_{28}
$2/m$	C_{2h}	h_1, h_4, h_{25}, h_{28}
Ромбическая		
222	D_2	h_1-h_4
$mm2$	C_{2v}	h_1, h_4, h_{26}, h_{27}
mmm	D_{2h}	$h_1-h_4, h_{25}-h_{28}$
Кубическая		
23	T	h_1-h_{12}
$m\bar{3}$	T_h	$h_1-h_{12}, h_{25}-h_{36}$
$\bar{4}3m$	T_d	$h_1-h_{12}, h_{37}-h_{48}$
432	O	h_1-h_{24}
$m\bar{3}m$	O_h	h_1-h_{48}
Гексагональная		
6	C_6	H_1-H_6
$\bar{6}$	S_3	$H_1, H_3, H_5, H_{14}, H_{16}, H_{18}$
$6/m$	C_{6h}	$H_1-H_6, H_{13}-H_{18}$
622	D_{6h}	H_1-H_{12}
6mm	C_{6v}	$H_1-H_6, H_{19}-H_{24}$
$\bar{6}2m$	D_{3h}	$H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}, H_{14}, H_{16}, H_{18}, H_{19}, H_{21}, H_{23}$
6/mmm	D_{6h}	H_1-H_{24}
Тригональная (ромбоэдрическая)		
3	C_3	$h_1, h_5, h_9, H_1, H_3, H_5$
$\bar{3}$	C_{3i}	$h_1, h_5, h_9, h_{25}, h_{29}, h_{33}, H_1, H_3, H_5, H_{13}, H_{15}, H_{17}$
322	D_3	$h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{21}, h_{17}, H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}$
$3mm$	C_{3v}	$h_1, h_5, h_9, h_{37}, h_{45}, h_{41}, H_1, H_3, H_5, H_{20}, H_{22}, H_{24}$
$\bar{3}m$	D_{3d}	$h_1, h_5, h_9, h_{25}, h_{29}, h_{33}, h_{13}, h_{21}, h_{17}, h_{37}, h_{45}, h_{41}, H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}, H_{13}, H_{15}, H_{17}, H_{20}, H_{22}, H_{24}$

Таблица 2. Матрицы преобразований для поворотных элементов кубических и гексагональных групп

h_1-1	h_2-2_x	h_3-2_y	h_4-2_z	h_5-3_{111}	$h_6-3_{1\bar{1}\bar{1}}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$h_7-3_{\bar{1}11}$	$h_8-3_{1\bar{1}1}$	$h_9-3_{1\bar{1}\bar{1}}$	$h_{10}-3_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$	$h_{11}-3_{\bar{1}1\bar{1}}$	$h_{12}-3_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$
$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	
$h_{13}-2_{xy}$	$h_{14}-4_z$	$h_{15}-4_z^{-1}$	$h_{16}-2_{xy}$	$h_{17}-2_{yz}$	$h_{18}-2_{yz}$
$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
$h_{19}-4_x$	$h_{20}-4_z^{-1}$	$h_{21}-2_{xz}$	$h_{22}-4_y^{-1}$	$h_{23}-2_{xz}$	$h_{24}-4_y$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
H_1-1	H_2-6_z	H_3-3_z	H_4-2_z	$H_5-3_z^{-1}$	$H_6-6_z^{-1}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
H_7-2_y	$H_8-2_{\bar{x}y}$	H_9-2_x	$H_{10}-2_{z10}$	$H_{11}-2_{xy}$	$H_{12}-2_{z10}$
$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

матричное равенство

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R^h \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad (1.1)$$

где R^h — матрица размера 3×3 , составленная из нулей и единиц. Например, повороту на 180° вокруг оси z соответствует преобразование $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow z$, и матрица этого элемента $Z_2 = h_4$ имеет вид

$$R^{h_4} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.2)$$

С помощью приведенных в табл. 2 матриц R легко выполнять умножение элементов симметрии, однако значение их для практических применений много шире.

Разумеется, матрицы имеют такой простой вид лишь в том случае, если поворотные оси группы удачно ориентированы в выбранной системе координат.

Для групп $t\bar{3}m$ и $6/mmm$ в книге используются стандартные системы, рекомендованные в ИТ [128]. Остальные точечные группы даны в табл. 1 в одной из возможных ориентаций. В общем случае точечные группы входят как подгруппы в $t\bar{3}m$ или в $6/mmm$ в нескольких кристаллографически эквивалентных или даже неэквивалентных ориентациях. Группы низших сингоний могут рассматриваться как подгруппы группы либо $t\bar{3}m$, либо $6/mmm$. Здесь они даны как подгруппы кубической группы $t\bar{3}m$. Исключение сделано для групп тригональной сингонии, которые даны в том и в другом виде. При проведении вычислений удобно иметь готовые таблицы умножения элементов в пределах точечных групп. Такие таблицы для групп $O_h = t\bar{3}m$ и $D_{oh} = 6/mmm$ помещены в справочнике [31], они же пригодны для всех других точечных групп.

Трансляционные группы (решетки). Рассмотрим теперь группы, составленные из одних только чистых трансляций. вся бесконечная система трансляций кристалла $\mathbf{t}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3$ может быть задана, если заданы три кратчайшие некомпланарные трансляции $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$. Иными словами, у любой трансляционной группы всегда есть три генератора $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$. Параллелепипед, построенный на этих трех кратчайших трансляциях кристалла, образует *примитивную* (т. е. простейшую из возможных) ячейку, которая однозначно характеризует всю трансляционную группу. Если вместо самих векторов \mathbf{t}_n говорить о точках, в которых они оканчиваются, то вместо бесконечного набора трансляций говорят о бесконечной сетке точек, связанных между собой трансляциями кристалла. Эта сетка точек носит название *решетки кристалла* или, что то же самое, его *решетки Браве*. Различные решетки принято характеризовать с помощью их ячеек.

Довольно часто сетка точек бывает весьма симметричной, так что в ней можно выделить некоторую прямоугольную ячейку, в то время как примитивная ячейка, построенная на кратчайших векторах $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$, косоугольна. В таких случаях удобнее иметь дело не с примитивной ячейкой, а с ячейкой несколько большего объема, чтобы пользоваться прямоугольной системой координат, связанной с ее ребрами. При этом непримитивная ячейка оказывается центрированной, т. е. содержит внутри дополнительные точки решетки. Разумеется, это можно делать лишь тогда, когда сетка по своей симметрии допускает выбор прямоугольного параллелепипеда.

Принято считать различными решетки с разной собственной симметрией. Существует семь геометрически различных параллелепипедов (ячеек), собственная симметрия которых как конечных фигур описывается семью точечными группами $\bar{1}, 2/m, mmm, \bar{3}m, 4/mmm, 6/mmm, t\bar{3}m$, соответствующими семи сингониям кристаллов. Кроме того, параллелепипеды с повышенной симметрией могут быть еще и центрированы в своих гранях или в объеме. Все это приводит к набору 14 возможных у кристаллов различных решеток. Их описание вместе с принятой символикой приведено в табл. 3.

Форма параллелепипеда вполне характеризуется шестью величинами: тремя его ребрами a, b, c и тремя углами α, β, γ между ними. В четвертой колонке табл. 3 дается описание параллелепипедов с помощью этих величин. Существует два типа символов решеток, старые и новые, причем они одинаково широко употребляются в литературе. В старых символах нижний индекс указывает сингонию, а верхний — тип центровки: b, f и v означают соответственно базоцентрированный, гранецентрированный и объемноцентрированный тип. В новых символах тип решетки указывается буквами P (примитивный), B , A или C (базоцентрированный), F (гранецентрированный) и I (объемноцентрированный); сингония определяется остальной (поворотной) частью решеточного символа.

Полезно дать теперь строгое определение некоторых понятий. Решеткой данного кристалла называют бесконечную сетку точек, получаемых из одной, если применить к ней все трансляции, свойственные данному кристаллу. Это система трансляционно связанных точек. Уже отсюда ясно, что понятие «решетка» не следует смешивать с понятием «структура кристалла». Термин «решетка Браве» является синонимом термина «решетка».

Строгое определение понятия «ячейка Браве» может быть дано, если сформулировать правила ее выбора для заданного кристалла:

1. Ячейка Браве кристалла по своей форме должна обладать одной из семи точечных групп симметрии: $\bar{1}, 2/m, mmm, \bar{3}m, 4/mmm, 6/mmm$ или $t\bar{3}m$ — в зависимости от того, к какой сингонии относится кристалл. Тем самым форма ячейки Браве должна отвечать той симметрии, которая есть у кристалла. Примитивные ячейки не всегда отвечают этому требованию, поэтому введены в рассмотрение ячейки непримитивные, т. е. центрированные.

2. При соблюдении первого требования число прямых углов в ячейке должно быть максимальным.

3. При соблюдении первых двух требований объем ячейки должен быть минимальным. Таким образом, общезвестное требование минимальности ячейки стоит в теории симметрии лишь на третьем месте.

Таблица 3. Решетки кристаллов

Сингония	Символы решетки		Параметры ячейки	Вид ячейки Браве
	Новый	Старый		
Триклинная	$P\bar{1}$	Γ_{tr}	$a, b, c;$ α, β, γ	
Моноклинин- ная	$P2/m$ $B2/m$	Γ_m Γ_m^b	$a, b, c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	
Ромбическая	$Pmmm$ $Cmmm$ $Fmmm$ $Immm$	Γ_0 Γ_0^b Γ_0^f Γ_0^v	$a, b, c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Тригональ- ная (ромби- ческая)	$R\bar{3}m$	Γ_{rh}	$a=b=c;$ $\alpha=\beta=\gamma$	
Тетрагональ- ная	$P4/mmm$ $I4/mmm$	Γ_q Γ_q^v	$a=b \neq c;$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Кубическая	$Pm\bar{3}m$ $Fm\bar{3}m$ $Im\bar{3}m$	Γ_c Γ_c^f Γ_c^v	$a=b=c;$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Гексагональ- ная	$P6/mmm$	Γ_h	$a=b \neq c;$ $\alpha=\beta=90^\circ,$ $\gamma=120^\circ$	

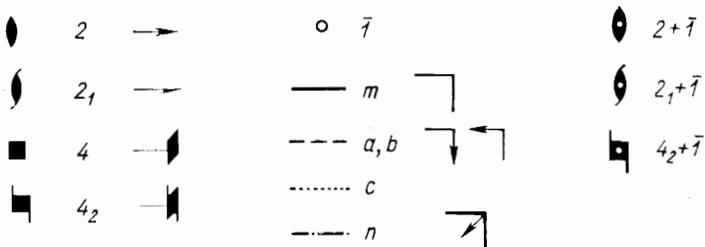


Рис. 1. Геометрические образы элементов пространственных групп: слева от символа показаны вертикальные элементы, справа — горизонтальные (вертикалью считается ось z)

Своебразно выглядит выбор ячейки у гексагональных кристаллов: симметрии $6/mmm$ отвечает не параллелепипед, а шестигранная призма утроенного объема (см. табл. 3).

Наконец, **элементарной ячейкой** называют часть кристалла в габаритах ячейки Браве. В нее входят в общем случае атомы разных сортов, не связанные ни трансляциями, ни какими-либо элементами симметрии вообще.

Различать понятия «примитивная ячейка», «ячейка Браве» и «элементарная ячейка» кристалла очень важно в дальнейшем как при использовании теории представлений пространственных групп, так и в задачах дифракции.

Кристаллографическое задание пространственных групп. Вернемся теперь к самим пространственным группам и рассмотрим детальное взаимное расположение их элементов симметрии. Все оси симметрии присутствуют в кристалле в виде бесконечных периодических параллельных семейств с периодом, равным периоду кристалла в этом направлении. При задании некоторой пространственной группы достаточно указать элементы симметрии в пределах одной ячейки Браве кристалла, ибо в любой другой ячейке они будут просто повторены.

Принято изображать элементы симметрии пространственной группы в виде *рисунка* в габаритах ячейки Браве, но не в изометрии, а в проекции на ту или иную грань ячейки. На рис. 1 показаны некоторые принятые в кристаллографии условные геометрические образы элементов симметрии. На рис. 2 для примера приведены изображения трех групп: $D_{2h}^{12} = Pnnm$, $D_{2h}^{17} = Cmcm$ и $D_{4h}^{14} = P4_2/mnm$. Дроби указывают высоту элемента над «дном» ячейки.

Другой принятый в кристаллографии способ задания пространственной группы состоит в написании ее *международного символа*. Он начинается с указания типа центрировки ячейки Браве (P, A, B, C, F или I), а о сингонии группы говорит вторая часть

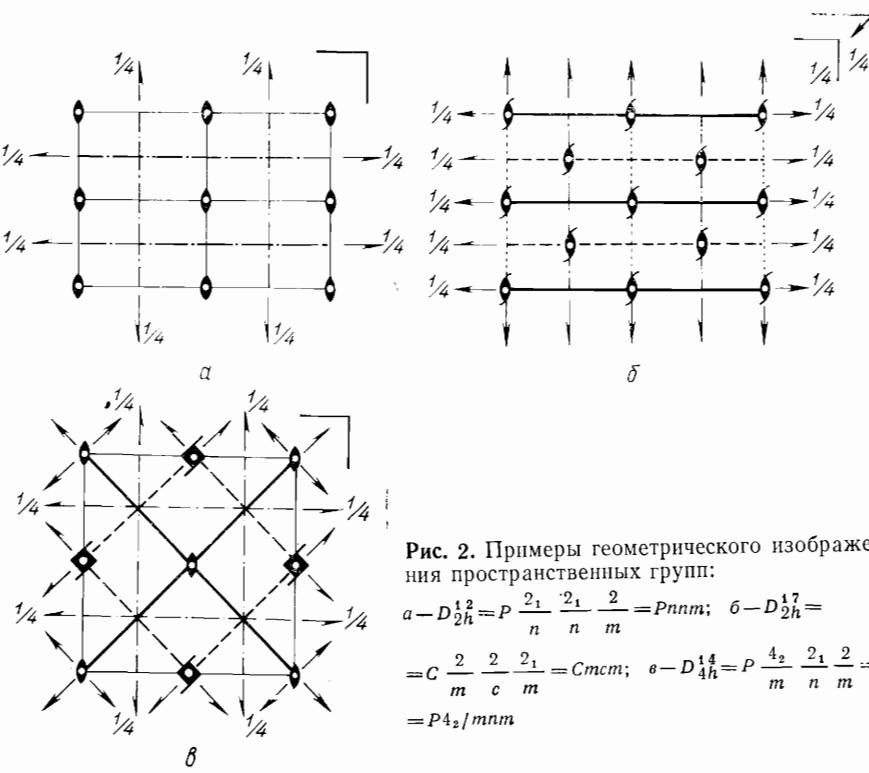


Рис. 2. Примеры геометрического изображения пространственных групп:
 $a - D_{2h}^{12} = P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{n} \frac{2}{m} = Pnnm; b - D_{2h}^{17} = C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{m} = Cmcm; c - D_{4h}^{14} = P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2}{m} = P4_2/mnm$

символа. Она по своему начертанию напоминает символ соответствующей точечной группы, но точно описывает все величины и направления трансляционных компонент, входящих в состав винтовых поворотов и скользящих отражений. Иногда употребляются полные, а иногда сокращенные символы групп (см. рис. 2).

Кристаллографическое задание пространственных групп с помощью их рисунков позволяет ввести очень важное понятие позиций кратных точек. Рассмотрим еще раз изображение группы D_{2h}^{12} на рис. 2. Пусть имеется реальный кристалл, обладающий этой группой, и пусть некоторый атом 1 расположен в пределах изображенной ячейки в точке с произвольными координатами x, y, z (начало координат в верхнем левом углу). Поскольку известно, что кристалл обладает всеми изображенными на рис. 2 элементами симметрии, точно такие же атомы имеются у кристалла во всех тех точках, которые получаются из точки 1 действием всех элементов симметрии. Это будут точки с координатами: $2(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}), 3(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z), 4(1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z), 5(x, y, z), 6(x, y,$

$\bar{z}), 7(1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z), 8(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z)$ и плюс бесконечное число точек, получающихся из этих восьми с помощью периодов кристалла, т. е. всех целых трансляций группы. Ограничивааясь рассмотрением одной лишь ячейки кристалла, получаем систему восьми симметрически связанных между собой точек. Назовем эту совокупность точек *позицией*, причем позицией общего типа, поскольку исходную точку 1 брали в произвольном (общем) положении. Число точек, возникающих из одной, называется кратностью позиции (в данном случае 8). Наконец, обозначим условно эту позицию h и будем говорить, что рассматриваемые атомы занимают в группе D_{2h}^{12} позицию 8 (h). Если исходная точка лежит где-то в плоскости xy с высотой $z = 0$, то плоскость m_z не может ее размножить, и вместо восьми точек получим лишь четыре: $(x, y, 0), (\bar{x}, \bar{y}, 0), (1/2 + x, 1/2 - y, 1/2), (1/2 - x, 1/2 + y, 1/2)$. Эту позицию кратности 4 обозначим 4 (g). Это позиция уже частного типа. Легко видеть, что у данной группы D_{2h}^{12} есть еще несколько частных четырех- и двухкратных позиций 4 (f), 4 (e), 2 (d), 2 (c), 2 (b) и 2 (a). Других типов позиций у группы D_{2h}^{12} нет.

Кристаллическую структуру любой сложности можно описать, указав символ ее пространственной группы и позиции, занятые атомами. Например, кристалл CrCl_2 обладает следующей кристаллической структурой: D_{2h}^{12} ; Cr — 2 (a), Cl — 4 (g). Разумеется, речь идет лишь о типе кристаллической структуры, а если требуется дать ее количественное описание, то надо указать еще численные значения текущих параметров x, y, z в записи позиций вдоль ребер ячейки, а также длины ребер.

Упоминавшийся выше справочник IT [128] содержит полное кристаллографическое описание всех 230 пространственных групп. Для каждой группы там даны: полный и сокращенный символы, изображение и список позиций кратных точек с их условными обозначениями.

Задание пространственных групп по Вигнеру—Зейтцу. В работе с неприводимыми представлениями пространственных групп удобен другой способ задания групп, который будет использоваться нами далее. Это задание пространственных групп по Вигнеру—Зейтцу.

Как видно из рисунков пространственных групп в общем случае не все элементы симметрии проходят через начало координат: они могут быть сдвинуты на некоторую величину τ' . Кроме того, элемент может содержать трансляционную компоненту τ'' . В этом и заключается отличие пространственных групп от соответствующих точечных. При задании пространственной группы по Вигнеру—Зейтцу все поворотные элементы считаются помещенными в начало координат, т. е. указывается отдельно чисто поворотная часть h , а наличие трансляционных компонент τ' и τ'' учитывается

приписыванием к поворотному элементу h некоторой единой добавочной трансляции τ_h , которая называется *сопровождающей трансляцией*; τ_h в общем случае довольно сложно выражается через τ' и τ'' . В обозначениях Вигнера—Зейтца элемент пространственной группы записывают $\{h | \tau_h\}$.

Умножение элементов в этих обозначениях производится по формуле

$$\{\alpha | \tau_\alpha\} \{\beta | \tau_\beta\} = \{\alpha\beta | \alpha\tau_\beta + \tau_\alpha\}, \quad (1.3)$$

а элемент, обратный данному элементу $\{h | \tau_h\}$, имеет вид

$$\{h | \tau_h\}^{-1} = \{h^{-1} | -h^{-1}\tau_h\}. \quad (1.4)$$

Поворотные части h элементов $\{h | \tau_h\}$ сами по себе составляют точечную группу кристалла G^0 и перемножаются отдельно. Это элементы либо из набора h_1, \dots, h_{48} кубической точечной группы $O_h = m3m$, либо из набора H_1, \dots, H_{24} гексагональной точечной группы $D_{6h} = 6/mmm$.

Естественно, наборы сопровождающих трансляций τ_h для данной пространственной группы могут быть записаны по-разному в зависимости от выбора общего начала координат. Например, изображенная на рис. 2 группа $D_{2h}^{1/2}$ может быть записана в обозначениях Вигнера—Зейтца в виде либо

$$\begin{aligned} &\{1 | 000\}, \{2_x | 1/2 1/2 1/2\}, \{2_y | 1/2 1/2 1/2\}, \{2_z | 000\}, \\ &\{\bar{1} | 000\}, \{m_x | 1/2 1/2 1/2\}, \{m_y | 1/2 1/2 1/2\}, \{m_z | 000\}; \dots, \end{aligned} \quad (1.5)$$

либо

$$\begin{aligned} &\{1 | 000\}, \{2_x | 1/2 1/2 0\}, \{2_y | 1/2 1/2 0\}, \{2_z | 000\}, \\ &\{\bar{1} | 00 1/2\}, \{m_x | 1/2 1/2 1/2\}, \{m_y | 1/2 1/2 1/2\}, \{m_z | 00 1/2\}; \dots, \end{aligned} \quad (1.6)$$

либо иначе. Сопровождающие трансляции τ_h записаны здесь в долях ребер ячейки Браве. Многоточие означает, что далее идут элементы, отличающиеся от выписанных на целые сопровождающие трансляции τ_h , образующие периоды кристалла. Общая структура любой пространственной группы в этих обозначениях имеет вид

$$\{h_1 | \tau_1\}, \dots, \{h_p | \tau_p\}; \{h_1 | \tau_1 + \tau_1\}, \dots, \{h_p | \tau_p + \tau_1\}; \dots$$

В начальном блоке элементов (до точки с запятой) все сопровождающие трансляции τ_h короче периодов кристалла, т. е. записываются в виде дробей. Назовем этот блок группы *нулевым блоком*. В следующем блоке (назовем его первым) поворотные элементы перечисляются в том же порядке, а сопровождающие трансляции отличаются прибавлением целой трансляции (периода кристалла) τ_1 и т. д. Если задан тип решетки, а следовательно ее ячейка Браве, то достаточно выписывать в явном виде лишь элементы нулевого блока группы, как это сделано выше при записи группы $D_{2h}^{1/2}$.

Для унификации и простоты записи поворотные части элементов удобно записывать в обозначениях Ковалева h_i и H_i .

Именно в таком виде все 230 пространственных групп описаны в справочнике О. В. Ковалева [31]. Разумеется, при этом записи группы соответствует выбор вполне определенного начала координат; в частности, из выписанных выше двух установок группы $D_{2h}^{1/2}$ именно вторая соответствует справочнику [31]. С таким вполне определенным выбором системы координат связан далее и явный вид матриц неприводимых представлений групп [31]. Поскольку получение этих матриц представляет собой сложный и громоздкий процесс, то при практической работе естественно приходится записывать пространственную группу именно в установке Ковалева. Обозначим символически систему координат Ковалева через W_K .

К сожалению, этот выбор начала координат [31] часто не совпадает с выбором начала, принятым при кристаллографическом описании пространственных групп в ИТ. Рисунки групп выполнены в ИТ не в системе W_K , а в системе W_{IT} , которая отличается от W_K общим сдвигом на неизвестные отрезки по x , y , z , т. е. по ребрам ячейки Браве. Самым существенным следствием этого факта является то, что в ИТ координаты позиций кратных точек выписаны не в системе координат W_K , а следовательно, неудобную запись будут иметь и координаты атомов того кристалла, который мы собираемся изучать и при изучении которого будем использовать ковалевские матрицы неприводимых представлений группы. Поэтому при конкретной работе приходится часто делать пересчет координат атомов из системы W_{IT} в систему W_K . Укажем здесь простой способ такого пересчета.

Если некоторая ось симметрии проходит через начало координат системы W_K и ось эта не винтовая, то при записи такого элемента в обозначениях Вигнера—Зейтца $\tau_h = 0$. Справедливо и обратное: элементы с $\tau_h = 0$ проходят через начало координат системы W . Чтобы отыскать на рисунке группы начало координат системы W_K , надо посмотреть сначала в справочнике Ковалева, у каких именно элементов отсутствуют сопровождающие трансляции. На этих элементах (на их пересечении) и расположено на рисунке искомое начало координат системы W_K . Затем все кристаллографические координаты атомов надо переписать в системе W_K .

Рассмотрим пример. Приведенная выше запись (1.6) группы $D_{2h}^{1/2}$ в установке Ковалева указывает, что $\tau_h = 0$ для единственного элемента $\{2_z | 000\}$. Следовательно, на рисунке этой группы (см. рис. 2), взятом из ИТ, начало координат системы W_K находится на оси 2_z , т. е. тоже в верхнем левом углу рисунка, как и начало координат системы W_{IT} . Но системы эти не совпадают. Начало системы W_{IT} находится в центре инверсии (ибо у центра инверсии на рисунке высота не обозначена, т. е. он лежит на нуле-

вой высоте). У Ковалева же этот элемент имеет запись не $\{\bar{1} | 000\}$, а $\{\bar{1} | 001/2\}$. Значит, системы W_{1t} и W_K смешены по оси z . Легко убедиться, что начало системы W_K находится на рисунке над точкой инверсии на высоте $1/4$. Отсюда следует окончательный вывод: для пересчета координат атомов из кристаллографической системы координат W_{1t} в систему W_K надо прибавить к ним общий постоянный сдвиг $0, 0 - 1/4$. Точно так же, анализируя запись группы D_{4h}^1 по Вигнеру—Зейтцу [31], можно убедиться, что начало системы W_K на рисунке группы (см. рис. 2, б) находится в точке $0 \ 1/2 \ 1/4$ и т. д.

В ИТ начало кристаллографической системы координат W_{1t} почти всегда находится в левом верхнем углу рисунка на высоте 0 (если не оговорено иное), а оси координат направлены вправо (y) и вниз (x).

Для некоторых пространственных групп различие в системах координат W_{1t} и W_K не сводится просто к сдвигу. Например, ось x системы W_K может идти вдоль оси z системы W_{1t} и т. д. В этих редких случаях (например, в группах ромбической сингонии) пересчет координат выглядит сложнее, но по геометрическому смыслу элементов $\{h | \tau_h\}$ и их изображению на рисунках этот пересчет всегда можно выполнить. Указанные соображения существенны при практической работе с таблицами Ковалева неприводимых представлений пространственных групп. Следующий раздел книги посвящен краткому изложению теории этих неприводимых представлений.

2. Неприводимые представления пространственных групп

Основы теории представлений групп. Наиболее существенные приложения теории групп в конкретных физических задачах, в частности тех, которые рассматриваются в данной книге, связаны с теорией представлений. *Представлением группы G* называют систему матриц $D(g)$, сопоставленных каждому элементу g , для которой выполняются те же правила умножения, что и для самих элементов группы (основное свойство представлений):

$$g_1 g_2 = g_3 \rightarrow D(g_1) D(g_2) = D(g_3). \quad (2.1)$$

Если все эти матрицы $D(g)$ одновременно подвергнуть некоторому *унитарному преобразованию* U , то полученная новая система матриц

$$UD(g) U^{-1} = \tilde{D}(g) \quad (2.2)$$

тоже осуществляет представление этой группы G . Оба эти представления $D(g)$ и $\tilde{D}(g)$ называют *эквивалентными*: $\tilde{D}(g) \sim D(g)$. Неэквивалентны такие представления, которые не могут быть получены друг из друга никаким унитарным преобразованием. Размерность матриц $D(g)$ называют размерностью представления.

Любая группа имеет множество представлений. Важнейшими из них являются неприводимые. Поясним кратко это понятие. Пусть задана некоторая система неодномерных матриц $D(g)$, осуществляющая представление группы. Может оказаться такое унитарное преобразование U , после которого каждая матрица представления $\tilde{D}(g)$ имеет одинаковый блочно-диагональный вид. Тогда при перемножении матриц $\tilde{D}(g)$ разных элементов такие блоки перемножаются независимо. Следовательно, совокупность соответственных блоков будет также осуществлять представление той же группы. В этом случае говорят, что исходное представление $D(g)$ *приводимо*. Если не существует никакого унитарного преобразования U , разбивающего матрицы данного представления на диагонально расположенные блоки, то такое представление называют *неприводимым*. Число неприводимых представлений группы и их размерность полностью определяются структурой группы. Остановимся кратко на важнейших свойствах неприводимых представлений.

1. Если $D_{\lambda\mu}^v$ и $D_{\lambda'\mu'}^{v'}$ — матрицы различных (неэквивалентных) неприводимых представлений с номерами v и v' , то имеет место соотношение ортогональности:

$$\sum_{g \in G} D_{\lambda\mu}^v(g) D_{\lambda'\mu'}^{v'}(g) = \frac{n(G)}{l_v} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{vv'}, \quad (2.3)$$

где $n(G)$ — число элементов в группе G , а l_v — размерность v -го представления.

2. Шпур матрицы $D_{\lambda\mu}^v(g)$ называют *характером* $\chi^v(g)$ элемента g в представлении D^v . Поскольку он инвариантен относительно унитарных преобразований (2.2), то совокупность характеров всех элементов группы однозначно характеризует данное неприводимое представление и называется *характером* представления D^v . Характеры эквивалентных представлений совпадают. Из соотношения (2.3) следует соотношение ортогональности для характеров неэквивалентных представлений:

$$\sum_{g \in G} \chi^v(g) \chi^{*v'}(g) = n(G) \delta_{vv'}. \quad (2.4)$$

3. Любое представление D группы может быть разложено на неприводимые представления D^v в том смысле, что его матрицы надлежащим унитарным преобразованием U могут быть приведены к одинаковому блочно-диагональному виду, в котором наборы

соответственных блоков состоят из матриц неприводимых представлений D^v . Символически это записывается в виде прямой суммы:

$$D = \sum_v n_v D^v, \quad (2.5)$$

где n_v показывает, сколько раз v -е неприводимое представление содержится в данном приводимом. Величина n_v (кратность вхождения v -го неприводимого представления) определяется характеристиками $\chi(g)$ приводимого и $\chi^v(g)$ неприводимого представлений:

$$n_v = \frac{1}{n(G)} \sum_{g \in G} \chi(g) \chi^{*v}(g). \quad (2.6)$$

4. Если существует такое унитарное преобразование (2.2), которое делает все матрицы неприводимого представления D^v вещественными, то представление D^v называется вещественным. Вещественным будет, конечно, и его характер. Однако если характер некоторого представления вещественный, то это еще не значит, что оно вещественно. Представления же с невещественным характером безусловно не являются вещественными представлениями. Распознавание вещественного представления достигается с помощью критерия вещественности

$$\frac{1}{n(G)} \sum_{g \in G} \chi^v(g^2) = 1. \quad (2.7)$$

Важнейшим понятием теории представлений групп является понятие о *базисных функциях представлений*. Сами элементы групп симметрии кристаллов действуют на точки \mathbf{r} трехмерного координатного пространства. При решении физических задач мы имеем дело с некоторыми физическими переменными φ_λ ($\lambda = 1, \dots, p$), выбор которых связан со спецификой данной конкретной задачи. Ими могут быть, например, волновые функции электрона в кристалле, атомные смещения, компоненты атомных спинов, компоненты намагниченностей подрешеток и т. д. — словом, различные функции координат. Действие элемента симметрии g на ту или иную функцию координат определяется равенством

$$T(g) \varphi(\mathbf{r}) = \varphi(g^{-1} \mathbf{r}) \equiv \varphi'(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

где $T(g)$ обозначен соответствующий элементу g оператор, действующий уже не в координатном пространстве, а в пространстве функций $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$. Вообразим себе это пространство W с размерностью p и введем в нем систему координат, по осям которой направлены «единичные орты» $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$. Тем самым любой функции $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$ ($\lambda = 1, \dots, p$) и любой их линейной комбинации ставятся в соответствие векторы в пространстве W . Действие оператора $T(g)$ на

некоторую одну функцию $\varphi(\mathbf{r})$ дает по определению (2.8) некоторую другую функцию $\varphi'(\mathbf{r})$, которая, как вектор пространства W , может опять-таки быть разложена по ортам:

$$T(g) \varphi_\lambda(\mathbf{r}) = \varphi'(\mathbf{r}) = \sum_\mu D_{\mu\lambda}(g) \varphi_\mu(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Равенство (2.9) однозначно ставит в соответствие элементам g группы G матрицы $D_{\mu\lambda}(g)$, если задана система функций $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$, т. е. физические переменные задачи. Говорят также, что матрицы $D_{\mu\lambda}(g)$ осуществляют представление группы G в пространстве W . Другими словами, функции $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$ под действием операций симметрии преобразуются друг через друга, а конкретный способ их преобразования задается коэффициентами $D_{\mu\lambda}(g)$.

Если в пространстве W вместо ортов $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$ выбрать другие орты $\psi_\lambda(\mathbf{r})$ в том же количестве, т. е. перейти от одной системы координат к другой, повернутой относительно первой,

$$\psi_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_\mu U_{\mu\lambda} \varphi_\mu(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

или, как говорят, совершив унитарное преобразование U от ортов φ_λ к ортам ψ_λ , то может оказаться, что система функций ψ_λ в количестве p штук распадается на подсистемы, не пересекающиеся друг с другом при преобразованиях симметрии $T(g)$. Будем считать, что совершено такое преобразование U , что при этом осуществлено максимально возможное распадение системы p функций ψ_λ на отдельные независимые подсистемы. Тогда ясно, что матрицы $D_{\mu\lambda}(g)$ в разложении (2.9) имеют блочно-диагональный вид.

Таким образом, процессу приведения исходного приводимого представления D соответствует переход от первоначальных переменных φ_λ к некоторым их симметризованным линейным комбинациям (2.10), которые называются *базисными функциями неприводимых представлений* группы G в базисном пространстве W .

Для базисных функций ψ_λ неприводимых представлений вместо разложения (2.9) имеем

$$T(g) \psi_\lambda = \sum_{\mu=1}^{l_v} D_{\mu\lambda}^v(g) \psi_\mu. \quad (2.11)$$

В соответствии с таким определением действия оператора на функцию следует уточнить и формулу (2.10). Именно строка функций $(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_p)$ получается из строки $(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_p)$ с помощью матрицы U по правилу

$$(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_p) = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_p) \begin{pmatrix} U_{11} & \dots & U_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{p1} & \dots & U_{pp} \end{pmatrix} \quad (2.11a)$$

Как будет видно далее (см. гл. 2 и 3), базисные функции играют очень большую роль в исследовании магнитных структур кристаллов. Для решения некоторых задач нейтронографии магнетиков необходимо уметь строить эти базисные функции в различных конкретных случаях. Получаемый в теории представлений общий рецепт построения базисных функций ψ данного неприводимого представления D^v группы G из первоначально заданных физических переменных φ состоит в действии на некоторую стартовую функцию φ так называемого проекционного оператора P , конкретный вид которого явно зависит от матриц рассматриваемого представления D^v :

$$\Psi_\lambda = P\varphi = \frac{1}{n(G)} \sum_{g \in G} D_{\lambda, \mu}^{*v}(g) T(g) \varphi \quad (2.12)$$

($\lambda = 1, \dots, l_v$), где l_v — размерность неприводимого представления D^v .

Неприводимые представления группы трансляций. Любая пространственная группа G содержит в себе подгруппу \mathcal{T} чистых трансляций. Прежде чем обсуждать неприводимые представления пространственных групп, рассмотрим неприводимые представления группы трансляций \mathcal{T} . Все трансляции коммутируют друг с другом, а поэтому группа \mathcal{T} является коммутативной (абелевой), и, следовательно, согласно теоремам теории групп, все ее неприводимые представления одномерны. Чтобы их найти, учтем два свойства элементов $T(\mathbf{t})$ группы трансляций. Очевидно, элемент $T(\mathbf{t})$, соответствующий произвольной трансляции $\mathbf{t} = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3$, можно представить в мультипликативном виде:

$$T(\mathbf{t}) = [T(\mathbf{t}_1)]^{n_1} [T(\mathbf{t}_2)]^{n_2} [T(\mathbf{t}_3)]^{n_3}. \quad (2.13)$$

Далее, принимая обычные циклические условия Борна—Кармана для трехмерного конечного кристалла, можно написать соответствующие равенства для элементов трансляционной группы

$$[T(\mathbf{t}_i)]^{N_i+1} = T(\mathbf{t}_i) \quad (i = 1, 2, 3), \quad (2.14)$$

где N_i — число примитивных ячеек кристалла в i -м направлении. Этим двум свойствам (2.13) и (2.14) удовлетворяют следующие одномерные представления:

$$T(\mathbf{t}) = T(n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3) \rightarrow$$

$$\rightarrow \exp \left[-2\pi i \left(\frac{p_1 n_1}{N_1} + \frac{p_2 n_2}{N_2} + \frac{p_3 n_3}{N_3} \right) \right], \quad (2.15)$$

где p_1, p_2, p_3 — набор любых целых чисел, включая нуль: $0 \leq p_i \leq N_i - 1$. Этот набор чисел нумерует разные неприводимые представления. Всего имеется $N_1 N_2 N_3 = N$ представлений, где N — число примитивных ячеек кристалла.

Существует, однако, более удобный способ нумерации этих представлений с привлечением понятия обратной решетки. Введем три некомпланарных вектора $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, называемых *основными векторами обратной решетки*. Определим их с помощью соотношения

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{t}_h = 2\pi \delta_{ih} \quad (2.16)$$

и построим на них всю обратную решетку. Произвольный вектор обратной решетки запишется в виде

$$\mathbf{b} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3. \quad (2.17)$$

Тогда выражение (2.15) можно записать в удобной векторной форме:

$$T(\mathbf{t}) \rightarrow \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t}), \quad (2.18)$$

где

$$\mathbf{k} = \frac{p_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{p_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{p_3}{N_3} \mathbf{b}_3. \quad (2.19)$$

Связь (2.18) показывает, что любому элементу $T(\mathbf{t})$ группы трансляций можно поставить в соответствие одномерную матрицу, т. е. число $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t})$. Придавая вектору \mathbf{k} различные значения, см. (2.19), имеем различные неприводимые представления группы \mathcal{T} . Таким образом, вектор \mathbf{k} является номером неприводимого представления. Очевидно, если добавить к вектору \mathbf{k} любой целый вектор обратной решетки, то величина $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t})$ не изменится. Следовательно, вектор \mathbf{k} задан с точностью до вектора обратной решетки, т. е. в выборе вектора \mathbf{k} существует некоторый произвол, которым удобно распорядиться следующим образом. Выберем в качестве области, содержащей все неэквивалентные векторы \mathbf{k} , выпуклый многогранник с центром в узле обратной решетки, известный в физике твердого тела под названием первой зоны Бриллюэна. Зона содержит $N = N_1 N_2 N_3$ неэквивалентных векторов \mathbf{k} , так что ее точки служат номерами неприводимых представлений (2.18) группы трансляций. Таким образом, все неприводимые представления группы \mathcal{T} построены. Основные векторы обратной решетки $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ выражаются через кратчайшие трансляции $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ прямой решетки:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3]}{V_0}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{[\mathbf{t}_3 \times \mathbf{t}_1]}{V_0}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{[\mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2]}{V_0}, \quad (2.20)$$

где $V_0 = [\mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2] \cdot \mathbf{t}_3$ — объем примитивной ячейки кристалла.

Наконец, рассмотрим базисные функции неприводимых представлений группы трансляций. Общее соотношение (2.11) для одномерных ($l_v = 1$) представлений $D^\kappa(\mathbf{t}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t})$ приобретает вид

$$T(\mathbf{t}) \Psi^\kappa(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t}) \Psi^\kappa(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

Наиболее общими функциями $\psi^k(\mathbf{r})$, удовлетворяющими этому уравнению, являются блоховские функции

$$\psi^k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

где $u_k(\mathbf{r})$ — периодическая функция с периодами прямой решетки.

Звезда вектора k . Группа волнового вектора. Дальнейшая задача состоит в построении неприводимых представлений всей пространственной группы G и их базисных функций. Удобно начать обсуждение этого вопроса именно с базисных функций. Из соотношения (2.21) видно, что под действием операторов $T(t)$ чистых трансляций функция $\psi^k(\mathbf{r})$ переходит в себя с точностью до числового фазового множителя $\exp(-ikt)$. Под действием же операторов $T(g)$ других элементов пространственной группы она преобразуется в некоторую другую функцию $\psi'(\mathbf{r})$. Поскольку наиболее общим видом элемента g является $\{h | \tau_h + t_n\}$, то можно написать

$$\{h | \tau_h + t_n\} \psi^k(\mathbf{r}) = \psi'(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Чтобы узнать, какой будет эта новая функция $\psi'(\mathbf{r})$, подействуем на нее оператором чистой трансляции:

$$\begin{aligned} T(t)\psi'(\mathbf{r}) &= \{1 | t\} \psi'(\mathbf{r}) = \{1 | t\} \{h | \tau_h + t_n\} \psi^k(\mathbf{r}) = \\ &= \{h | \tau_h + t_n\} \{1 | h^{-1}t\} \psi^k(\mathbf{r}) = \{h | \tau_h + t_n\} \exp(-i\mathbf{k}h^{-1}t) \psi^k(\mathbf{r}) = \\ &= \exp(-i\mathbf{k}h^{-1}t) \{h | \tau_h + t_n\} \psi^k(\mathbf{r}) = \exp(-ih\mathbf{k}t) \psi'(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Здесь учтено, что скалярное произведение векторов \mathbf{k} и $h^{-1}\mathbf{t}$ (h — поворот) не изменится, если применить \mathbf{k} обоим перемножаемым векторам одну и ту же операцию поворота h . Из соотношения (2.2) следует, что функция $\psi'(\mathbf{r})$ обладает теми же свойствами, что и блоховская функция: под действием оператора трансляции она переходит в себя с точностью до числового фазового множителя. Поскольку в этом множителе стоит волновой вектор $h\mathbf{k}$, то блоховской функции $\psi'(\mathbf{r})$ должен быть приписан индекс (номер) $h\mathbf{k}$. Тогда (2.23) примет вид

$$\{h | \tau_h + t_n\} \psi^k(\mathbf{r}) = \psi^{h\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

Таким образом, для пространственной группы G базисными функциями тоже служат блоховские функции. Однако неприводимые представления группы G в общем случае не будут одномерными: одному данному представлению соответствует не одна функция, а набор преобразующихся друг через друга функций. Формула (2.25) показывает, что сцепленными в таком наборе оказываются все те блоховские функции, волновые векторы которых получаются из одного первого вектора применением поворотных операций группы: $\mathbf{k}, h\mathbf{k}, h'\mathbf{k}, \dots$ Действие поворотного элемента h на вектор обратного пространства \mathbf{k} здесь считается точно таким же, как и на вектор

прямого пространства \mathbf{r} . Поскольку все векторы \mathbf{k} откладываются от центра зоны Бриллюэна, то любые трансляции вообще не меняют вектора \mathbf{k} .

Проведенное рассмотрение приводит к очень важному понятию звезды волнового вектора \mathbf{k} . Совокупность всех неэквивалентных векторов, получающихся из одного действием всех поворотных элементов группы G , называется звездой волнового вектора, а входящие в эту совокупность отдельные векторы — лучами звезды. Будем обозначать лучи звезды \mathbf{k}_L , всю звезду — $\{\mathbf{k}\}$, число лучей звезды — l_k . Очевидно, число лучей звезды l_k не может превышать числа элементов $n(G^0)$ точечной группы кристалла $G^0 = h_1, h_2, \dots$ и зависит от того, в каком по симметрии положении находится первый вектор \mathbf{k}_1 (который ниже чаще всего будем обозначать просто \mathbf{k}).

Если вектор \mathbf{k} лежит в некотором симметричном положении, то часть элементов группы G оставляет его неизменным (или меняет его на эквивалентный). Число лучей соответствующей звезды будет меньше, чем $n(G^0)$. Совокупность элементов g из группы G , оставляющих вектор \mathbf{k} неизменным, называется группой волнового вектора (другое название ее — малая группа) и обозначается $G_{\mathbf{k}}$. Очевидно, $G_{\mathbf{k}}$ — подгруппа группы G и в $G_{\mathbf{k}}$ входят обязательно все чистые трансляции группы G , так что $G_{\mathbf{k}}$ — это тоже некоторая пространственная группа, в общем случае обединенная по сравнению с G поворотными элементами. Полезно написать разложение группы G по ее подгруппе $G_{\mathbf{k}}$ в смежные классы:

$$G = G_{\mathbf{k}} + g_2 G_{\mathbf{k}} + \dots = \sum_{L=1}^{l_k} g_L G_{\mathbf{k}}, \quad (2.26)$$

где g_L — элементы-представители разложения. Элементы первого смежного класса $G_{\mathbf{k}}$ не меняют вектора \mathbf{k} , представитель g_2 , а вместе с ним и любой элемент второго смежного класса, очевидно, переводят вектор \mathbf{k} в новый, неэквивалентный вектор \mathbf{k}_2 (второй луч звезды) и т. д. Число лучей звезды l_k равно числу смежных классов, а для получения всех лучей из первого достаточно подействовать на первый луч \mathbf{k} элементами-представителями:

$$\mathbf{k}_L = g_L \mathbf{k}. \quad (2.27)$$

Так как на вектор \mathbf{k} действует лишь поворотная часть h элементов пространственной группы, то, вводя понятие точечной группы $G_{\mathbf{k}}^0$, можно написать вместо (2.26) и (2.27)

$$G^0 = \sum_{L=1}^{l_k} h_L G_{\mathbf{k}}^0, \quad (2.28)$$

$$\mathbf{k}_L = h_L \mathbf{k}, \quad (2.29)$$

где h_L — поворотная часть элемента $g_L = \{h_L | \tau_L\}$.

Итак, звезда $\{\kappa\}$ задается полностью своим первым лучом или, что то же самое, точкой зоны Бриллюэна, в которой он оканчивается. Различают точки общего и частного типов — так называемые симметричные точки зоны. Имеет смысл различать лишь качественно разные звезды, различающиеся собственной симметрией. Поэтому у каждой группы G существует небольшое число таких качественно различных звезд. Звезды $\{\kappa\}$ для всех пространственных групп описаны в справочниках. В рассматриваемых примерах будем пользоваться условной нумерацией звезд, принятой в книге Ковалева [31] (например, звезда $\{\kappa_7\}$ пространственной группы D_{4h}^9 и т. п.). В таблицах [153] изображены зоны Бриллюэна всех решеток, и на них буквами $\Gamma, X, M, \Sigma, \Lambda$ и т. п. (обозначения Баукарта—Вигнера—Смолуховского, являющиеся фактически другими обозначениями звезд) отмечены все качественно разные точки зон, а также записаны их координаты, что соответствует записи векторов κ_i каждой звезды через основные векторы обратной решетки b_1, b_2, b_3 . При вычислениях, однако, иногда надо иметь явный вид не только луча κ_1 , но и всех остальных лучей звезды. В работе [44] имеется таблица многолучевых звезд со всеми лучами, но в нее включены лишь симметричные звезды. В общем случае остальные лучи следует получать из первого с помощью формулы (2.29).

Особую роль играют звезды специального типа (симметричные точки зоны), которые часто называют также *лифшицевскими* [38]. Их признаком является то, что при записи их лучей через b_1, b_2, b_3 все коэффициенты численно фиксированы и для подавляющего большинства таких звезд равны 0, $1/2$ или $-1/2$ (в нескольких лифшицевских звездах встречаются еще $1/4$ и $1/3$). В частности, к ним относится и тривиальная однолучевая звезда с $\kappa = 0$ (центр зоны Бриллюэна). Очевидно, для такой звезды $G_\kappa = G$. Другой пример лифшицевской звезды — трехлучевая звезда $\{\kappa_{10}\}$ для группы O_h^7 :

$$\kappa_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2), \quad \kappa_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3), \quad \kappa_3 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3).$$

Соответствующие симметричные точки зоны всегда лежат на ее поверхности (центры граней многогранника, его вершины и т. д.) или в центре зоны.

В случае нелифшицевских звезд типа $\kappa_1 = \mu_1 b_1 + \mu_2 b_2 + \mu_3 b_3$ или типа $\kappa_1 = \mu_1 b_1 + \frac{1}{2} b_3$ значения коэффициентов μ_i при векторах b_i не стимулированы никакими симметрийными причинами. Все звезды, имеющие одинаковую запись лучей и одинаковую симметрию, но отличающиеся численными значениями коэффициентов μ_i , будем считать за одну и ту же звезду. Таким образом, этим векторам в зоне Бриллюэна соответствуют не точки, а линии или пло-

скости, в звезде наиболее общего типа — любая произвольная точка объема зоны.

Среди лифшицевских звезд много однолучевых, есть также 2, 3, 4 и 6-лучевые. Число лучей у нелифшицевских звезд может быть и большим, достигая 48 у звезды наиболее общего типа для кубических групп класса O_h .

Описание многих конкретных звезд содержится в рассматриваемых в настоящей книге различных примерах магнетиков. В разд. 18 дана таблица всех лифшицевских звезд со всеми лучами.

Неприводимые представления пространственных групп. Из формулы (2.25) следует, что при действии элементов пространственной группы G на блоховскую функцию $\Psi^\kappa(\mathbf{r})$ получаются другие блоховские функции с векторами κ_L , принадлежащими той же звезде, что и κ . Следовательно, представления пространственных групп характеризуются всей звездой $\{\kappa\}$. Будем обозначать их поэтому $D^{(\kappa)v}$, где v — номер представления. Введем в рассмотрение неприводимые представления группы волнового вектора G_κ на том же базисе блоховских функций. Очевидно, они характеризуются одним лучом κ рассматриваемой звезды. Будем обозначать их $d^{\kappa v}$, а их размерности l_v . Рассмотрим одно такое представление с номером v . Для него существуют l_v базисных функций $\psi_{\lambda}^{\kappa v}(\mathbf{r}) = u_{\kappa \lambda}^v(\mathbf{r}) \times \exp(i\kappa \mathbf{r})$ ($\lambda = 1, \dots, l_v$), имеющих один и тот же волновой вектор κ и различающихся множителями $u_{\kappa \lambda}^v(\mathbf{r})$. Под действием тех элементов пространственной группы G , которые входят в группу G_κ , эти базисные функции преобразуются друг в друга с неизменным вектором κ . При действии элементов, не входящих в G_κ , они преобразуются в другие блоховские функции с волновыми векторами κ_L той же звезды $\{\kappa\}$. Итак, базис неприводимого представления $d^{\kappa v}$ группы G_κ составляет совокупность l_v штук функций $\psi_1^{\kappa v}, \psi_2^{\kappa v}, \dots, \psi_{l_v}^{\kappa v}$, а совокупность всех таких базисов со всеми лучами звезды $\psi_1^{\kappa_1 v}, \dots, \psi_{l_v}^{\kappa_1 v}; \psi_1^{\kappa_2 v}, \dots, \psi_{l_v}^{\kappa_2 v}; \dots$ образует базис неприводимого представления $D^{(\kappa)v}$ пространственной группы G .

Каждое неприводимое представление $d^{\kappa v}$ малой группы G_κ индуцирует неприводимое представление $D^{(\kappa)v}$ всей пространственной группы G . Существует [19] сравнительно простая формула, выражющая матрицы представления $D^{(\kappa)v}$ через матрицы представления $d^{\kappa v}$:

$$D_{L\lambda, M\mu}^{(\kappa)v}(g) = d_{\lambda\mu}^{\kappa v}(g_L^{-1} g g_M) \begin{cases} 1, & \text{если } g_L^{-1} g g_M \in G_\kappa, \\ 0, & \text{если это не так.} \end{cases} \quad (2.30)$$

Здесь $\lambda, \mu = 1, \dots, l_v$, а буквами L и M обозначены номера представителей g_L разложения (2.26); они же могут служить номерами лучей звезды. Из соотношения (2.30) видно, что размерность представления $D^{(\kappa)v}$ равна $l_v \times l_\kappa$. Матрица $D^{(\kappa)v}$ элемента $g \in G$

имеет блочно-лучевую структуру: она составлена из матриц $d^{\kappa v}$ размерности l_v , а места их расположения в большой матрице $D^{(\kappa)v}$ регламентируются вторым сомножителем в формуле (2.30).

Как будет видно из гл. 2, в физических задачах с использованием неприводимых представлений пространственных групп основные рабочие формулы имеют такой вид, что нигде не требуется построения самих матриц $D^{(\kappa)v}$, а нужны лишь матрицы малых представлений $d^{\kappa v}$ группы G_κ . В то же время в практических вычислениях непосредственно участвуют базисные функции неприводимых представлений $D^{(\kappa)v}$, т. е. функции $\psi_\lambda^{\kappa v}$ первого луча и функции $\psi_\lambda^{\kappa L v}$ остальных лучей звезды $\{\kappa\}$. Соответствующие формулы для них будут получены в гл. 2.

Малые неприводимые представления. В группе G_κ , как и в любой пространственной группе, можно выделить нулевой блок с элементами вида $\{h \mid \tau_h\}$ и остальные блоки. При нахождении матриц малых представлений $d^{\kappa v}(g)$ достаточно указать эти матрицы лишь для элементов нулевого блока. Матрицы же соответствующих элементов n -го блока $\{h \mid \tau_h + t_n\}$ отличаются от матриц элементов нулевого блока на фазовый множитель $\exp(-ikt_n)$. Действительно, так как

$$d^{\kappa v}(\{h \mid \tau_h + t_n\}) = d^{\kappa v}(\{1 \mid t_n\} \{h \mid \tau_h\}) = d^{\kappa v}(\{1 \mid t_n\}) d^{\kappa v}(\{h \mid \tau_h\})$$

и матрицы $d^{\kappa v}(\{1 \mid t_n\})$ чистых трансляций имеют диагональный вид (на главной диагонали матрицы размерности l_v стоят одинаковые экспоненты $\exp(-ikt_n)$), то

$$d^{\kappa v}(\{h \mid \tau_h + t_n\}) = e^{-ikt_n} d^{\kappa v}(\{h \mid \tau_h\}). \quad (2.31)$$

Отсюда следует аналогичное соотношение и для характеров:

$$\chi^{\kappa v}(\{h \mid \tau_h + t_n\}) = e^{-ikt_n} \chi^{\kappa v}(\{h \mid \tau_h\}). \quad (2.32)$$

Таким образом, в непосредственных вычислениях участвуют лишь матрицы малых неприводимых представлений, да и то лишь для нулевого блока группы G_κ . Число элементов в этом нулевом блоке равно порядку точечной группы G_κ^0 .

Совокупность элементов нулевого блока группы G_κ не образует сама по себе группу, так как при их перемножении может получиться элемент, содержащий целую трансляцию, т. е. элемент ненулевого блока. Поэтому матрицы представлений $d^{\kappa v}(g)$ для элементов нулевого блока не сводятся к матрицам неприводимых представлений точечной группы G_κ^0 . Однако они выражаются через матрицы так называемых *проективных* (или нагруженных) представлений $d_{\text{пр}}^v(h)$ точечной группы G_κ^0 .

В справочнике [31] по неприводимым представлениям пространственных групп фактически табулированы лишь эти вспомогатель-

ные представления $d_{\text{пр}}^v(h)$. Делается это для того, чтобы справочник был более компактным. Пересчет от матриц $d_{\text{пр}}^v(h)$ к матрице $d^{\kappa v}(g)$ несложен и выполняется по формуле

$$d^{\kappa v}(g) = d_{\text{пр}}^v(h) \cdot \exp(-ik\tau_h) \quad (g = \{h \mid \tau_h\}). \quad (2.33)$$

Справочник [31] содержит также запись всех элементов пространственных групп в обозначениях Вигнера—Зейтца.

Пример. Найдем неприводимые представления пространственной группы D_{2h}^{12} (группа рассматривалась в качестве примера в разд. 1) со звездой $\{k_{23}\}$. Группа $D_{2h}^{12} = R_{ppm}$ имеет простую ромбическую решетку Γ_0 . Все звезды для нее перечислены на с. 33—34 справочника [31]. Там же указаны поворотные элементы h группы G_κ . Сама пространственная группа D_{2h}^{12} в обозначениях Вигнера—Зейтца описана там на с. 13 (нулевой блок). Сравнение показывает, что в данном случае $G_\kappa = G$, а значит, звезда $\{k_{23}\}$ однолучевая. Ее единственный луч записан через векторы обратной решетки на с. 34:

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3).$$

Представления $D^{(\kappa)v}$ пространственной группы в данном случае совпадают с малыми представлениями $d^{\kappa v}$. На с. 38 указано, что проективные представления $d_{\text{пр}}^v(h)$ для рассматриваемого случая имеют номер T78, а сами они в явном виде даны на с. 75. Их два: $d_{\text{пр}}^1$ и $d_{\text{пр}}^2$. В таблицах Ковалева при этом указываются лишь поворотные части элементов, а соответствующие им сопровождающие трансляции τ_h надо брать из описания групп в обозначениях Вигнера—Зейтца. Для группы D_{2h}^{12} все они были даны в разд. 1 — см. формулу (1.6).

В первых двух строках табл. 4 приведены матрицы элементов нулевого блока для представлений $d_{\text{пр}}^1$ и $d_{\text{пр}}^2$. Искомые неприводимые представления $D^{(\kappa)v} = d^{\kappa v}$ получаются из них по формуле (2.33). Для этого надо предварительно вычислить фазовые факторы $\exp(-ikt_h)$ для всех восьми элементов нулевого блока (см. строку 3 табл. 4). В следующих строках 4 и 5 табл. 4 приведены матрицы самих векторных неприводимых представлений $D^{(\kappa)v} = d^{\kappa v}$. Хотя во всех теоретических разделах неприводимые представления группы G_κ обозначаются $d^{\kappa v}$, но при рассмотрении конкретных примеров будем пользоваться обозначениями τ_v , принятymi в справочнике [31].

Несмотря на то, что матрицы этих двух представлений комплексны, сами представления вещественны. Убедиться в этом можно по критерию вещественности (2.7), который в применении к неприводимым представлениям пространственных групп проверяется в табл. 4.

Таблица 4. Неприводимые представления группы D_{2h}^{12} для однолучевой звезды $\kappa = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$.

Представления	h_1	h_2	h_3	h_4	h_{25}	h_{26}	h_{27}	h_{28}
Проективные	$d_{\text{пр}}^1$	1 0 0 1	$i \ 0$ $0 -i$	0 1 1 0	0 -i $i \ 0$	$i \ 0$ 0 i	1 0 0 -1	$-i \ 0$ $-i \ 0$
	$d_{\text{пр}}^2$	1 0 0 1	$i \ 0$ $0 -i$	0 1 1 0	0 -i $i \ 0$	$-i \ 0$ 0 -i	-1 0 0 1	$0 \ i$ $i \ 0$
$e^{-ik\tau_h}$		1	$-i$	$-i$	1	$-i$	-1	-1
Векторные	τ_1	1 0 0 1	1 0 $0 -1$	0 -i $-i \ 0$	0 -i $i \ 0$	1 0 0 1	-1 0 0 1	$0 \ i$ $i \ 0$
	τ_2	1 0 0 1	1 0 $0 -1$	0 -i $-i \ 0$	0 -i $i \ 0$	-1 0 0 -1	1 0 0 -1	$0 \ i$ $-i \ 0$
Векторные овеществленные	τ_1	1 0 0 1	1 0 $0 -1$	0 1 $-1 \ 0$	0 1 1 0	1 0 0 1	-1 0 0 1	0 1 1 0
	τ_2	1 0 0 1	1 0 $0 -1$	0 1 $-1 \ 0$	0 1 1 0	-1 0 0 -1	1 0 0 -1	0 -1 $-1 \ 0$

водимым представлениям пространственных групп приобретает [39] вид

$$\frac{l_k}{n(G^0)} \sum_{h \in G^0 - k} \chi^{\kappa v}(g^2) = 1, \quad (2.34)$$

где $g \{h | \tau_h\} \in G_\kappa$ и суммирование проводится по тем элементам $h \in G_\kappa^0$, которые переводят вектор κ в вектор, эквивалентный — κ . В данном случае к таким элементам принадлежат все элементы из G_κ^0 . Вещественный вид матриц достигается надлежащим унитарным преобразованием U . В качестве овеществляющей унитарной матрицы здесь можно взять матрицу

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}, \quad U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Вещественные матрицы двух представлений τ_1 и τ_2 приведены в последних двух строках табл. 4.

При рассмотрении других примеров может оказаться, что для овеществления матриц некоторого представления унитарная матрица U (2.35) не подходит и надо подбирать какую-либо другую. Для нахождения U не существует сформулированных правил.

Поскольку чаще всего в практической работе приходится сталкиваться со случаем овеществления именно двумерных матриц, то приведем здесь еще два вида матриц U :

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1+i & 0 \\ 0 & 1-i \end{pmatrix}, \quad U^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1-i & 0 \\ 0 & 1+i \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

$$U = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+i & -1+i \\ 1-i & -1-i \end{pmatrix}, \quad U^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1-i & 1+i \\ -1-i & -1+i \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

которые вместе с (2.35) в большинстве случаев подходят для процедуры овеществления.

Процессу овеществления матриц представления соответствует также и переход от комплексных базисных функций к вещественным. Это соответствие для конкретного случая неприводимых представлений $d^{\kappa v}$ выражается соотношениями

$$\tilde{\psi}^{\kappa v} = U d^{\kappa v} U^{-1}, \quad \tilde{\psi}_\lambda^{\kappa v} = U \psi_\lambda^{\kappa v}. \quad (2.38)$$

Подробная запись последнего соотношения в соответствии с (2.11а) выглядит так:

$$(\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2, \dots, \tilde{\psi}_{l_v}) = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{l_v}) \begin{pmatrix} U_{11} & \dots & U_{1l_v} \\ \dots & \dots & \dots \\ U_{l_v 1} & \dots & U_{l_v l_v} \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Комплексные неприводимые представления. Рассмотренный выше критерий вещественности (2.34) является частью более общего критерия Херринга [39], по которому производится распознавание типа неприводимого представления. Всего этих типов существует три, и общий вид критерия Херринга для пространственных групп имеет запись:

$$\eta = \frac{l_k}{n(G^0)} \sum_{h \in G^0 - k} \chi^{\kappa v}(g^2) = \begin{cases} 1, & \text{если } d^{\kappa v} \text{ вещественно;} \\ 0, & \text{если } d^{\kappa v} \text{ комплексно и} \\ & d^{\kappa v} \neq (d^{\kappa v})^*; \\ -1, & \text{если } d^{\kappa v} \text{ комплексно} \\ & \text{и } d^{\kappa v} \neq (d^{\kappa v})^*. \end{cases} \quad (2.40)$$

Напомним, что суммирование здесь ведется по тем элементам $h \in G_\kappa^0$, которые переводят вектор κ в вектор, эквивалентный — κ . Случай вещественных представлений ($\eta = 1$) был рассмотрен выше. Остановимся теперь подробнее на случае комплексных представлений.

Пусть сначала $\eta = -1$, т. е. $(d^{\kappa v})^* \neq d^{\kappa v}$. В этом случае в таблицах неприводимых представлений Ковалева представление $d^{\kappa v}$ и комплексно-сопряженное ему представление $(d^{\kappa v})^*$ просто совпадают, т. е. имеют один и тот же номер v . Соответственно совпадают и базисы $\psi_\lambda^{\kappa v}$ и $\psi_\lambda^{*(\kappa v)}$ этих представлений, т. е. возможен выбор 2^*

вещественного базиса для рассматриваемого комплексного представления.

Пусть теперь $\eta = 0$, т. е. $(d^{\kappa\nu})^* \sim d^{\kappa\nu}$. В этом случае комплексно-сопряженными друг другу будут уже разные представления, имеющие разные номера. Разными будут и их комплексные базисы $\psi_{\lambda}^{\kappa\nu}$ и $\psi_{\lambda}^{*\kappa\nu}$. Эти два комплексно-сопряженных представления индуцируют по формуле (2.30) два комплексно-сопряженных представления $D^{(\kappa)\nu}$ и $\{D^{(\kappa)\nu}\}^*$ пространственной группы.

Исходя из условий вещественности физических величин, следует объединять базис $\{\psi_{\lambda}^{(\kappa)\nu}\}$ представления $D^{(\kappa)\nu}$ с базисом $\{\psi_{\lambda}^{\kappa\nu}\}^*$ представления $\{D^{(\kappa)\nu}\}^*$, т. е. рассматривать объединение (прямую сумму) этих представлений. Такое приводимое представление $D^{(\kappa)\nu} \oplus \{D^{(\kappa)\nu}\}^*$ называется физически-неприводимым. В практических задачах при построении физически-неприводимых представлений из пар комплексно-сопряженных представлений надо иметь рецепт нахождения номера v_c того неприводимого представления $d^{\kappa\nu}_c$, которое комплексно-сопряжено с данным представлением $d^{\kappa\nu}$, т. е. $d^{\kappa\nu}_c = (d^{\kappa\nu})^*$. Наибольший интерес представляет случай, когда в рассматриваемую звезду $\{\kappa\}$ наряду с данным вектором κ входит также вектор — κ в качестве самостоятельного луча (т. е. $\kappa \neq \kappa + b$). Именно такой случай будет нами использован при рассмотрении физических задач в разд. 15, 16 и 21.

Пусть луч — κ получается из луча κ с помощью элемента g_0 . Подробное рассмотрение показывает тогда, что

$$d_{\mu\lambda}^{\kappa\nu_c}(g) = \{d_{\mu\lambda}^{\kappa\nu}(g_0 gg_0^{-1})\}^* \quad (2.41)$$

и аналогично для характеров

$$\chi^{\kappa\nu_c}(g) = \chi^{*\kappa\nu}(g_0 gg_0^{-1}). \quad (2.42)$$

Эти равенства и дают рецепт нахождения искомого представления $d^{\kappa\nu}_c$, которое комплексно-сопряжено с данным представлением $d^{\kappa\nu}$. Выбирая элемент g_0 , переводящий луч κ в луч — κ , необходимо вычислить правую часть соотношения (2.42) и по полученной системе характеров определить по таблицам [31] искомое представление $d^{\kappa\nu}_c$. В качестве g_0 может быть, в частности, инверсия, но может быть и другой элемент группы. Для кристаллов, содержащих центр инверсии, и для нелифшицевских звезд в качестве g_0 всегда можно взять именно инверсию.

3. Шубниковские группы магнитоупорядоченных кристаллов

Общие понятия. Когда в 50-х годах впервые пошла речь о симметрии магнетиков, то ее стали описывать почти теми же группами симметрии, что и кристаллические структу-

ры. Это и понятно: симметрия магнетика складывается из геометрической закономерности расположения атомов и ориентации их спиралей. Тем самым обычная симметрия кристаллов обязательно входит сюда как составная часть. Известные к тому времени сложность и разнообразие кристаллических структур и простота известных тогда коллинеарных магнитных структур привели к тому, что первый вариант магнитной симметрии кристаллов строился из теории обычной симметрии кристаллов путем незначительного усложнения. В дальнейшем этот вариант магнитной симметрии кристаллов стало удобнее называть *шубниковским*.

Именно к списку пространственных преобразований (см. раздел 1) кристаллохимической симметрии была добавлена одна не-пространственная операция $1'$ (другое встречающееся обозначение R) *обращения спина*, т. е. изменения направления спина на противоположное. Из нового, чуть расширенного списка возможных элементов симметрии были затем построены, как и в теории кристаллохимической симметрии, все замкнутые групповые совокупности: точечные магнитные группы, магнитные решетки и пространственные магнитные группы [4, 5, 21а, 35, 53б, 59, 123]. Выводимые [59] новые точечные группы рассматривались как группы симметрии многогранников с черными и белыми гранями, а операции $1'$ придавалась смысл изменения цвета. Новая теория получила название теории антисимметрии или черно-белой симметрии. Общая идеология вопроса и физическая трактовка понятия «магнитная симметрия кристаллов» были изложены в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [35]. Там же формальное обращение спина было связано с более общей концепцией обращения времени.

Точечные магнитные группы. Итак, к списку 10 операций поворотного типа, которые встречаются в обычной симметрии кристаллов: 1, 2, 3, 4, 6; $\bar{1}$, m , $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ теперь добавлена одна новая операция $1'$ обращения спина. Число точечных групп при этом резко возрастает (от 32 до 122). В рассмотрении появляются элементы типа $2'$, представляющие собой некоторый кристаллографический поворот (или инверсионный поворот), скомбинированный с обращением спина.

Точечные магнитные группы делятся на три типа, названия которых заимствованы из упомянутой выше книги А. В. Шубникова [59]. К первому типу относятся те группы, в которые операция $1'$ не входит совсем (ни в чистом виде, ни в комбинации с поворотными элементами). Очевидно, что таких групп 32 и они совпадают с кристаллографическими. Такие точечные магнитные группы называются *одноцветными*. Их символы совпадают с описанными выше символами 32 точечных групп.

Ко второму типу относятся так называемые *серые* группы, в которых присутствует элемент $1'$ сам по себе. Ясно, что в таких

Таблица 5. Черно-белые точечные магнитные группы

$\bar{1}'$	$\bar{3}'m'$	$4'/m'mm'$	$\bar{6}'2m'$
$2'm'$	$\bar{3}'m$	$4'/mmm'$	$\bar{6}'2'm$
$2'/m$	$\bar{3}m'$	$4/m'm'm'$	$6'/m'mm'$
$2/m'$		$4/mm'm'$	$6'/mmm'$
$2'/m'$		$4/m'mm$	$6/m'm'm'$
	$4'$		$6/mm'm'$
	$\bar{4}'$	$6'$	$6/m'mm'$
	$4'/m'$	$\bar{6}'$	
$2'2'2$	$4'/m$	$6'/m'$	$m'3$
$m'm'2$	$4/m'$	$6'/m$	$\bar{4}'3m'$
$m'm'2'$	$42'2'$	$6/m'$	$4'32'$
$m'm'm'2$	$4'22'$	$62'2'$	$m'3m'$
$m'm'm'm$	$4m'm'$	$6'22'$	$m'3m$
$m'mm$	$4'mm'$	$6'm'm'$	$m3m'$
	$\bar{4}2'm'$	$6'mm'$	
$\bar{3}'$	$\bar{4}'2m'$	$\bar{6}2'm'$	
$32'2'$			
$3m'm'$	$\bar{4}'2'm$		

группах любой поворотный элемент встречается в двух видах: в чистом виде h и в комбинации с $1'$, т. е. в виде h' . Состав любой серой группы прост: набор кристаллографических элементов дублируется еще и в штрихованном виде. Ее символ составлен из символа соответствующей кристаллографической группы с добавлением в него символа $1'$, например $21' = 2 \times R, mmm1' = mmm \times R$ и т. д. Ясно, что серых точечных групп тоже 32.

Наконец, к третьему типу отнесены те точечные магнитные группы, в которых операция $1'$ присутствует лишь в комбинации с кристаллографическими элементами. Они носят название **черно-белых**. Их примером может служить группа $1, 2_z, \bar{1}', m_z$. Нештрихованные элементы черно-белой группы сами по себе тоже составляют группу, т. е. подгруппу данной группы. Ясно, что такая подгруппа включает в себя ровно половину элементов черно-белой группы. Умножение элементов иллюстрируется приведенным примером: $2_z \cdot \bar{1}' = m_z, 2_z \cdot m_z = \bar{1}', (2_z)^2 = 1$ и т. д. Поскольку символы кристаллографических точечных групп строились из перечисления их генераторов, то и для обозначения черно-белых групп достаточно использовать те же символы, только некоторые генераторы будут штрихованные. Например, символ выписанной выше черно-белой группы имеет вид $2'/m$.

Полный перечень символов всех 58 черно-белых точечных магнитных группдается в табл. 5. Их вывод прост и сводится фактически к всевозможным вариантам штрихования генераторов кристал-

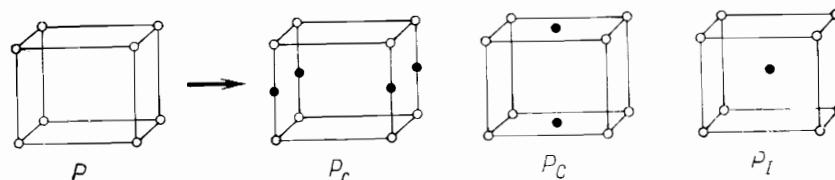


Рис. 3. Иллюстрация вывода магнитных решеток из кристаллографических на примере ромбической решетки $\Gamma_0 = Pmnm$

лографических групп. Например, из точечной группы $2/m$ можно получить три черно-белые: $2'/m, 2/m'$ и $2'/m'$. Одноцветные и серые группы тривиальны по своему смыслу и составу и в табл. 5 не включены. Для магнитных групп сохраняет смысл то же самое разделение по сингониям.

Магнитные решетки. При обобщении понятия трансляционной группы (решетки) на случай шубниковской магнитной симметрии возникает элемент $t' = t \cdot 1'$, который носит название **антитрансляции**. При анализе симметрии магнитных кристаллов нет необходимости оставлять в рассмотрении серые трансляционные группы, так как в этом случае кристалл-магнетик, обладая элементом симметрии $1'$, не является магнитоупорядоченным (парамагнетик или диамагнетик). Одноцветные решетки совпадают с 14 обычными решетками Браве, см. табл. 3. Самостоятельную задачу составляет вывод лишь черно-белых решеток, т. е. таких магнитных трансляционных групп, в которых нет элемента $1'$ в чистом виде, но есть **антитрансляции** t' . Поскольку квадрат любой антитрансляции t' есть обычная трансляция $2t$, а все различные решетки и их ячейки уже выведены (14 решеток Браве), то для вывода всех черно-белых решеток достаточно рассмотреть все возможные случаи центрирования ребер, граней и объема ячеек Браве точками «другого цвета», т. е. рассмотреть все случаи антицентрирования. Например, простая орторомбическая решетка $\Gamma_0 (Pmnm)$ допускает три варианта антицентрирования ее P -ячейки (рис. 3). Все другие варианты антицентрирования невозможны или сводимы к этим трем.

В приложении к книгам [24, 134] приведены ячейки всех 36 черно-белых решеток Браве (по [4, 5]). В их символах достаточно основной буквой указать тип центрированности решетки Браве, а ее индексом — тип антицентрированности ячейки этой решетки. При этом маленькая буква в индексе означает антицентрировку ребер (a, b, c или s), граней (A, B или C) или объема (I). Так, например, C_c означает антицентрированную по ребрам c базоцентрированную решетку Браве C ; I_c — антицентрированную по граням C объемноцентрированную решетку Браве I и т. д. Символы

эти иногда не однозначны; например, по рисунку ячейки магнитной решетки I_c видно, что $I_c \equiv I_c$.

В магнетике, обладающем той или иной магнитной решеткой, спины атомов, связанных между собой трансляциями, параллельны, а спины атомов, связанных антитрансляциями, антипараллельны.

Пространственные магнитные группы. В полной аналогии с точечными и трансляционными магнитными группами пространственные шубниковские магнитные группы также бывают одноцветными (совпадающими с 230 федоровскими), серыми (230) и черно-белыми (1191). Состав, изображения и символы одноцветных групп такие же, как для федоровских. Серые группы (например, $Pnnm1'$, $Cmnm1'$, $P4_2/mnm1'$ и т. п.) соответствуют парамагнитному состоянию магнетиков. Специального внимания требуют лишь черно-белые группы. При изображении черно-белых шубниковских групп рисунками элементы h и h' принято изображать двумя разными цветами, чтобы отличать их геометрически одинаковые изображения друг от друга. Изображения всех черно-белых пространственных групп (1191 группа) приведены в книге В. А. Копцика [32]. В ней дана исчерпывающая информация о шубниковской магнитной симметрии вообще: о точечных магнитных группах, о магнитных решетках, о пространственных магнитных группах.

Интернациональные символы черно-белых пространственных групп строятся по тому же принципу, что и для федоровских. На первое место ставится символ магнитной решетки, одноцветной или черно-белой. Вторая часть символа такая же, как у федоровских групп, но некоторые из входящих в нее символов элементов могут быть штрихованы, например $Pm'n'2_1$, $Pn'c2'$, $Fmm'2'$, $P_a\ ca2_1$, I_cbam , $P4_22'2'$, $I_c\bar{4}c2$ и т. д. Иногда употребляются и другие символы пространственных шубниковских групп, введенные в книге [32]. В этом случае символом служит буква W (Sh) с двумя номерами, верхним и нижним, например W^{18}_{22} . Обозначения эти связаны с условной нумерацией шубниковских групп в первой работе [5], где они были выведены.

В отличие от пространственных (федоровских) групп, поэлементная запись шубниковской группы в обозначениях Вигнера—Зейтца просто по ее символу смысла не имеет, так как она зависит от того, в каком именно кристалле (т. е. с какой пространственной группой) реализована магнитная структура с данной шубниковской группой). Подробнее этот вопрос рассмотрен в разд. 5, где и приведены примеры такой записи.

Теорема Ниггли—Инденбома. Покажем теперь, что можно смотреть на шубниковские магнитные группы как на неотъемлемое свойство опять-таки обычных кристаллографических групп. Для этого рассмотрим все одномерные неприводимые представления

некоторой федоровской группы G . В заданном одномерном представлении D некоторым элементам g группы G соответствует $+1$, остальным -1 . Если формально снабдить все те элементы g , которым в представлении D соответствует -1 , добавочным множителем $1'$ (обращение спина), то таблица умножения элементов получающейся магнитной шубниковской группы будет тождественно совпадать с таблицей умножения матриц выбранного представления D . Таким образом, возникает изоморфизм между одномерным представлением D группы G и некоторой шубниковской группой W . Шубниковская группа получается из группы G штрихованием тех ее элементов, которым в представлении D соответствует -1 . Поскольку можно перебрать для группы G все одномерные представления, то получим все возможные способы штрихования элементов группы G . Перебирая далее все 230 пространственных групп, можно построить таким путем все одноцветные и черно-белые шубниковские группы (одноцветные будут получаться из единичных представлений). Этот простой и ясный факт изоморфизма шубниковских групп одномерным представлениям пространственных (федоровских) групп известен в литературе как теорема Ниггли—Инденбома [29, 175]. Аналогично, 90 одноцветных и черно-белых точечных магнитных групп изоморфны одномерным представлениям 32 кристаллографических точечных групп.

Напрашивается вывод, что при формулировке и решении задач, связанных с симметрией магнетиков, можно избежать концепции магнитных шубниковских групп вообще, если основывать развивающиеся теоретические схемы на теории неприводимых представлений обычных кристаллографических групп. Ниже эти вопросы будут обсуждаться более подробно.

4. Представления шубниковских групп

Унитарные представления. Рассмотрим вначале неприводимые представления парамагнитных (серых) групп. Парамагнитная группа $G1'$ кристалла с пространственной группой G содержит в себе все элементы g группы G и все штрихованные элементы g' в том же количестве. Другими словами, $G1'$ есть прямое произведение группы G на группу обращения спина R : $G1' = G \times R$; $R = 1, 1'$. При этом все неприводимые представления группы G размножаются просто в удвоенный набор четных (+) и нечетных (—) по отношению к $1'$ неприводимых представлений группы $G1'$:

$$\tau_v \rightarrow \begin{cases} \tau_v^+ \\ \tau_v^- \end{cases}$$

Матрицы нештрихованных элементов в обоих представлениях τ_v^+ и τ_v^- совпадают с матрицами элементов g в представлении τ_v . В представлении τ_v^+ элементу $1'$ соответствует единичная матрица, а в τ_v^- — матрица, отличающаяся от единичной знаком. Поэтому

$$[\tau_v^+(g')]_{\lambda\mu} = [\tau_v^+(g)]_{\lambda\mu}, \quad [\tau_v^-(g')]_{\lambda\mu} = -[\tau_v^-(g)]_{\lambda\mu}. \quad (4.1)$$

Отсюда следуют аналогичные соотношения для характеров:

$$\chi_v^+(g') = \chi_v^+(g), \quad \chi_v^-(g) = -\chi_v^-(g). \quad (4.2)$$

Перейдем теперь к рассмотрению неприводимых представлений черно-белых групп. Черно-белая группа $Ш$ содержит в себе ровно половину нештрихованных элементов, которые сейчас будем обозначать u , и половину штрихованных, которые обозначим a . Элементы u сами по себе образуют подгруппу H данной черно-белой группы $Ш$, так что

$$Ш = H + a_0 H, \quad (4.3)$$

где a_0 — некоторый фиксированный штрихованный элемент из группы $Ш$. Каков бы ни был штрихованный элемент a_0 в (4.3), ему всегда можно сопоставить соответствующий нештрихованный элемент u_0 (отсутствующий в $Ш$): $a_0 = u_0 \cdot 1'$. Введем теперь вспомогательную кристаллографическую группу L , состоящую только из нештрихованных элементов, с помощью равенства

$$L = H + u_0 H. \quad (4.4)$$

Совершенно ясно, что между элементами групп $Ш$ и L есть однозначное соответствие, т. е. изоморфизм. Таким образом: любой черно-белый шубниковской группе $Ш$ соответствует «обесцвеченная» изоморфная ей группа L . Совпадают, разумеется, и унитарные неприводимые представления этих групп. Тем самым решается и вопрос о неприводимых унитарных представлениях шубниковских групп.

Роль неунитарных представлений. В рассматриваемых в данной книге задачах атомный спин (атомный магнитный момент) выступает не как квантовомеханический оператор, а как классический аксиальный вектор, принимающий любую ориентацию по отношению к внешнему полю или к осям кристалла.

Соответственно этому в обсуждавшихся выше вопросах магнитной симметрии операция $1'$ фактически считалась формальной унитарной операцией обращения спина. Получаемые шубниковские группы и их неприводимые представления также считались унитарными. Этого вполне достаточно для обсуждения геометрических свойств магнитных структур, составленных из локализованных атомных спинов.

В то же время существуют другие задачи по исследованию магнетиков и их свойств, где требуется применение сугубо квантово-

механических теорий и спин выступает как квантовомеханическая величина. Сюда относятся, например, уравнения, описывающие поведение электрона в магнитном кристалле (уравнение Паули), теории различных элементарных возбуждений в магнетиках (магнонов, экситонов, поляронов и т. п.), оптическая спектроскопия магнетиков и т. п. Магнитная симметрия кристаллов в таких задачах должна рассматриваться уже по-другому.

В самом деле, в квантовой механике рассматривается операция *обращения времени* θ , и системы, не обладающие упорядоченной магнитной структурой, инвариантны к этой операции. Инвариантен к θ и гамильтониан \mathcal{H} такой системы. Говорят также, что уравнения движения для систем, в которых спин не учитывается, типа уравнения Шредингера $(1/i) \partial\psi/\partial t = \mathcal{H}\psi$, инвариантны к операции обращения времени θ . Это означает, что всякое решение ψ этого уравнения переходит под действием операции θ в функцию $\psi' = \theta\psi$, которая тоже удовлетворяет этому уравнению: $(1/i) \partial\psi'/\partial t = \mathcal{H}\psi'$. Как было показано Вигнером [8] для систем со спином, равным нулю, и для систем, в которых спин не учитывается, оператор θ эквивалентен операции комплексного сопряжения: $\theta\psi = \psi^*$. Поэтому говорят еще, что уравнение Шредингера остается инвариантным, если заменить в нем t на $-t$ и выполнить комплексное сопряжение.

Для уравнений, описывающих упорядоченные магнетики, сама операция θ в чистом виде не является элементом симметрии. Уравнение Паули для движения электрона в магнитном поле или в магнитном кристалле остается инвариантным, если в нем кроме замены t на $-t$ и комплексного сопряжения еще изменить знаки всех магнитных полей и магнитных моментов на противоположные. Таким образом, оператор θ преобразует состояние системы ψ в состояние $\theta\psi$, в котором изменены знаки всех магнитных моментов. Вот почему операция θ в смысле ее действия на магнитоупорядоченный кристалл подобна обращению спина $1'$.

Но, в отличие от рассматривавшейся выше операции обращения спина $1'$, в квантовомеханических задачах оператор θ , действующий на волновые функции ψ , не является унитарным. Точнее, он антиунитарен, т. е. для него, в отличие от унитарных операторов u , вместо соотношения $(u\psi, u\varphi) = (\psi, \varphi)$ справедливо соотношение $(\theta\psi, \theta\varphi) = (\varphi, \psi)$. На частном примере комплексного сопряжения это очевидно. Любое произведение унитарных операторов на антиунитарный тоже есть антиунитарный оператор.

При анализе квантовых задач для упорядоченных магнетиков группа симметрии в общем случае содержит, наряду с унитарными, еще и антиунитарные операторы, т. е. формально является шубниковской черно-белой группой, штрихованные элементы которой можно называть антиунитарными a , а нештрихованные — унитарными u .

Классифицируя собственные уровни системы и ее элементарные возбуждения неприводимыми представлениями группы симметрии гамильтониана, следует теперь рассматривать в общем случае представления неунитарных групп. Теория представлений групп линейными преобразованиями неприменима для таких групп и заменяется развитой Вигнером [8] теорией копредставлений.

Копредставлением называют совокупность матриц, действующих на волновые функции гамильтониана и соответствующих унитарным и антиунитарным элементам неунитарной группы \mathcal{W} симметрии этого гамильтониана. В отличие от обычных представлений (2.1), копредставления D обладают другими основными свойствами:

$$\begin{aligned} D(u_1)D(u_2) &= D(u_1u_2), \quad D(a)D^*(u) = D(au), \\ D(u)D(a) &= D(ua), \quad D(a_1)D^*(a_2) = D(a_1a_2). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Далее, если базис копредставления $\{\varphi_k\}$ заменить новыми линейными комбинациями $\psi_j = U_{jk}\varphi_k$ (U — унитарная матрица), то матрицы унитарных элементов a испытывают преобразование подобия

$$\tilde{D}(u) = U^{-1}D(u)U, \quad (4.6)$$

а матрицы антиунитарных элементов a преобразуются по-другому:

$$\tilde{D}(a) = U^{-1}D(a)U^*. \quad (4.7)$$

Соотношения (4.5)–(4.7) показывают, что матрицы D для неунитарных групп образуют не представление в общепринятом смысле, а копредставление. Для копредставлений также можно ввести понятия приводимых и неприводимых, эквивалентных (в смысле (4.6) и (4.7)) и др. Существуют выведенные Вигнером [8] соотношения, позволяющие построить все неприводимые копредставления D неунитарной группы $\mathcal{W} = H + a_0H$ из неприводимых представлений Δ ее унитарной подгруппы H . Сами же неунитарные группы формально совпадают с шубниковскими черно-белыми группами. Задача построения неприводимых представлений для всех точечных и пространственных шубниковских групп \mathcal{W} решена, и в качестве справочника с таблицами неприводимых копредставлений шубниковских групп можно рекомендовать книгу [153].

Основные сведения о копредставлениях и применении их в физических задачах можно получить из книги [20].

Не будем останавливаться на копредставлениях шубниковских групп, поскольку в рассматриваемых здесь вопросах операция обращения среднего спина унитарна, а все обычные унитарные неприводимые представления шубниковских черно-белых групп \mathcal{W} совпадают с неприводимыми представлениями соответствующих «обесцвеченных», т. е. кристаллографических групп L (4.4), изоморфных группам \mathcal{W} .

При выводе рабочих формул для сечения упругого рассеяния нейтронов на магнитном кристалле [24] проводится процедура усреднения сечения по состояниям рассеивателя, после которой в формулах фигурируют уже средние атомные магнитные моменты, которые в задачах дифракции и в задачах симметрийного анализа можно рассматривать уже как классические аксиальные векторы. Именно в этом месте квантовомеханическая задача о магнитном состоянии кристалла сводится к геометрической задаче с локализованными «готовыми» атомными спинами и именно на этом этапе исчезает необходимость в рассмотрении копредставлений группы магнитной симметрии кристалла и появляется возможность использовать обычные унитарные представления шубниковских групп.

5. Способы классификации магнитных структур

Два пути описания симметрии магнитных структур. Априори существуют два возможных пути описания и классификации магнитных структур кристаллов: путь *магнитной симметрии* и путь так называемого *«представленческого анализа*. В самом деле, магнитная структура кристалла может быть задана аксиальной векторной функцией $\mathbf{S}(\mathbf{r})$, определенной на дискретной системе точек (атомов). Результат действия операции g пространственной группы G на эту функцию может быть двояким: либо g не меняет функции $\mathbf{S}(\mathbf{r})$, т. е. оставляет ее инвариантной, либо меняет ее на другую функцию $\mathbf{S}'(\mathbf{r})$, определенную на этой же системе точек. Отсюда фактически и следуют два возможных подхода. Можно описывать симметрию функции $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ указанием набора тех операций, которые эту функцию не меняют. Тогда этот набор есть собственная группа симметрии функции $\mathbf{S}(\mathbf{r})$. Иными словами, магнитная структура инвариантна к этой группе. Это путь магнитной симметрии. Уже давно стало ясно, что на этом пути надо брать не просто пространственную группу G кристалла, а соответствующую ей серую парамагнитную группу $G1' = G \times R$ и именно ее подгруппами характеризовать симметрию магнитных структур. Таким образом, это путь указания шубниковских магнитных групп магнетиков. В работе [177] такая классификация кратко обозначена $C1'$.

Можно описывать симметрию и тип функции $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ в кристалле указанием всех тех функций $\mathbf{S}'(\mathbf{r})$, которые возникают из данной $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ при действии на нее всех элементов пространственной кристаллографической группы G . Ясно, что набор функций $\mathbf{S}'(\mathbf{r})$ зависит от вида функции $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ и способа ее преобразования под действием элементов $g \in G$, т. е. от того, к какому представлению группы G относится рассматриваемая функция $\mathbf{S}(\mathbf{r})$. Это путь «представленческо-

го» анализа. Соответствующая классификация обозначена в работе [177] C2.

Классификационный символ. Задача классификации магнитных структур состоит в том, чтобы на обоих путях предложить универсальный и строгий классификационный символ магнитной структуры \mathcal{K}_m . Символ этот должен удовлетворять двум естественным требованиям. Во-первых, он должен однозначно и полно характеризовать всю магнитную структуру; его однозначность должна позволять правильно нарисовать по \mathcal{K}_m саму магнитную структуру. Полнота учета симметрии, имеющейся у магнитной структуры, должна выражаться в том, что число фигурирующих в \mathcal{K}_m «затраченных» (базисных) спинов должно быть минимальным. Во-вторых, все имеющееся в природе разнообразие магнитных структур должно получаться, если придавать отдельным конкретным символам, входящим в \mathcal{K}_m , все допустимые значения в известном интервале.

Фактически то же самое можно сказать и о классификации всех кристаллических структур. В классификационный символ кристаллической структуры \mathcal{K}_s входят, как известно, символ пространственной группы G (из 230 возможных) и тип занятых атомами позиций (из конечного набора позиций кратных точек при фиксированной группе G).

Ясно, что \mathcal{K}_m должен начинаться с символа кристаллической структуры \mathcal{K}_s , чтобы указать, о магнитной структуре какого именно кристалла идет речь, а здесь обсуждается лишь вторая, чисто магнитная часть \mathcal{K}_m .

Рассмотрим теперь процесс классификации магнитных структур, т. е. получения символа \mathcal{K}_m , в обоих указанных выше подходах $C1'$ и $C2$, причем разумно сделать это на конкретных примерах.

Определение шубниковской группы по заданной магнитной структуре. Рассмотрим магнитную структуру ромбического кристалла CrCl_2 [176]. Кристаллическая элементарная ячейка CrCl_2 изображена на рис. 4, *a*; его пространственная группа $D_{2h}^{12} = Pnnm$ (изображение группы дано на рис. 2, *a*). Поэлементная запись группы в обозначениях Вигнера—Зейтца приведена в формуле (1.5) в установке IT. Два магнитных атома Cr занимают в группе D_{2h}^{12} позицию типа 2 (*a*) и имеют координаты: 1 (000), 2 (1/2 1/2 1/2).

В магнитной структуре CrCl_2 (см. рис. 4, *b*) спины атомов 1 и 2 антипараллельны друг другу. Периоды магнитной ячейки вдоль осей y и z (т. е. ребра ячейки **b** и **c**) удвоены по сравнению с кристаллическими, а ось антиферромагнетизма **L** ориентирована в некотором общем направлении относительно ребер ячейки, так что аналитическая запись спинов атомов 1 и 2 имеет вид: 1 (UVW), 2 ($\bar{U}\bar{V}\bar{W}$).

При переходе в магнитоупорядоченное состояние кристаллические трансляции **b** и **c** перестают быть трансляциями и превращаются в антитрансляции. Поскольку ось 2_y в группе D_{2h}^{12} была винтовой,

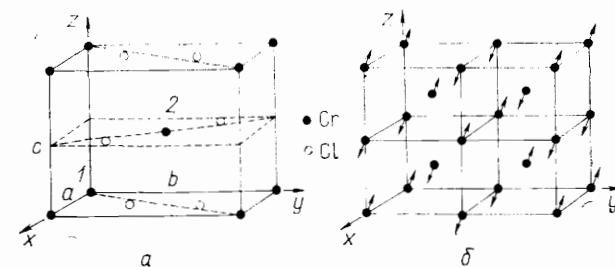


Рис. 4. Структура магнетика CrCl_2 :

a — элементарная ячейка кристаллической структуры; *б* — магнитная ячейка [176] (изображены лишь магнитные атомы Cr)

то она не может сохраниться в шубниковской группе \mathcal{W} ни в чистом виде, ни в штрихованном (иначе в группе \mathcal{W} была бы винтовая ось второго порядка с винтовой трансляционной компонентой, равной $1/4$ периода, что невозможно). То же самое относится и к плоскостям m_y и m_z . Поэтому элементы 2_y , m_y , m_z в исходную группу \mathcal{W} вообще не войдут. Остальные элементы 2_x , 2_z , $\bar{1}$, m_x должны быть подвергнуты проверке в чистом и штрихованном виде на их сохраняемость в магнитоупорядоченной фазе. Поскольку трансляции **b** и **c** перестают быть периодами, то такой проверке подлежат не только элементы нулевого блока, но и элементы **b**- и **c**-блоков.

Таким путем можно выявить поэлементный состав, а затем и символ шубниковской группы \mathcal{W} этого магнетика:

$$\begin{aligned} \mathcal{W} = & \{1|000\}, \{1|\bar{0}00\}; \{1|100\}, \\ & \{\bar{1}|100\}; \{1|010\}', \{\bar{1}|010\}'; \\ & \{1|001\}', \{\bar{1}|001\}'; \{1|011\}, \{\bar{1}|011\}; \dots, \end{aligned}$$

т. е. получим черно-белую группу $\mathcal{W}_2^2 = P_s \bar{1}$ триклинической сингонии.

В данном случае в группу \mathcal{W} вообще не вошли элементы, связанные атомом 1 с атомом 2. Поэтому для задания такой магнитной структуры надо кроме магнитной группы $\mathcal{W}_2^2 = P_s \bar{1}$ задать еще и два базисных спина S_1 и S_2 . В итоге классификационный символ \mathcal{K}_m на этом пути $C1'$ будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_m(\text{CrCl}_2) = & \{D_{2h}^{12}; 2(a); P_s \bar{1}; \\ & S_1 = (UVW), \quad S_2 = (\bar{U}\bar{V}\bar{W})\}. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Если бы ось **L** была направлена вдоль одного из ребер ячейки (например, $\mathbf{L} \parallel z$) или лежала бы в плоскости yz , то шубниковской

группой была бы группа $\mathcal{W}_{14}^{80} = P_a 2_1/c$. В этом случае в группе \mathcal{W} были бы элементы (например, $\{2_x | 1/2 1/2 1/2\}$), связывающие атомы 1 и 2 и их спины S_1 и S_2 . Поэтому в \mathcal{K}_m вошел бы лишь один базисный спин:

$$\mathcal{K}_m = \{D_{2h}^{12}; 2(a); P_a 2_1/c; S_1 = (UVW)\}. \quad (5.2)$$

Сопоставление данной магнитной структуре представления пространственной группы. При рассмотрении этого вопроса будем следовать работе Опеховского и Дрейфуса [177], а изложение общих теоретических вопросов будем сопровождать расчетами для конкретного примера магнитной структуры CrCl_2 . Построим представление Γ_H пространственной группы G , по которому преобразуется под действием элементов g группы G данная магнитная структура, т. е. аксиальная векторная функция $S(\mathbf{r})$, заданная на дискретной системе точек (на атомах кристалла). Обозначим эту функцию для рассматриваемого кристалла $S_1(\mathbf{r})$. При действии элемента g , впервых, происходит перестановка номеров атомов 1, во-вторых, под действием поворотной части h элемента $g = \{h | \tau_h\}$ меняется ориентация атомных спинов. В результате такого действия получим в общем случае некоторую другую векторную функцию $S'(r)$, заданную на той же системе точек-атомов. Переиная все элементы g группы G , получим определенное число новых функций $S_\mu(r)$ ($\mu = 1, 2, \dots, p$). В частности, при действии некоторых элементов первая функция $S_1(r)$, т. е. магнитная структура кристалла, останется неизменной; такие элементы обязательно найдутся, так как среди них есть всегда как минимум единичный элемент группы $\{1 | 000\}$.

Обозначим H совокупность всех тех элементов, которые оставляют $S_1(r)$ неизменной. Это некоторая подгруппа пространственной группы G . Обозначим число элементов в H через m . Пусть элементы группы G перечисляются в таком порядке, что первые ее m элементов как раз составляют подгруппу H :

$$G = g_1, g_2, \dots, g_m; g_{m+1}, \dots$$

а следующие m элементов суть произведения $g_{m+1}H$ и т. д. Элемент g_{m+1} при действии на $S_1(r)$ порождает новую функцию $S_2(r) \neq S_1(r)$. Наряду с ним эту же функцию $S_2(r)$ порождают все m элементов $g_{m+1}, g_{m+2}, \dots, g_{2m}$, так как $g_{m+1}S_1(r) = g_{m+1}g_iS_1(r) = g_{m+1}S_1(r) = S_2(r)$. Продолжая этот процесс, разложим в итоге всю группу G в смежные классы \mathcal{K} по подгруппе H :

$$G = H + g_{m+1}H + g_{2m+1}H + \dots$$

Удобнее теперь сменить нумерацию элементов и записать это разложение так:

$$G = H + g_2H + \dots + g_pH, \quad (5.3)$$

где число получившихся смежных классов обозначено p . В каждом смежном классе \mathcal{K}_μ содержится m элементов, причем все они при своем действии на $S_1(\mathbf{r})$ порождают одну и ту же функцию $S_\mu(\mathbf{r})$. Таким образом, для получения всех новых функций $S_\mu(\mathbf{r})$ в количестве p штук достаточно действовать на $S_1(\mathbf{r})$ лишь представителями g_μ смежных классов. Представителем первого смежного класса \mathcal{K}_1 является единичный элемент $g_1 = \{1 | 000\}$.

В рассматриваемом примере магнитной структуры CrCl_2 будем включать в запись функции $S_1(\mathbf{r})$ лишь спины двух атомов 1 и 2 нулевой кристаллической ячейки:

$$S_1(\mathbf{r}) : 1(UVW), 2(\bar{U}\bar{V}\bar{W}).$$

Следующие функции $S_2(\mathbf{r}), S_3(\mathbf{r}), \dots$ надо записывать в том же порядке перечисления атомов нулевой ячейки. Для этого надо всякий раз определять, какой именно атом (с каким номером, 1 или 2, и из какой ячейки) приходит на место атома 1 и атома 2 нулевой ячейки при действии очередного элемента g .

Непосредственной проверкой нетрудно установить, что магнитная структура $S_1(\mathbf{r})$ для CrCl_2 остается инвариантной по отношению к следующим элементам пространственной группы:

$$H = \{1 | 000\}, \{\bar{1} | 000\}; \{1 | 100\}, \{\bar{1} | 100\}; \{1 | 020\}, \{\bar{1} | 020\}; \\ \{1 | 002\}, \{\bar{1} | 002\}; \{1 | 011\}, \{\bar{1} | 011\}; \dots \quad (5.4)$$

Элементами-представителями g_μ тогда являются следующие 8 элементов:

$$\{1 | 000\}, \{2_x | 1/2 1/2 1/2\}, \{2_y | 1/2 1/2 1/2\}, \{2_z | 000\}, \\ \{1 | 010\}, \{2_x | 1/2 3/2 1/2\}, \{2_y | 1/2 3/2 1/2\}, \{2_z | 010\}. \quad (5.5)$$

Они порождают 8 спиновых функций $S_\mu(\mathbf{r})$, перечисленных в табл. 6. Заметим теперь, что если действовать любым элементом g группы на эти 8 функций $S_\mu(\mathbf{r})$, то не получим больше никаких новых функций, кроме этих восьми. Это означает, что при действии любых элементов группы G набор функций $S_\mu(\mathbf{r})$ в количестве p штук не обновляется, а преобразуется сам в себя. Другими словами, функции $S_\mu(\mathbf{r})$ осуществляют представление группы G , т. е. являются его базисными функциями.

Поскольку под базисом любого представления группы понимается система линейно независимых базисных функций, то всегда следует из получаемого набора функций $S_\mu(\mathbf{r})$ оставить лишь независимые. Более подробное рассмотрение показывает, что число таких функций не превышает $3s$, где s — число атомов данного сорта в кристаллической примитивной ячейке. Факт реализации представ-

Таблица 6. Спиновые функции для магнитной структуры CrCl_2

Элементы группы G	Атомы		Спиновые функции
	1	2	
{1 000}	UVW	$\bar{U} \bar{V} \bar{W}$	$S_1(\mathbf{r})$
{2 _x ½ ½ ½}	$\bar{U} V W$	$U \bar{V} \bar{W}$	$S_2(\mathbf{r})$
{2 _y ½ ½ ½}	$\bar{U} V \bar{W}$	$\bar{U} \bar{V} W$	$S_3(\mathbf{r})$
{2 _z 000}	$\bar{U} \bar{V} W$	$\bar{U} \bar{V} \bar{W}$	$S_4(\mathbf{r})$
{1 010}	$\bar{U} \bar{V} \bar{W}$	UVW	$S_5(\mathbf{r}) = -S_1(\mathbf{r})$
{2 _x ½ ³/₂ ½}	$U \bar{V} \bar{W}$	$\bar{U} V W$	$S_6(\mathbf{r}) = -S_2(\mathbf{r})$
{2 _y ½ ³/₂ ½}	$U \bar{V} W$	$U \bar{V} \bar{W}$	$S_7(\mathbf{r}) = -S_3(\mathbf{r})$
{2 _z 010}	$UV\bar{W}$	$UV\bar{W}$	$S_8(\mathbf{r}) = -S_4(\mathbf{r})$

Таблица 7. Трансформационные свойства спиновых функций для CrCl_2

Элементы группы G	$S_1(\mathbf{r})$	$S_2(\mathbf{r})$	$S_3(\mathbf{r})$	$S_4(\mathbf{r})$
{1 000}	S_1	S_2	S_3	S_4
{2 _x ½ ½ ½}	S_2	S_1	S_4	S_3
{2 _y ½ ½ ½}	S_3	$-S_4$	$-S_1$	S_2
{2 _z 000}	S_4	$-S_3$	$-S_2$	S_1
{1 010}	$-S_1$	$-S_2$	$-S_3$	$-S_4$
{2 _x ½ ³/₂ ½}	$-S_2$	$-S_1$	$-S_4$	$-S_3$
{2 _y ½ ³/₂ ½}	$-S_3$	S_4	S_1	$-S_2$
{2 _z 010}	$-S_4$	S_3	S_2	$-S_1$

ления группы G на системе линейно независимых функций $S_\mu(\mathbf{r})$ записывается в виде равенства

$$gS_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \{\Gamma_H(g)\}_{\lambda\mu} S_\lambda(\mathbf{r}), \quad (5.6)$$

которое можно рассматривать как определение матриц искомого представления Γ_H для всех элементов g группы G .

В рассматриваемом примере имеются 4 линейно независимые функции $S_1(\mathbf{r})$, $S_2(\mathbf{r})$, $S_3(\mathbf{r})$ и $S_4(\mathbf{r})$, а значит, искомое представление Γ_H четырехмерно. Чтобы построить его матрицы, надо рассмотреть способ преобразования каждой из этих функций под действием элементов симметрии группы G . Достаточно при этом рассматривать лишь основные элементы группы G . Все элементы (5.4) группы H не меняют функции $S_\mu(\mathbf{r})$, а значит, всем им в Γ_H соответствует

5. Способы классификации магнитных структур

четырехмерная единичная матрица. Остается определить матрицы, соответствующие элементам-представителям (5.5). Действие этих элементов на функции $S_\mu(\mathbf{r})$ проверяется тем же способом, что и описанное выше действие на $S_1(\mathbf{r})$. В результате получаем табл. 7 трансформационных свойств четырех функций $S_\mu(\mathbf{r})$, из которой легко выписать явный вид матриц искомого представления Γ_H :

$$\begin{array}{ccccc} g \in H & \{2_x | 1/2 1/2 1/2\} & \{2_y | 1/2 1/2 1/2\} & \{2_z | 000\} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \{1 | 010\} & \{2_x | 1/2 3/2 1/2\} & \{2_y | 1/2 3/2 1/2\} & \{2_z | 010\} \\ \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad (5.7)$$

Таким образом, построено представление Γ_H пространственной группы G , которое порождается заданной магнитной структурой. Оно описывает симметрические свойства магнитной структуры, т. е. способ ее преобразования под действием элементов группы G . Но поскольку оно неодномерно, то вместе с магнитной структурой $S_1(\mathbf{r})$ по этому представлению преобразуются еще несколько вспомогательных аксиальных векторных функций $S_\mu(\mathbf{r})$, сопряженных с данной магнитной структурой.

По описанной схеме любой магнитной структуре можно всегда поставить в соответствие некоторое представление Γ_H пространственной группы G кристалла. Тем самым реализован второй путь $C2$ симметрийной классификации магнитных структур.

Представление Γ_H в общем случае приводимо. Если обозначить табулированные в справочниках неприводимые представления τ_v , то формула разложения Γ_H на неприводимые примет вид $\Gamma_H = \sum_v n_v \tau_v$, а коэффициенты вхождения n_v могут быть найдены по известной формуле редуцирования (2.6). Вычисления для CrCl_2 дают $\Gamma_H = 2\tau_2$, где τ_2 — взятое из справочника [131] одно из двух двумерных неприводимых представлений группы $D_{2h}^{1/2}$ со звездой $\{\kappa_{23}\}$ (см. табл. 4).

Авторы справочной книги [176] по магнитным структурам веществ проделали такие вычисления по схеме Опеховского—Дрейфуса для многих магнитных структур и приводят в книге состав Γ_H . При этом они использовали в качестве справочника по представлениям пространственных групп не книгу О. В. Ковалева [31], а

таблицы Миллера и Лева [153], где употребляется другая номенклатура неприводимых представлений.

В приведенном выше примере для большей наглядности при нахождении представления Γ_H использована запись группы D_{2h}^{12} в обозначениях Вигнера—Зейтца в системе координат W_{IT} . В практической работе вычисления проводят либо в системе Ковалева W_K , либо в системе Миллера—Лева $W_{\text{ML}} = W_{\text{IT}}$, поскольку при редукции Γ_H по формуле (5.8) приходится брать τ_v из этих справочников.

Наконец, приведем для CrCl_2 классификационный символ \mathcal{K}_m на пути $C2$:

$$\begin{aligned}\mathcal{K}_m(\text{Cr Cl}_2) &= \{D_{2h}^{12}; 2(a); 2\tau_2(k_{23}); \\ &UVW, \overline{U}VW, \overline{U}V\overline{W}, \overline{U}\overline{V}W\}.\end{aligned}$$

В него входит представление Γ_H , точнее его состав из неприводимых представлений τ_v , а также значения всех линейно независимых функций $S_\mu(r)$ на одном атоме номер 1. Вместо $2\tau_2(k_{23})$ можно написать в \mathcal{K}_m просто явный вид (5.7) матриц четырехмерного представления Γ_H , ограничиваясь при этом лишь генераторами группы G .

Задача о сопоставлении любой данной магнитной структуре некоторого представления пространственной группы G будет рассматриваться ниже (см. гл. 2) гораздо подробнее.

Сопоставление двух подходов. На первый взгляд оба описанных выше пути $C1'$ и $C2$ кажутся эквивалентными. В самом деле, при заданной пространственной группе G (или соответствующей ей серией парамагнитной группе $G1'$) на первом пути $C1'$ рассматриваем ее первую (инвариантную) часть, а на втором пути $C2$ —оставшуюся часть. Но тем не менее вопрос о сопоставлении этих двух путей оказался сложным и вызвал дискуссии в работах [72, 73, 177].

Здесь полезно обратиться к описанной в разд. 3 теореме Ниггли—Инденбома. Эта теорема любой шубниковской группе (путь $C1'$) однозначно ставит в соответствие одномерное неприводимое представление группы G (путь $C2$). На пути $C1'$ в качестве собственной группы симметрии функции $S(r)$ может быть любая из шубниковских групп, но именно лишь шубниковские группы, а не какие-либо другие — по определению классификации $C1'$; на пути $C2$ может встретиться случай одномерного или неодномерного представления. В первом случае эквивалентность подходов $C1'$ и $C2$ очевидна по теореме Ниггли—Инденбома. Во втором случае дело обстоит сложнее.

Именно тот факт, что перебор одних лишь одномерных представлений уже соответствует перебору всех шубниковских групп, приводил некоторых авторов (в частности, Берто [72, 73]) к выводу, что магнитным структурам $S(r)$, преобразующимся по неодномерным представлениям, не соответствует никакая шубниковская

группа, а стало быть, пути $C1'$ и $C2$ не эквивалентны по своим возможностям, что путь $C2$ обладает большей общностью, описывая более широкий круг магнитных структур, чем это может сделать шубниковский вариант теории магнитной симметрии (см. также [74—76]).

В специально предпринятой фундаментальной работе [177], посвященной этим вопросам, Опеховский и Дрейфус подвергли критике позицию Берто, справедливо указав, что любой, сколь угодно сложной или низкосимметричной магнитной структуре всегда можно поставить в соответствие какую-либо шубниковскую группу. По крайней мере в нее всегда войдет единичный элемент. Иногда (например, в случае спиральных структур) такая шубниковская группа содержит не трехмерную подгруппу трансляций и антитрансляций, а двумерную или даже одномерную. Более того, в работе [177] авторы построили на обоих путях строгие классификационные символы \mathcal{K}_m магнитной структуры и сформулировали теорему связи между такими символами.

Несмотря на очевидную справедливость возражений Опеховского и Дрейфуса, их позиция не обладает достаточной практической ценностью. Наибольшую заботу при симметрийном описании кристаллических и магнитных структур вызывает не просто возможность указать группу симметрии, а именно полнота симметрийного описания структуры. Можно показать, что эта полнота здесь не достигается, и это связано с ограниченностью самого шубниковского варианта магнитной симметрии. Эти важные вопросы подробно обсуждаются в разд. 6.

6. Недостаточность описания симметрии магнетиков с помощью шубниковских групп

Полнота симметрийного описания. Как отмечалось выше, с полнотой или неполнотой симметрийного описания непосредственно связано число независимых (базисных) спинов, из которых элементами симметрии указанной группы порождается вся структура. Чем полнее вскрыта имеющаяся в магнитной структуре закономерность (симметрия), тем меньшим числом базисных спинов можно обойтись.

Рассмотренный в предыдущем разделе пример классификационного символа (5.1) магнетика CrCl_2 ярко иллюстрирует сказанное. В шубниковскую группу $III_2^7 = P_s\bar{1}$ магнетика CrCl_2 не вошли элементы симметрии, связывающие между собой атомы 1 и 2. Поэтому приходится считать спины этих атомов независимыми (базисными), несмотря на то, что они просто антипараллельны. «Слу-

чайность» такой взаимной ориентации (а также равенство их модулей) для совершенно независимых спинов определено указывает на то, что закономерности (т. е. симметрия) в магнитной структуре вскрыты здесь *не полностью*. Но в рамках шубниковской симметрии сделать это уже невозможно.

Если ввести в рассмотрение магнитную симметрию в более общем определении, чем в шубниковской теории, причем так, чтобы в магнитную группу M обязательно входили все элементы g группы G с теми или иными добавочными операциями изменения направления спина (не обязательно только $1'$), то симметрийная связь атомов 1 и 2 в CrCl_2 сохранится, и тогда в символе $\mathcal{K}_m(C1')$ можно ограничиться указанием лишь одного базисного спина S_1 . Забегая вперед, скажем, что это возможно.

Для всех магнитных структур, описываемых неодномерными представлениями G_H , Опеховский и Дрейфус [177] фактически указывают вместо полной группы магнитной симметрии M лишь неполную шубниковскую группу W , увеличивая соответственно число «независимых» спинов в $\mathcal{K}_m(C1')$. Ясно, что это не лучшее решение сложного вопроса.

Предельный переход к кристаллографической симметрии. Формулируя общую идеологию рассматриваемых вопросов, Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц привели [35] следующее соотношение между магнитной симметрией (группа W) и кристаллохимической симметрией (группа G) в одном и том же заданном кристалле:

$$G = \lim_{1' \rightarrow 1} W \quad (6.1)$$

(знак \lim имеет здесь чисто символический характер). Это естественно, ибо координаты атомов нечувствительны к операции $1'$. На практике, однако, такой предельный переход (6.1) чаще всего отсутствует. Например, ферромагнитное α -железо имеет ОЦК-структурную с $G = O_h^9 = Im\bar{3}m$, а шубниковская группа $W = I4/m\bar{m}'m'$ тетрагональна и перехода (6.1) нет. Конечно, можно считать, что в намагниченном состоянии железо тетрагонально даже в кристаллографическом отношении. Действительно, магнитная одноосность не может не оказаться на искажении кристаллической решетки, ибо отлична от нуля величина магнитоупругого взаимодействия λ (если пользоваться феноменологическими понятиями). Однако тетрагональность железа нигде не учитывается не только в практическом, но даже и в теоретическом плане. Тогда возникает несоответствие с условием (6.1), а именно исчезает возможность описания *одной* магнитной группой W одновременно атомной и магнитной структур: при заданной группе $W = I4/m\bar{m}'m'$ еще не ясно, о ферромагнитном порядке в каком именно кристалле идет речь — в тетрагональном с $G = I4/m\bar{m}m$ или в кубическом с $G = Im\bar{3}m$,

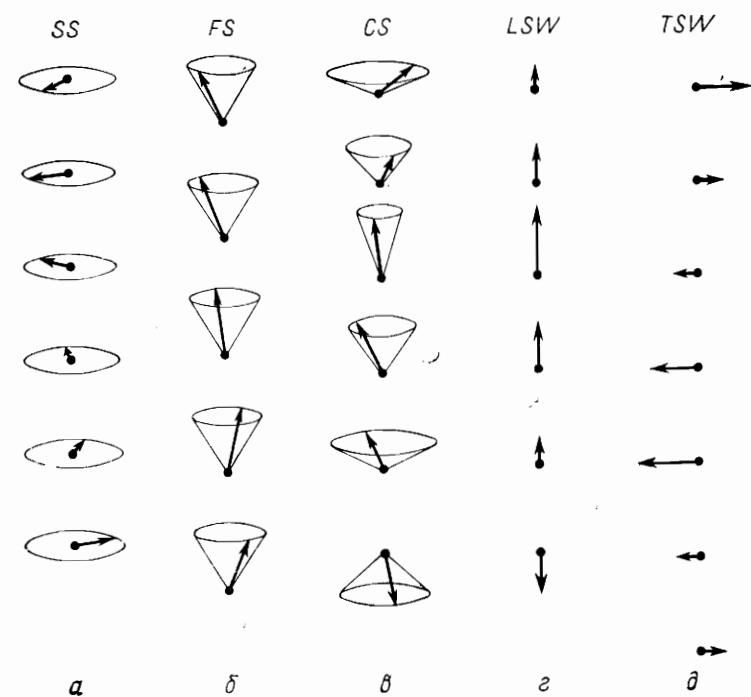


Рис. 5. Винтовые и «полуупорядоченные» магнитные структуры, наблюдающиеся в чистых редкоземельных металлах:
 SS — простая спираль; FS — ферромагнитная спираль; CS — сложная спираль; LSW — продольная спиновая волна; TSW — поперечная спиновая волна; ось z направлена вдоль оси гексагонального кристалла

Причина этого состоит в ограниченности шубниковского аппарата магнитной симметрии кристаллов.

Винтовые магнитные структуры. Третий недостаток шубниковского варианта магнитной симметрии яснее всего виден на примере *винтовых* магнитных структур. На рис. 5 приведены примеры этих структур для чистых редкоземельных металлов с общей пространственной группой $D_{6h}^4 = P6_3/mmc$.

Впервые на несоответствие между такими типами магнитных структур и шубниковским аппаратом магнитной симметрии было указано В. Е. Найшем [41—43]. Ясно видимая и довольно простая закономерность в ориентации спинов в таких структурах не может быть отражена в какой-либо шубниковской группе просто потому, что в арсенале шубниковской симметрии нет поворотов на некристаллографический угол φ . В приводимых примерах отсутствует, кроме того, и предельный переход (6.1).

«Полуупорядоченные» структуры. Наконец, иллюстрацией четвертого недостатка шубниковской симметрии являются так называемые «полуупорядоченные» структуры, примеры которых приведены на рис. 5, г и д. Удачного названия этому классу структур нет, и поэтому будем временно пользоваться этим термином. Примером продольной «полуупорядоченной» структуры L_{SW} может служить высокотемпературная фаза в чистом Ег: в ней отличны от нуля лишь z -проекции спинов, а их величина синусоидально модулирована вдоль этого же z -направления (другие примеры обсуждаются в разд. 21). Поскольку величина истинного атомного спина предполагается неизменной для каждого атома, то возникновение такой структуры можно интерпретировать так, что проекции атомных спинов в плоскости, перпендикулярной к оси z , не упорядочены. Такую структуру можно получить, например, из структуры типа CS , если считать неупорядоченными перпендикулярные к оси z проекции каждого атомного спина.

Поперечная «полуупорядоченная» структура TSW реализуется в высокотемпературной фазе HoAu_2 : в ней отличны от нуля (упорядочены) лишь y -проекции спинов, а их величина синусоидально модулирована вдоль направления x (другие примеры также обсуждаются в разд. 21). Подробности реализации таких структур можно найти в справочнике [176].

Симметрия таких магнитных структур в рамках шубниковской теории не может быть описана, так как входящие в аппарат шубниковской симметрии линейные ортогональные преобразования сохраняют модули атомных спинов.

7. Цветная магнитная симметрия

Основные определения. Из приведенного анализа недостатков шубниковской симметрии следует довольно естественный вывод о необходимости расширения арсенала операций магнитной симметрии, т. е. об обобщении самого этого понятия. Следует нагружать кристаллографические элементы g не только штрихом ($2'$, m' и т. п.), но и более разнообразными нагрузками. Переход от одного вида нагрузок к целому спектру нагрузок означает переход от черно-белой шубниковской симметрии к цветной (т. е. многоцветной). Например, содержание операции магнитной симметрии можно определить в общем случае так:

$$\mathcal{M}_P = g(\mathbf{r}) \cdot A(\mathbf{S}), \quad (7.1)$$

где в скобках указаны переменные (координаты атомов и компоненты их спинов), на которые действуют операторы g или A , причем A — любые повороты спина или его обращение. Будем далее называть в выражении (7.1) первый сомножитель $g(\mathbf{r})$ *операцией основы*, а вто-

рой $A(\mathbf{S})$ — *операцией нагрузок*. Хотя в таком более общем определении в качестве нагрузок может быть любой поворот спина, однако при конструировании из операций \mathcal{M}_P какой-нибудь конкретной замкнутой групповой совокупности, т. е. группы магнитной симметрии, на эти нагрузки автоматически накладываются жесткие ограничения. Например, в магнитной группе M_P полностью упорядоченного магнетика единичный элемент $g = 1$ группы основы не может в общем случае иметь никакой нагрузки; в противном случае это означало бы, что магнитная структура совпадает сама с собой просто при повороте всех атомных спинов на некоторый угол. Отсюда автоматически следует, что кристаллографический элемент $g = 2_z$ в такой группе может иметь в качестве нагрузки либо $1'$, либо поворот или антиповорот спинов на 180° вокруг какой-нибудь оси.

Цветные группы можно изображать геометрически такими же рисунками, как пространственные, если рисовать элементы g , имеющие разные нагрузки A , разными цветами. Число различных нагрузок, встречающихся у элементов некоторой магнитной группы M_P , равно числу различных цветов, необходимых для ее изображения.

Впервые такое обобщение магнитной симметрии кристаллов было предложено в работах В. Е. Найша [41—43]. Именно в определении (7.1) был получен конечный список допустимых магнитных операций \mathcal{M}_P , построены все точечные магнитные группы (598 цветных) и некоторые пространственные, а также продемонстрированы преимущества этого обобщения на примерах самых различных магнитных структур кристаллов: коллинеарных, неколлинеарных, винтовых, полуупорядоченных. Преимущество этих двух: 1) ясно видимая симметрия (закономерность) в винтовых, полуупорядоченных и вообще в сложных магнитных структурах отражается в соответствующей группе, тем самым симметрия вскрыта полностью; 2) в группу M_P входят с той или иной нагрузкой A все элементы g из группы G , и всегда есть предельный переход (6.1), т. е. выполнен критерий Ландау—Лифшица.

Четыре типа цветной симметрии. Идея цветной симметрии магнетиков более глубоко разработана в работах [33, 34]. В них было введено 4 типа цветной симметрии: P , Q , W_P , W_Q . Чтобы понять их внутреннее различие, рассмотрим сначала для примера элемент $2'_z$ шубниковской симметрии. Его действие на магнетик состоит в следующем: атомы переводятся из одного положения в другое с помощью операции 2_z ; аксиальные векторы атомных спинов меняют свое направление под действием операции, как основы 2_z , так и нагрузки $1'$, т. е. под действием g и A . Символически содержание шубниковской операции записывается так:

$$\mathcal{M}_Q = g(\mathbf{r}, \mathbf{S}) \cdot A(\mathbf{S}). \quad (7.2)$$

Сравнивая (7.1) и (7.2), можно видеть, что возможны два равноправных определения операций магнитной симметрии, в каждом из которых в качестве нагрузок A (S) могут быть повороты спина на любой угол или его обращение. Равенства (7.1) и (7.2) фактически являются первоначальными определениями P - и Q -видов цветной симметрии, соответственно. Если в общем определении (7.2) ограничить нагрузки A одним только обращением спина $1'$, то получим шубниковский вариант магнитной симметрии. Значит, шубниковская симметрия есть частный случай Q -вида цветной симметрии. Цветные же группы, полученные в работах [41—43], относятся к P -виду.

Наконец, если допустить, что нагрузка A в элементе $M = gA$, т. е. добавочные повороты атомных спинов, не обязательно одинакова для всех атомов кристалла, а в свою очередь, параметрически зависит от координат (например, она синусоидально модулирована по кристаллу), то возникают еще два вида цветной симметрии W_P и W_Q , соответственно:

$$\mathcal{M}_{W_P} = g(r) \cdot A_r(S); \quad \mathcal{M}_{W_Q} = g(r, S) \cdot A_r(S). \quad (7.3)$$

В работах [33, 34] детально разработана теория всех этих четырех видов цветной симметрии, продемонстрирована актуальность этих видов на конкретных примерах, а также составлены многочисленные таблицы для цветных групп.

По-видимому, введение четырех типов цветной симметрии не является необходимым. Можно оставить в рассмотрении либо тип P (и W_P), либо тип Q (и W_Q). Если снова обратиться к определению этих типов по формулам (7.1) и (7.2), то очевидно, что любой группе P -типа всегда можно поставить в соответствие группу Q -типа. Фактически группы P -типа совпадают с соответствующими группами Q -типа, отличаясь лишь внешней формой записи операций, совершаемых над магнетиком. Однако в различных конкретных случаях иногда удобнее бывает P -запись, а в других Q -запись групп. Таким образом, введение четырех типов цветных групп вместо двух обусловлено соображениями удобства, а не необходимости.

В работах [33, 34] рассмотрено много примеров записи цветных групп конкретных магнетиков. В качестве группы основы в них всюду берется пространственная (рентгеновская) группа парамагнитного состояния кристалла. В этом смысле всегда выполнен предельный переход (6.1), который теперь должен быть записан в несколько более общем виде:

$$\lim_{\{A_i\} \rightarrow 1} M = G, \quad (7.4)$$

где $\{A_i\}$ обозначает всю систему встречающихся в цветной группе M нагрузок

Общая оценка пути магнитной симметрии. Автоматическое выполнение критерия Ландау—Лифшица (7.4) имеет и обратную, негативную сторону. В самом деле, пусть парамагнитному состоянию кристалла соответствует пространственная группа G , а после фазового перехода в некоторое магнитоупорядоченное состояние в результате естественной *подстройки* кристаллической структуры под тип магнитного порядка точной пространственной группой окажется G' . Величина искажения структуры определяется величиной магнитоупругого взаимодействия λ . При желании всегда можно записать цветную группу магнитоупорядоченной фазы, выбрав в качестве группы основы либо G , либо G' . И то, и другое возможно.

В тех случаях, когда λ велико, т. е. эффект подстройки велик и надо учитывать его в теоретических построениях, требовать предельного перехода (7.4) к группе G не надо, достаточно потребовать, чтобы

$$\lim_{\{A_i\} \rightarrow 1} M = G', \quad (7.5)$$

Во всех таких случаях критерий Ландау—Лифшица будет выполнен уже на уровне шубниковских групп, и тогда для выполнения этого критерия нет необходимости вводить понятие цветной симметрии.

В тех случаях, когда λ мало (наиболее частый случай) и подстройка либо экспериментально не выявляется, либо мы сознательно хотим ею пренебречь в теоретических моделях, необходимо требовать выполнения критерия (7.4), и, как было показано выше, шубниковской группой в качестве M тут обойтись нельзя (критерий не будет выполнен).

Таким образом, вопрос о целесообразности использования цветной симметрии часто сводится к тем или иным качественным и количественным вариантам описания магнитоупругих явлений. С этой точки зрения необходимость в цветных группах возникает, строго говоря, лишь в искусственных теоретических моделях, игнорирующих некоторые магнитоупругие взаимодействия. Однако чаще всего в практике исследований имеет место именно такая ситуация. В то же время специфика описания симметрии винтовых и полуупорядоченных структур требует именно цветной симметрии.

В этом месте уместно поставить вопрос более радикально. Даже если найден удобный, верный и универсальный способ описания симметрии магнетиков с помощью цветных групп, то каково *конструктивное значение* этого факта? Ведь не сами цветные группы являются конечной целью исследования магнетиков. Может ли служить (а если может, то как именно?) известная цветная группа магнетика отправным пунктом для получения полезной информации для практических выводов о физических свойствах магнетиков? Нам кажется, что гораздо более перспективным с практической точ-

ки зрения является не «академический» путь магнитной симметрии, а альтернативный путь использования представлений пространственных групп и теории фазовых переходов.

В следующей главе будет показано, что обе актуальные для нейтронографии магнитных структур задачи — описание данной магнитной структуры и систематическое априорное построение различных магнитных структур для данного кристалла — успешно решаются на основе симметрийной теории фазовых переходов, в которой магнитная структура описывается с помощью разложения по базисным функциям неприводимых представлений пространственной группы кристалла. При таком подходе аппарат магнитной симметрии не потребуется вовсе, и будем обращаться к нему лишь в гл. 4 и 6 в практических задачах нейтронографии магнетиков. С другой стороны, обзор теории магнитной симметрии целесообразно было сделать, поскольку имеется довольно обширная литература по этим вопросам (см. также [20, 22, 24, 95]), но не существует ее критического анализа.

Симметрийный анализ магнитных структур на основе теории представлений

В данной главе развивается общий метод симметрийного анализа магнитных структур кристаллов на основе теории представлений пространственных групп, при котором магнитная структура разлагается по базисным функциям неприводимых представлений пространственной группы кристалла.

Использование основного предположения симметрийной теории фазовых переходов о том, что переход в низкосимметричную fazu происходит по одному неприводимому представлению группы симметрии исходной фазы, позволяет свести задачу определения возможных в данном кристалле магнитных структур к перебору вариантов смешивания базисных функций одного представления.

Проводится симметрийный анализ обменного гамильтонiana и показывается, какая информация о возможных магнитных структурах кристалла может быть получена из собственных функций этого гамильтонiana. Устанавливается симметрийная связь собственных состояний обменного гамильтонiana с базисными функциями неприводимых представлений пространственной группы.

Материал этой главы является основным рабочим методом использования симметрийного анализа в нейтронографии и в описании магнитных структур кристаллов.

8. Приводимые представления пространственной группы на базисе локализованных атомных функций

Основные понятия. В разд. 2 были рассмотрены неприводимые представления пространственных групп и было выяснено, что каждая группа характеризуется конечным набором неприводимых представлений, определяющимся ее структурой. Набор всех неприводимых представлений описывает саму пространственную группу, но не конкретный кристалл, задаваемый определенным заполнением атомами правильных систем точек. В теории физических свойств кристаллов большую роль играют *приводимые* представления пространственных групп, построенные на локализованных атомных функциях, тем самым включающих

информацию о конкретной структуре данного кристалла. Идея построения таких представлений состоит в следующем.

Пусть состояние каждого атома характеризуется некоторой атомной функцией, локализованной вблизи его равновесного положения в кристалле. Состояние кристалла в целом характеризуется набором таких функций, заданных для отдельных атомов и образующих некоторый многомерный вектор в пространстве атомных функций. Под действием элементов пространственной группы этот набор будет переводиться в другой набор атомных функций из того же пространства W , реализуя тем самым некоторое представление этой группы, которое в общем случае должно быть приводимым. Свойства этого представления зависят не только от структуры кристалла, т. е. от расположения атомов в пространстве, но и от физического содержания взятых атомных функций. Атомная функция может не описывать никакой специфической характеристики атома, кроме его определенного *номера* в кристалле, так что при действии элементов пространственной группы на кристалл все сводится к перестановке номеров атомов. В другом случае с каждым атомом может быть связана характеристика, описываемая *полярным вектором* (например, смещением атома или его электрическим дипольным моментом) или *аксиальным вектором* (псевдовектором), которым может быть магнитный момент атома. При действии элементов группы вместе с изменением номера атома будет преобразовываться и приписываемый ему вектор. Представления пространственной группы, порождаемые на базисе скалярных, векторных и псевдовекторных атомных функций, называют, соответственно, *перестановочным, механическим и магнитным*.

Механическое представление чрезвычайно полезно для описания колебательных (фононных) мод кристалла и было введено впервые [39] именно для этой цели. Оно оказалось также необходимым при описании структурных фазовых переходов дисторсионного типа. Мгновенное смещение атома из положения равновесия в фононной mode или статическое смещение при фазовом переходе и образует тот полярный вектор, который необходимо приписать каждому атому кристалла для описания его колебаний или его положения после структурного фазового перехода. Понятие магнитного представления связано с возможной ориентацией магнитных атомных моментов в кристалле, т. е. с его магнитной структурой. Ниже построим все три рассмотренных представления и выведем формулы, по которым можно выяснить состав каждого из приводимых представлений, т. е. разложить его по неприводимым представлениям пространственной группы. Далее будет дан рецепт построения базисных функций перестановочного, механического и магнитного представлений и будет указана связь базисных функций магнитного и перестановочного представлений с возможными магнитными структурами кристалла [130].

Перестановочное представление. Первой задачей является построение перестановочного представления $d_p^{\mathbf{k}}$ группы волнового вектора $G_{\mathbf{k}}$ для заданного луча \mathbf{k} . Переход к представлению $D_p^{\{\mathbf{k}\}}$, характеризуемому всей звездой $\{\mathbf{k}\}$, будет проанализирован ниже.

Рассмотрим кристалл, содержащий N примитивных ячеек с σ атомами в каждой из них, занимающими одну и ту же позицию в пространственной группе G . Введем базисное пространство W , в котором будем откладывать σN -мерные векторы состояний, каждому из которых соответствует набор атомных функций скалярного типа в количестве σN штук. В качестве координатных ортов этого σN -мерного пространства W выберем функции $\varphi_{\mathbf{k}}^j$, имеющие вид σN -мерных столбцов:

$$\varphi_{\mathbf{k}}^j = \sum_n^{\oplus} \varepsilon_0^j \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (8.1)$$

где ε_0^j — σ -мерный столбец, у которого все компоненты равны нулю, кроме одной, равной единице, соответствующей атому номера j в нулевой ячейке. Символ \sum_n^{\oplus} означает прямую сумму по всем N ячейкам кристалла, получаемым из нулевой ячейки трансляциями \mathbf{t}_n . Индекс \mathbf{k} у функции $\varphi_{\mathbf{k}}^j$ означает волновой вектор (в дальнейшем — первый луч \mathbf{k}_1 звезды $\{\mathbf{k}\}$ или ее единственный луч).

Функции $\varphi_{\mathbf{k}}^j$ являются собственными функциями оператора трансляции, поскольку, по определению (8.1), справедливо соотношение

$$T(\mathbf{t}_n) \varphi_{\mathbf{k}}^j = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t}_n) \varphi_{\mathbf{k}}^j. \quad (8.2)$$

Таким образом, функции $\varphi_{\mathbf{k}}^j$ являются функциями блоховского типа, и именно такой смысл имеет приписывание им индекса \mathbf{k} .

Посмотрим, как трансформируются функции $\varphi_{\mathbf{k}}^j$ под действием элементов $g = \{h | \tau_h\}$ группы волнового вектора $G_{\mathbf{k}}$. Под действием этого элемента атом с номером j и координатой \mathbf{r}_j из нулевой ячейки переходит в общем случае в атом с номером i другой ячейки:

$$g\mathbf{r}_j = h\mathbf{r}_j + \tau_h = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}_p(g, j), \quad (8.3)$$

что символически можно записать еще и так:

$$g(j0) \rightarrow (i\mathbf{a}_p). \quad (8.4)$$

При действии оператора $T(g)$ на функцию $\varphi_{\mathbf{k}}^j$ происходит трансформация атомного номера по формуле (8.4) и появление множителя $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p)$; волновой вектор \mathbf{k} при этом сохраняется, так как $g \in G_{\mathbf{k}}$.

Таким образом, результат действия оператора $T(g)$ на функцию $\varphi_{\mathbf{k}}^j$ можно записать в виде

$$T(g)\varphi_{\mathbf{k}}^j = \exp[-i\mathbf{ka}_p(g, j)]\varphi_{\mathbf{k}}^j. \quad (8.5)$$

Номер i в правой части определяется в соответствии с соотношением (8.3). Имеется в виду, что элемент g взят из нулевого блока группы $G_{\mathbf{k}}$. Если g содержит в себе трансляцию \mathbf{t}_n , т. е. $g = \{h | \mathbf{t}_h + \mathbf{t}_n\}$, то правая часть (8.5) умножается еще на e^{-iktn} . Кроме того, результатом действия оператора $T(g)$ на орт $\varphi_{\mathbf{k}}^j$ является некоторый другой вектор этого же пространства W с тем же самым \mathbf{k} , его можно написать в виде разложения (линейной комбинации) снова по ортам $\varphi_{\mathbf{k}}^i$:

$$T(g)\varphi_{\mathbf{k}}^j = \sum_i \{d_p^{\mathbf{k}}(g)\}_{ij} \varphi_{\mathbf{k}}^i. \quad (8.6)$$

Собственно говоря, это равенство как раз и выражает собой тот факт, что пространство W функций $\varphi_{\mathbf{k}}^j$ является базисным пространством для реализации представления группы $G_{\mathbf{k}}$.

Сравнение равенств (8.5) и (8.6) дает явный вид матрицы $d_p^{\mathbf{k}}$ перестановочного представления группы $G_{\mathbf{k}}$:

$$\{d_p^{\mathbf{k}}(g)\}_{ij} = \exp[-i\mathbf{ka}_p(g, j)]\delta_{i, g}. \quad (8.7)$$

В этом выражении δ -символ учитывает условие (8.4) перестановки атомов под действием элемента g .

Размерность матриц перестановочного представления равна $\sigma \times \sigma$, и ясно, что в общем случае оно должно разлагаться на неприводимые представления $d^{\mathbf{k}\nu}$ группы $G_{\mathbf{k}}$, что символически может быть записано

$$d_p^{\mathbf{k}} = \sum_{\nu} n_{\nu} d^{\mathbf{k}\nu}, \quad (8.8)$$

Кратность n_{ν} вхождения ν -го неприводимого представления определяется по общей формуле редуктирования (2.6):

$$n_{\nu} = \frac{1}{n(G_{\mathbf{k}})} \sum_{g \in G_{\mathbf{k}}} \chi_p^{\mathbf{k}}(g) \chi^{*\mathbf{k}\nu}(g), \quad (8.9)$$

где $\chi^{\mathbf{k}\nu}$ — характер неприводимого представления $d^{\mathbf{k}\nu}$, а $\chi_p^{\mathbf{k}}$ — характер перестановочного представления, который согласно соотношению (8.7) имеет вид

$$\chi_p^{\mathbf{k}}(g) = \sum_i e^{-i\mathbf{ka}_p(g, i)} \delta_{j, g}. \quad (8.10)$$

Выражение (8.9) еще не является рабочей формулой, поскольку число элементов в группе $G_{\mathbf{k}}$ порядка N . Но если сначала выполнить суммирование по целым трансляциям \mathbf{t}_n , то с учетом свойств

характеров (2.32) выделяется множитель N , который сразу сокращается, так как $n(G_{\mathbf{k}}) = Nn(G_{\mathbf{k}}^0)$, где $n(G_{\mathbf{k}})$ — полное число элементов в группе $G_{\mathbf{k}}$, а $n(G_{\mathbf{k}}^0)$ — число элементов в нулевом блоке $G_{\mathbf{k}}$ (или число элементов в точечной группе $G_{\mathbf{k}}^0$). В результате остается суммирование лишь по элементам нулевого блока группы $G_{\mathbf{k}}$, которое можно записать как суммирование по элементам группы $G_{\mathbf{k}}^0$:

$$n_{\nu} = \frac{1}{n(G_{\mathbf{k}}^0)} \sum_{g \in G_{\mathbf{k}}^0} \chi_p^{\mathbf{k}}(g) \chi^{*\mathbf{k}\nu}(g). \quad (8.11)$$

В выражении (8.10) для характера перестановочного представления суммирование идет фактически не по всем σ атомам ячейки, а лишь по тем, которые не меняют своего номера под действием элемента g . Поскольку атомы, занимающие различные кристаллографические позиции, не могут быть связаны элементами симметрии, то $\chi_p^{\mathbf{k}}(g)$ характеризует только одну позицию. Весь же характер перестановочного представления для кристалла — это набор величин $\chi_p^{\mathbf{k}}(g)$ для всех занятых атомами позиций.

Механическое представление. Пусть каждому атому кристалла приписан полярный вектор. Тогда состояние кристалла в целом описывается $3\sigma N$ -мерным столбцом, которому соответствует поле смещений всех атомов кристалла, т. е. проекции всех σN атомных векторов. Для исследования трансформационных свойств такого многомерного вектора состояния под действием элементов группы $G_{\mathbf{k}}$ удобно взять в качестве ортов $3\sigma N$ -мерные столбцы:

$$\varphi_{\mathbf{k}}^{j\beta} = \sum_n \varepsilon_0^{j\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}_n}, \quad (8.12)$$

где $\varepsilon_0^{j\beta}$ является 3σ -мерным столбцом, у которого все компоненты равны нулю, кроме одной, равной единице, соответствующей атому j нулевой ячейки кристалла и направлению отклонения β ($\beta = x, y, z$). Определение (8.12) служит естественным обобщением (8.1). Поэтому ясно, что функции $\varphi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$, так же как и функции $\varphi_{\mathbf{k}}^j$, являются собственными для оператора трансляции.

При действии элемента $g = \{h | \mathbf{t}_h\}$ группы $G_{\mathbf{k}}$ в дополнение к перестановкам атомов, рассмотренным выше, следует учесть поворот атомных векторов в трехмерном пространстве. Таким образом, результат действия оператора $T(g)$ на функцию $\varphi_{\mathbf{k}}^{j\beta}$ можно записать

$$T(g)\varphi_{\mathbf{k}}^{j\beta} = e^{-i\mathbf{ka}_p(g, j)} \sum_{\alpha} R_{\alpha\beta}^h \varphi_{\mathbf{k}}^{i\alpha}, \quad (8.13)$$

где $R_{\alpha\beta}^h$ — матрица поворота, соответствующая поворотной части элемента $\{h | \mathbf{t}_h\}$ — см. (1.4). Смена атомных номеров происходит

по-прежнему по соотношению (8.3). Преобразованный вектор (8.13) можно снова разложить по ортам:

$$T(g)\varphi_{\kappa}^{j\beta} = \sum_{i\alpha} \{d_m^{\kappa}(g)\}_{i\alpha, j\beta} \varphi_{\kappa}^{i\alpha}. \quad (8.14)$$

Это соотношение определяет собой *механическое представление* d_m^{κ} . Из сравнения выражений (8.13) и (8.14) получаем явный вид его матриц:

$$\{d_m^{\kappa}(g)\}_{i\alpha, j\beta} = \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)] R_{\alpha\beta}^h \delta_{i, g_j}. \quad (8.15)$$

Их размерность $3\sigma \times 3\sigma$, что в три раза больше размерности его матриц перестановочного представления. Поэтому разложение на неприводимые представления $d^{\kappa\gamma}$ группы G_{κ} должно быть иным, чем разложение перестановочного представления. Это разложение определяется с помощью той же формулы (8.11), в которой $\chi_p^{\kappa}(g)$ надо заменить на $\chi_m^{\kappa}(g)$ — *характер механического представления*:

$$\chi_m^{\kappa}(g) = \text{Sp } R^h \sum_i \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)] \delta_{j, g_j}, \quad (8.16)$$

где $\text{Sp } R^h$ — шпур матрицы поворота $R_{\alpha\beta}^h$ для элемента $g = \{h | \tau_h\}$.

Механическому представлению можно дать иную трактовку, если учесть, что действие элемента группы на атом, снабженный вектором, можно представить как две независимые операции: одна действует непосредственно на координату атома, а вторая — на приписываемый ему вектор. Тогда введенные выше функции $\varphi_{\kappa}^{j\beta}$ должны преобразовываться по представлению

$$\tilde{d}_m^{\kappa} = d_p^{\kappa} \times V, \quad (8.17)$$

являющемся прямым произведением перестановочного представления d_p^{κ} и представления V , по которому преобразуется полярный вектор. Поскольку характер представления V равен $\text{Sp } R^h$, то характеры представлений d_m^{κ} и \tilde{d}_m^{κ} совпадают, как видно из выражений (8.10), (8.16) и (8.17). Это означает эквивалентность представлений d_m^{κ} и \tilde{d}_m^{κ} .

Магнитное представление. Как указывалось в начале раздела, магнитное представление возникает, когда атомам кристалла приписывается аксиальный вектор, например магнитный момент. Введем $3\sigma_m N$ -мерные столбцы (σ_m — число магнитных атомов в примитивной ячейке кристалла):

$$\varphi_{\kappa}^{j\beta} = \sum_n \sigma_0^{j\beta} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (8.18)$$

где $\sigma_0^{j\beta}$ — $3\sigma_m$ -мерный столбец, у которого все компоненты равны нулю, кроме одной, равной единице, соответствующей β -проекции

аксиального вектора j -го магнитного атома в нулевой ячейке. Так же, как в случае механического представления, будем изучать трансформационные свойства многомерного вектора (8.18), позволяющие построить *магнитное представление* d_m^{κ} . Отличие вывода состоит в учете того, что аксиальный вектор не меняет знака при инверсии. Поэтому вместо матрицы поворотного преобразования $R_{\alpha\beta}^h$ в (8.13) следует теперь писать $\delta_h R_{\alpha\beta}^h$, где $\delta_h = 1$, если h — обычный поворот, и $\delta_h = -1$, если h — инверсионный поворот.

Таким образом, действие оператора $T(g)$ на функцию $\varphi_{\kappa}^{j\beta}$ можно записать в виде

$$T(g)\varphi_{\kappa}^{j\beta} = \sum_{i\alpha} \{d_m^{\kappa}(g)\}_{i\alpha, j\beta} \varphi_{\kappa}^{i\alpha}, \quad (8.19)$$

где

$$\{d_m^{\kappa}(g)\}_{i\alpha, j\beta} = \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)] \delta_h R_{\alpha\beta}^h \delta_{i, g_j}. \quad (8.20)$$

матрица магнитного представления размерности $3\sigma_m \times 3\sigma_m$. Из соотношения (8.20) следует выражение для *характера магнитного представления*:

$$\chi_m^{\kappa}(g) = \delta_h \text{Sp } R^h \sum_i \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)] \delta_{j, g_j}, \quad (8.21)$$

позволяющее редуцировать d_m^{κ} на неприводимые представления группы G_{κ} с помощью формулы, аналогичной (8.11):

$$n_v = \frac{1}{n(G_{\kappa}^0)} \sum_{h \in G_{\kappa}^0} \chi_m^{\kappa}(g) \chi^{*\kappa v}(g). \quad (8.22)$$

Подчеркнем еще раз, что отличие магнитного представления от механического состоит в следующем: 1) различны трансформационные свойства аксиального и полярного векторов; 2) в формировании механического представления участвуют все атомы кристалла, а магнитного — только атомы, обладающие магнитным моментом. Поэтому и размерности этих представлений для одного и того же кристалла в общем случае различны и определяются числом всех или только магнитных атомов в ячейке.

Из такой аналогии механического и магнитного представлений следует, что и в случае магнитного представления существует соотношение типа (8.17):

$$\tilde{d}_m^{\kappa} = d_p^{\kappa} \times V', \quad (8.23)$$

показывающее, что магнитное представление является прямым произведением перестановочного представления d_p^{κ} на представление V' , по которому преобразуется аксиальный вектор.

Пример. Построим магнитное представление d_m^k для кристалла CrCl_2 (пространственная группа этого соединения D_{2h}^{12} изображена на рис. 2, а, кристаллическая структура описана в разд. 5, а элементарная ячейка изображена на рис. 4, а). Два магнитных атома Cr имеют координаты 1 (0 0 0), 2 (1/2 1/2 1/2) (позиция 2 (a) группы) в системе координат W_{IT} . При использовании таблиц неприводимых представлений Ковалева необходимо перейти к системе координат W_k . Как отмечалось в разд. 1, для этого надо добавить к координатам атомов в системе W_{IT} постоянный сдвиг 0 0 — 1/4. Получим: 1 (0 0 — 1/4), 2 (1/2 1/2 1/4). Запись элементов нулевого блока группы D_{2h}^{12} по Вигнеру — Зейтцу в системе W_k имеет вид (1.6).

Как будет показано ниже, найденная из нейтронографических исследований магнитная структура CrCl_2 тесно связана с базисными функциями магнитного представления d_m^k , где k — единственный луч звезды $\{\mathbf{k}_{23}\}$ группы D_{2h}^{12} : $k = 1/2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$. Поскольку звезда однолучевая, $G_k = G = D_{2h}^{12}$, и задача состоит в построении магнитного представления d_m^k с этим лучом.

Прежде всего следует посмотреть, как преобразуются номера атомов Cr при действии элементов группы $G_k = G$. Рассмотрим для примера действие элемента:

$$\begin{aligned} \{h_2 | 1/2 1/2 0\} (0 0 - 1/4) &= (0 0 1/4) + (1/2 1/2 0) = (1/2 1/2 1/4), \\ \{h_2 | 1/2 1/2 0\} (1/2 1/2 1/4) &= (1/2 - 1/2 - 1/4) + (1/2 1/2 0) = \\ &= (0 0 - 1/4) + (1 0 0). \end{aligned}$$

Отсюда видно, что под действием элемента $\{h_2 | 1/2 1/2 0\}$ атом 1 переходит в 2, а 2 в 1, причем возвращающая трансляция a_p для атома 2 равна (100). Вся система переходов атомов под действием элементов нулевого блока группы $G_k = G$ сведена в табл. 8.

Вычислим теперь характеры $\chi_m^k(g)$ магнитного представления. В соответствии с выражением (8.16) надо суммировать лишь по тем атомам, которые не меняют номеров под действием элемента g . Например, для элемента $\{h_4 | 0 0 0\}$ получаем

$$\chi_m^k(\{h_4 | 0 0 0\}) = -1 \left\{ 1 + \exp \left[-i \frac{1}{2} (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) (-\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2) \right] \right\} = 0.$$

(возвращающая трансляция для атома 2 под действием элемента $\{h_4 | 0 0 0\}$ равна $(\bar{1}\bar{1}0)$, или, в терминах кратчайших трансляций: $a_p = -\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2$). Действуя аналогичным образом, получаем: $\chi_m^k(\{h_1 | 0 0 0\}) = 6$ и $\chi_m^k(\{h_{25} | 0 0 1/2\}) = -6$, характеры остальных элементов равны нулю.

Разложение магнитного представления по неприводимым представлениям группы $G_k = G$ производится по формулам (8.8) и (8.22). Используя матрицы неприводимых представлений τ_1 и τ_2

Таблица 8. Переходы атомов Cr в кристалле CrCl_2 под действием элементов группы D_{2h}^{12}

Атом	Элементы симметрии							
	h_1	h_2	h_3	h_4	h_{25}	h_{26}	h_{27}	h_{28}
1	1	2	2	1	001	—	2	1
a_p	—	—	—	—	001	—	—	001
2	2	1	1	2	2	1	1	2
a_p	—	100	010	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	011	101	—

группы G_k , выписанные в табл. 4, получаем: $n_1 = 0$ и $n_2 = 3$, так что магнитное представление d_m^k имеет для CrCl_2 следующий состав:

$$d_m^k = 3\tau_2. \quad (8.24)$$

Поскольку τ_2 — двумерное представление, размерность d_m^k равна 6, как и должно быть, так как при двух магнитных атомах на примитивную ячейку $3\sigma_m = 6$.

9. Базисные функции неприводимых представлений пространственных групп

Построенные в предыдущем разделе приводимые представления пространственных групп имеют в качестве базиса локализованные атомные функции кристалла. Разложение этих представлений на неприводимые представления группы позволяют получить в указанном базисе сами базисные функции неприводимых представлений, которые представляют собой некоторые симметризированные комбинации атомных функций. Как уже говорилось, атомные функции могут быть выбраны трех видов: скалярные, векторные и псевдовекторные. Соответственно можно получить три типа базисных функций неприводимых представлений. Векторными и псевдовекторными базисными функциями служат симметризованные комбинации из атомных смещений или атомных магнитных моментов кристалла. Они могут быть использованы для исследования колебаний кристаллической решетки и магнитной структуры кристалла.

Для построения базисных функций ψ_λ^{kv} неприводимых представлений группы G_k можно воспользоваться общей формулой оператора проектирования (2.12):

$$\psi_\lambda^{kv} = \frac{1}{N} \sum_{g \in G_k} d_{\lambda\mu}^{*kv}(g) T(g) \varphi. \quad (9.1)$$

Здесь φ — некоторая стартовая функция, а $d_{\lambda\mu}^{\kappa\nu}$ — матрицы выбранного неприводимого представления $d^{\kappa\nu}$. Если фиксировать индекс μ , то формула (9.1) определяет собой l_v штук базисных функций l_v -мерного неприводимого представления $d^{\kappa\nu}$. Выбирая в качестве стартовой функции вектор состояния в пространстве W локализованных атомных функций, получим один из трех типов базисных функций — скалярный, векторный или псевдовекторный.

Скалярный базис. В качестве стартовой функции возьмем орт φ_k^i пространства W перестановочного представления, а действие на него оператора $T(g)$ выпишем из соотношения (8.6). Тогда выражение (9.1) примет вид

$$\psi_{\lambda}^{\kappa\nu} = \frac{1}{N} \sum_{g \in G_k} d_{\lambda\mu}^{*\kappa\nu}(g) \sum_i \{d_p^{\kappa}(g)\}_{ij} \varphi_k^i. \quad (9.2)$$

Суммирование по целым трансляциям можно выполнить с использованием (2.31). Подставляя сюда явный вид матриц перестановочного представления, получаем

$$\psi_{\lambda}^{\kappa\nu} = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda\mu}^{*\kappa\nu}(g) \sum_i \exp[-i\mathbf{ka}_p(g, j)] \delta_{i, gj} \varphi_k^i, \quad (9.3)$$

где суммирование ведется по элементам нулевого блока группы G_k . Учитывая явный вид (8.1) функции-столбца φ_k^i , представим и базисную функцию $\psi_{\lambda}^{\kappa\nu}$ в той же форме:

$$\psi_{\lambda}^{\kappa\nu} = \sum_n E_{\lambda}^{\kappa\nu} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (9.4)$$

где $E_{\lambda}^{\kappa\nu}$ обозначает σ -мерный вектор-столбец:

$$E_{\lambda}^{\kappa\nu} = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda\mu}^{*\kappa\nu}(g) \sum_i \exp[-i\mathbf{ka}_p(g, j)] \delta_{i, gj} e_0^i, \quad (9.5)$$

который, в свою очередь, удобно записать в виде прямой суммы:

$$E_{\lambda}^{\kappa\nu} = \sum_{i=1}^{\sigma} \varphi \left(\begin{array}{c|c} \kappa\nu & i \\ \lambda & \end{array} \right) \quad (9.6)$$

σ штук скалярных величин

$$\varphi \left(\begin{array}{c|c} \kappa\nu & i \\ \lambda & \end{array} \right) = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda\mu}^{*\kappa\nu}(g) \exp[-i\mathbf{ka}_p(g, j)] \delta_{i, g[j]}. \quad (9.7)$$

В последней формуле в квадратные скобки заключили индексы μ и j , которые фиксируются. Эти индексы определяют некоторый *старт* для построения базисных функций. Изменение старта приводит либо к новой системе базисных функций (для тех случаев, когда данное неприводимое представление содержится не один раз

в составе перестановочного), либо к нулю. Если в кристалле атомами занято несколько позиций кратных точек, то в формулу (9.7) необходимо подставлять в качестве индекса j номер одного из атомов данной позиции, чтобы получить набор функций $\varphi \left(\begin{array}{c|c} \kappa\nu & i \\ \lambda & \end{array} \right)$ для этой позиции, а затем таким же способом получать функции для других позиций.

Итак, формулы (9.4), (9.6) и (9.7) определяют l_v штук σN -мерных столбцов, преобразующихся по представлению $d^{\kappa\nu}$ группы G_k .

Векторный базис. Теперь в качестве стартовой функции возьмем выражение (8.12) для орта пространства механического представления. Делая те же преобразования, что и в случае скалярного базиса, вместо (9.3) теперь получаем

$$\psi_{\lambda}^{\kappa\nu} = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda\mu}^{*\kappa\nu}(g) \sum_{ia} \exp[-i\mathbf{ka}_p(g, j)] \delta_{i, gj} R_{\alpha\beta}^h \varphi_k^{i\alpha}. \quad (9.8)$$

Учитывая явный вид функций $\varphi_k^{i\alpha}$ (8.12), представим полученное выражение в виде прямой суммы:

$$\psi_{\lambda}^{\kappa\nu} = \sum_n E_{\lambda}^{\kappa\nu} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n) \quad (9.9)$$

3σ -мерных векторов

$$E_{\lambda}^{\kappa\nu} = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda\mu}^{*\kappa\nu}(g) \sum_{ia} \exp[-i\mathbf{ka}_p(g, j)] \delta_{i, gj} R_{\alpha\beta}^h e_0^{i\alpha}. \quad (9.10)$$

В свою очередь, такой многомерный вектор удобно представить в виде прямой суммы σ штук трехмерных векторов $e \left(\begin{array}{c|c} \kappa\nu & i \\ \lambda & \end{array} \right)$:

$$E_{\lambda}^{\kappa\nu} = \sum_{i=1}^{\sigma} e \left(\begin{array}{c|c} \kappa\nu & i \\ \lambda & \end{array} \right), \quad (9.11)$$

где

$$e \left(\begin{array}{c|c} \kappa\nu & i \\ \lambda & \end{array} \right) = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda\mu}^{*\kappa\nu}(g) \exp[-i\mathbf{ka}_p(g, j)] \delta_{i, gj} \begin{pmatrix} R_x^h [\beta] \\ R_y^h [\beta] \\ R_z^h [\beta] \end{pmatrix}. \quad (9.12)$$

Вектор $e \left(\begin{array}{c|c} \kappa\nu & i \\ \lambda & \end{array} \right)$ имеет наглядный физический смысл. Он описывает смещение i -го атома, участвующего в λ -й моде нормального колебания, характеризуемого индексами $\kappa\nu$ неприводимого представления. Индексы μ , j и β , заключенные в квадратные скобки в выражении (9.12), должны фиксироваться. Формулы (9.9), (9.11) и (9.12) определяют $3\sigma N$ -мерный столбец, преобразующийся по неприводимому представлению группы G_k .

Псевдовекторный базис. В качестве стартовой функции теперь надо взять выражение (8.18) для орта $\varphi_k^{i\beta}$ пространства магнитного

представления. Вывод формул для базисных функций $\Psi_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu}$ полностью аналогичен случаю механического представления, потому приведем лишь окончательные результаты [27, 130].

Базисная функция, преобразующаяся по неприводимому представлению $d_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu}$, представляет собой $3\sigma_L$ -мерный столбец, который можно записать в виде прямой суммы:

$$\Psi_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} = \sum_n^{\oplus} \sigma_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} \exp(i\mathbf{k}\tau_n), \quad (9.13)$$

где $\sigma_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu}$ — $3\sigma_m$ -мерный столбец. Его также можно представить в виде прямой суммы σ_m аксиальных трехмерных векторов $\mathbf{S}_{(\lambda)}^{\mathbf{k}\nu} | i\rangle$, отнесенных к отдельным атомам i нулевой примитивной ячейки кристалла:

$$\sigma_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} = \sum_{i=1}^{\sigma_m} \mathbf{S}_{(\lambda)}^{\mathbf{k}\nu} | i\rangle, \quad (9.14)$$

где

$$\mathbf{S}_{(\lambda)}^{\mathbf{k}\nu} | i\rangle = \sum_{h \in G_{\mathbf{k}}^0} d_{\lambda}^{*\mathbf{k}\nu} | \mu \rangle (g) \exp[-i\mathbf{k}\alpha_p(g, j)] \delta_{i, g | j} \delta_h \begin{pmatrix} R_x^h | \beta \rangle \\ R_y^h | \beta \rangle \\ R_z^h | \beta \rangle \end{pmatrix}. \quad (9.15)$$

Векторы $\mathbf{S}_{(\lambda)}^{\mathbf{k}\nu} | i\rangle$, так же как и векторы $\mathbf{e}^{\mathbf{k}\nu} | i\rangle$, определяющие функции векторного базиса, имеют определенное физическое толкование. Они могут рассматриваться как векторы атомных магнитных моментов кристалла, образующих магнитную структуру с волновым вектором \mathbf{k} .

Пример. Вычислим псевдовекторные базисные функции неприводимых представлений группы $G_{\mathbf{k}}$ с волновым вектором $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ для кристалла CrCl_2 . Магнитное представление $d_m^{\mathbf{k}}$ для этого кристалла было построено в разд. 8: оно состоит из трехкратно повторенного двумерного неприводимого представления τ_2 — см. формулу (8.24). Это означает, что, выбирая подходящим образом старт, можно по формуле (9.15) получить три независимых набора базисных функций (по две базисные функции с $\lambda = 1$ и $\lambda = 2$ в каждом наборе, так как представление τ_2 двумерно).

Входящие в (9.15) матрицы $d_{\lambda\mu}^{\mathbf{k}\nu}$ приведены в табл. 4 в двух видах: комплексном и вещественном. Проделаем вначале процедуру построения базисных функций с комплексными матрицами $d_{\lambda\mu}^{\mathbf{k}\nu}$ из табл. 4. Фиксируем индексы μ, j и β следующим образом: $\mu = 1$, $j = 1$, $\beta = z$. Для вычисления векторов \mathbf{S} на атоме 1 в выражении (9.15) необходимо суммировать по элементам h , удовлетворяющим

условию: $g\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1 + \mathbf{a}_p$. Таких элементов, как видно из табл. 8, четыре: h_1, h_4, h_{25}, h_{28} . Выполняя суммирование по ним, находим

$$\mathbf{S} \left(\begin{matrix} \mathbf{k}\tau_2 \\ \lambda \end{matrix} \middle| 1 \right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S} \left(\begin{matrix} \mathbf{k}\tau_2 \\ \lambda \end{matrix} \middle| 2 \right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2i \end{pmatrix}, \quad (9.16)$$

При вычислении векторов \mathbf{S} для атома 2 суммирование идет по элементам h_2, h_3, h_{26}, h_{27} , удовлетворяющим условию $g\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 + \mathbf{a}_p$:

$$\mathbf{S} \left(\begin{matrix} \mathbf{k}\tau_2 \\ \lambda \end{matrix} \middle| 2 \right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S} \left(\begin{matrix} \mathbf{k}\tau_2 \\ \lambda \end{matrix} \middle| 2 \right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2i \end{pmatrix}. \quad (9.17)$$

Выбирая $\beta = y$ и $\beta = x$ при тех же μ и j , получаем два других линейно независимых набора базисных функций. Результаты вычислений представлены в верхней части табл. 9 (здесь опущен несущественный нормировочный множитель 2 при каждом из найденных векторов, причем для удобства записи трехкомпонентный вектор-столбец изображен строкой).

Полученные базисные функции оказались комплексными из-за комплексности использованных матриц представления τ_2 из табл. 4. Но представление τ_2 вещественно, процедура его овеществления с помощью унитарного преобразования U обсуждалась в разд. 2, его вещественные матрицы были приведены в той же табл. 4. Можно перейти сейчас к вещественному базису $\mathbf{S}_{(\lambda)}^{\mathbf{k}\tau_2} | i\rangle$, и сделать это можно двумя путями: либо произвести заново построение базисных функций по (9.15), но уже с вещественными матрицами, либо полученные выше в (9.16)–(9.17) комплексные базисные функции подвергнуть тому же унитарному преобразованию U . Эквивалентность обоих путей следует из соотношений (2.38):

$$\tilde{\Psi}_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} = U \Psi_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} U^{-1}, \quad \tilde{\Psi}_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} = U \Psi_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu}. \quad (9.18)$$

Для представления τ_2 такой унитарной матрицей U является матрица

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}, \quad U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix},$$

а само овеществление полученных в (9.16), (9.17) базисных функций $\Psi_1^{\mathbf{k}\tau_2}$ и $\Psi_2^{\mathbf{k}\tau_2}$ имеет вид

$$(\tilde{\Psi}_1^{\mathbf{k}\tau_2}, \tilde{\Psi}_2^{\mathbf{k}\tau_2}) = (\Psi_1^{\mathbf{k}\tau_2}, \Psi_2^{\mathbf{k}\tau_2}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} = (\Psi_1^{\mathbf{k}\tau_2}, -i\Psi_2^{\mathbf{k}\tau_2}).$$

Овеществленные базисные функции также включены в табл. 9. Естественно, что те же вещественные функции получились бы здесь, если бы, опираясь на вещественные матрицы представления τ_2

Таблица 9. Базисные функции двумерного неприводимого представления τ_2 для однолучевой звезды $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ группы D_{2h}^{12} кристалла CrCl_2

Базисные функции	$\psi_{\lambda}^{\mathbf{k} \tau_2(1)}$	$\psi_{\lambda}^{\mathbf{k} \tau_2(2)}$	$\psi_{\lambda}^{\mathbf{k} \tau_2(3)}$
Старт	$\beta = x$	$\beta = y$	$\beta = z$
Атомы	1 2	1 2	1 2
$\lambda = 1$	1 0 0 1 0 0	0 1 0 0 1 0	0 0 1 0 0 1
$\lambda = 2$	$\bar{1} 0 0 i 0 0$	$0 \bar{1} 0 0 \bar{1} 0$	$0 0 i 0 0 i$
Овеществленный базис			
$\lambda = 1$	1 0 0 1 0 0	0 1 0 0 1 0	0 0 1 0 0 1
$\lambda = 2$	$\bar{1} 0 0 1 0 0$	$0 \bar{1} 0 0 \bar{1} 0$	$0 0 1 0 0 1$

из табл. 4, мы производили независимое их построение снова по формуле (9.15).

Выбор других фиксированных индексов (например, других μ и j) приведет либо к функциям, линейно зависимым от найденных выше, либо к нулям. Линейно независимых наборов имеется ровно столько, сколько раз данное неприводимое представление содержится в магнитном.

Построение базисных функций для лучей звезды. Выше построены базисные функции неприводимых представлений группы волнового вектора. Неприводимые представления всей пространственной группы реализуются на базисе, включающем базисные функции для всех лучей \mathbf{k}_L звезды $\{\mathbf{k}\}$. Для каждого луча можно, конечно, независимым образом построить свой базис, пользуясь теми же выведенными формулами. Однако есть простой способ выражения базисных функций для любого луча звезды через базисные функции одного первого луча \mathbf{k}_1 .

Для вывода подобной связи этих функций вспомним соотношение (2.27), выражающее луч \mathbf{k}_L звезды через луч \mathbf{k}_1 : $\mathbf{k}_L = g_L \mathbf{k}_1$. Соответственно этому группа волнового вектора $G_{\mathbf{k}_L}$ сопряжена с группой $G_{\mathbf{k}_1}$, элементом $g_L : G_{\mathbf{k}_L} = g_L G_{\mathbf{k}_1} g_L^{-1}$. Аналогичной будет и связь между их представлениями, а следовательно, и между их базисными функциями:

$$d^{\mathbf{k} L \nu}(g) = d^{\mathbf{k}_1 \nu}(g_L g g_L^{-1}), \quad \psi_{\lambda}^{\mathbf{k} L \nu} = T(g_L) \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}_1 \nu}. \quad (9.19)$$

Окончательные ответы зависят от того, какой базис группы имеется в виду — скалярный, векторный или псевдовекторный. Пользуясь соотношениями (8.5) и (8.13), описывающими действие оператора $T(g)$ на базисные функции перестановочного, механического и магнитного представлений, можно получить следующие соотношения для атомных компонент базисных функций неприводимого представления $d^{\mathbf{k} L \nu}$:

$$\Phi\left(\frac{\mathbf{k}_L \nu}{\lambda} \mid i'\right) = \exp[-\mathbf{k}_L \mathbf{a}_p(g_L, i)] \Phi\left(\frac{\mathbf{k}_1 \nu}{\lambda} \mid i\right), \quad (9.20)$$

$$e\left(\frac{\mathbf{k}_L \nu}{\lambda} \mid i'\right) = \exp[-i\mathbf{k}_L \mathbf{a}_p(g_L, i)] R^{h_L} e\left(\frac{\mathbf{k}_1 \nu}{\lambda} \mid i\right), \quad (9.21)$$

$$S\left(\frac{\mathbf{k}_L \nu}{\lambda} \mid i'\right) = \exp[-i\mathbf{k}_L \mathbf{a}_p(g_L, i)] \delta_{h_L} R^{h_L} S\left(\frac{\mathbf{k}_1 \nu}{\lambda} \mid i\right), \quad (9.22)$$

соответственно, для скалярного, векторного и псевдовекторного базисов. В формулах (9.20) — (9.22) соответствие между номерами атомов i и i' , а также вектор \mathbf{a}_p определяются равенствами

$$g_L \mathbf{r}_i = h_L \mathbf{r}_i + \tau_{h_L} = \mathbf{r}_{i'} + \mathbf{a}_p(g_L, i). \quad (9.23)$$

Символ R^{h_L} означает матрицу поворота вектора под действием поворотной части элемента $g_L = \{h_L \mid \tau_{h_L}\}$.

Таким образом, для получения базисных функций для всех лучей звезды достаточно иметь их для одного (первого) луча, а также таблицу перестановок атомов и возвращающих векторов \mathbf{a}_p под действием элементов-представителей.

Ортогональность и нормировка. Известно (см., например, [39]), что базисные функции неэквивалентных неприводимых представлений любой группы ортогональны. В применении к базисным функциям $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k} \nu}$ и $\psi_{\lambda'}^{\mathbf{k}' \nu'}$ неэквивалентных неприводимых представлений пространственной группы эту ортогональность можно записать в символическом виде:

$$\psi_{\lambda}^{+\mathbf{k} \nu} \psi_{\lambda'}^{\mathbf{k}' \nu'} \sim \delta_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} \delta_{\nu \nu'} \delta_{\lambda \lambda'}, \quad (9.24)$$

где $\psi_{\lambda}^{+\mathbf{k} \nu}$ — многомерный вектор (строка), комплексно-сопряженный с вектором (столбцом) $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k} \nu}$.

Рассмотрим более подробно случай псевдовекторного базиса (9.13). Непосредственным вычислением легко установить ортогональность функций по индексам \mathbf{k} и \mathbf{k}' . В самом деле, по формуле (9.13)

$$\psi_{\lambda}^{+\mathbf{k} \nu} \psi_{\lambda'}^{\mathbf{k}' \nu'} = \sigma_{\lambda'}^{+\mathbf{k} \nu} \sigma_{\lambda'}^{\mathbf{k}' \nu'} \sum_n \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{t}_n]. \quad (9.25)$$

Сумма по всем трансляциям кристалла t_n в пределе $N \rightarrow \infty$ выражается через сумму по векторам \mathbf{b} обратной решетки:

$$\sum_n \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') t_n] = N \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{b}}. \quad (9.26)$$

Отсюда видно, что для неэквивалентных векторов \mathbf{k} и \mathbf{k}' выражение (9.26) [а вместе с ним и (9.25)] обращается в нуль. В практике вычислений приходится иметь дело с ортогональностью базисных функций в пределах одной звезды $\{\mathbf{k}\}$, все лучи которой неэквивалентны по определению. Тем самым имеет место ортогональность базисных функций для разных лучей.

Рассмотрим теперь ортогональность по второму индексу v . Подставим (9.25) в (9.24) и снимем множитель $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$. Принимая во внимание явный вид (9.14) многомерного вектора d_{λ}^{kv} , получаем соотношение ортогональности атомных компонент базисных функций по индексам v и λ :

$$\sum_{\lambda=1}^{\sigma_m} S^*(\lambda | v) S(\lambda' | v) \sim \delta_{vv} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (9.27)$$

И в этом случае ортогональность имеет место лишь для неэквивалентных представлений с номерами v и v' . Как было показано в разд. 8, неприводимое представление d^{kv} может входить в состав магнитного представления d_m^k не один раз. Такие повторяющиеся представления эквивалентны, и для них базисных функций в общем случае нет ортогональности (9.27), но для неприводимых представлений d^{kv} с разными номерами v ортогональность имеет место.

Из соотношения (9.27) следует, в частности, что сумма квадратов модулей векторов S по всем магнитным атомам примитивной ячейки является величиной постоянной для данного неприводимого представления, т. е. она одинакова для всех базисных функций, нумеруемых индексом λ . Для величины $S(\lambda | i)$ непосредственно из (9.15) получаем

$$\left| S(\lambda | i) \right|^2 = \sum_{h \in G_k^0} \delta_{i,g} | d_{\lambda h}^{kv}(g) |^2. \quad (9.28)$$

Следовательно, в общем случае модуль вектора $S(\lambda | i)$ для отдельных атомов не сохраняется в данной базисной функции. Только для одномерных представлений, для которых $| d_{\lambda h}^{kv}(g) |^2 = 1$, а также в случае одного атома на примитивную ячейку, когда $\delta_{i,g} = 1$, величины атомных векторов в базисной функции одинаковы, см. формулу (9.28).

На этом заканчивается общее изложение вопросов теории симметрии кристаллов и представлений пространственных групп. Рассмотренные вопросы составляют тот необходимый математиче-

ский аппарат, на основе которого далее ведется описание различных магнитных структур кристаллов и устанавливается схема систематического перебора магнитных структур в заданном кристалле. В дополнение к теоретико-групповым методам большую роль в этом играют основные положения теории фазовых переходов, изложенные в следующем разделе.

10. Концепция фазовых переходов в описании магнитных структур

Магнитная структура как результат фазового перехода. Каждая магнитная структура может рассматриваться как результат фазового перехода из некоторой *исходной фазы* кристалла. В качестве исходной фазы здесь всюду имеется в виду парамагнитная фаза, но сам термин «исходная фаза» может иметь не обязательно буквальный смысл, т. е. данное магнитное состояние не обязательно достигается в опыте путем непосредственного фазового перехода из исходной фазы. Понятие об исходной фазе является более общим, но вернемся к этому вопросу позже.

Хотя можно не заниматься при этом самим фазовым переходом, тем не менее полезной для классификации и описания магнитных структур кристаллов является именно «фазовопереходная» терминология. Покажем, каким образом общая концепция симметрийной теории фазовых переходов может быть применена к задаче о перечислении возможных магнитных структур в заданном кристалле, весьма актуальной при проведении нейтронографического опыта.

В основе симметрийной теории фазовых переходов лежит известная формула [36]:

$$\delta\rho = \sum_v \sum_{\lambda} C_{\lambda}^v \psi_{\lambda}^v, \quad (10.1)$$

выражающая функцию плотности кристалла в новой фазе $\delta\rho$ через ψ_{λ}^v — базисные функции неприводимых представлений группы симметрии исходной фазы. Здесь v нумерует неприводимые представления, C_{λ}^v — некоторые *коэффициенты смешивания*, имеющие смысл параметра порядка фазового перехода. Формула (10.1) является точной (существует ее чисто алгебраический вывод), если система обладает при переходе подгрупповой памятью, т. е. если группа симметрии новой фазы G_D является подгруппой группы G .

Иногда при написании формулы (10.1) говорят, что $\delta\rho$ может быть разложена по полной ортонормированной системе функций, которую образуют базисные функции ψ_{λ}^v неприводимых представлений группы G , и именно этот смысл придают самому разложению (10.1).

Однако при этом надо обязательно оговорить, что такое разложение функции $\delta\rho \equiv \psi_1$ по системе функций ψ_λ^v можно произвести лишь тогда, когда разлагаемая функция $\delta\rho = \psi_1$ взята из того же пространства W , что и ψ_λ^v . Смысл разложения (10.1) фактически сводится просто к разложению некоторого вектора ψ_1 пространства W по ортам ψ_λ^v этого пространства. Функция $\delta\rho \equiv \psi_1$ принадлежит пространству W только тогда, когда действие элементами группы G_D не выводит за его пределы. Это возможно лишь в том случае, если элементы группы G_D входят в группу G . Тем самым термин «разложение» надо понимать именно с этой оговоркой.

Формула (10.1) имеет глубокий смысл и составляет основу теоретико-групповой теории фазовых переходов. В самом деле, характеристика новой фазы $\delta\rho$ связана в ней точным соотношением с характеристиками исходной фазы. При одной и той же исходной фазе существует некоторое число *вариантов смешивания* заранее найденных одних и тех же базисных функций. Каждому такому варианту соответствует своя новая фаза. Хотя формула (10.1) обычно пишется при традиционном изложении теории фазовых переходов II рода, но она в действительности не предполагает обязательного непрерывного изменения параметра порядка. Проще всего понять это на примере структурных фазовых переходов типа смещения (см. [26]). Очевидно, упорядочение магнитных моментов обеспечивает подгрупповую связь между группами симметрии исходной (парамагнитной) и новой (магнитоупорядоченной) фаз, так как здесь речь идет о появлении на атомах добавочного векторного свойства.

Концепция одного неприводимого представления. Л. Д. Ландau первый предположил [36], что для описания фазового перехода в формально точном выражении (10.1) достаточно оставить только одно слагаемое в сумме по v , отвечающее некоторому *одному неприводимому представлению* D^v . Это приводит к соотношению

$$\delta\rho^{[v]} = \sum_\lambda C_\lambda^{[v]} \psi_\lambda^{[v]}, \quad (10.2)$$

которое означает, что смешиванию подлежат базисные функции ψ_λ в пределах лишь одного фиксированного v -го неприводимого представления. В этом случае говорят, что фазовый переход происходит по одному неприводимому представлению.

Для структурных переходов эта гипотеза эквивалентна концепции мягкой моды. В самом деле, индексами неприводимых представлений v можно нумеровать ветви фононного спектра, а колебательные моды в этих ветвях соответствуют базисным функциям $\psi_\lambda^{[v]}$. Структурный переход заключается в том, что при некоторой температуре T_m конденсируются фононы определенного типа. Концепция мягкой моды на этом языке заключается в том, что спонтанно смягчаются фононы лишь одной ветви, т. е. принадлежащие к не-

которому одному неприводимому представлению. Гипотеза о переходе по одному представлению действительно хорошо оправдывается для структурных переходов.

Такие соображения можно применить и к магнитным переходам, заменяя в соотношениях (10.1) и (10.2) $\delta\rho$ на \mathbf{S} (\mathbf{r})-спиновую плотность. В этом случае ψ_λ должны представлять собой линейные симметризованные комбинации из векторов атомных спинов. Пока не будем учитывать искажения кристаллической структуры при возникновении магнитного порядка.

Гипотеза о том, что переход из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное происходит по одному представлению, не имеет прямого подкрепления в концепции мягкой моды, как для структурных переходов. О магнитной структуре кристалла нельзя сказать, что она связана с механизмом мягкой моды, поскольку парамагнитная фаза не упорядочена и в ней нет соответствующих фонам нормальных колебаний (или спиновых волн разной симметрии). Однако вблизи точки перехода в парамагнитном кристалле нарастают флуктуации магнитного порядка, которые можно классифицировать по неприводимым представлениям группы исходной парамагнитной фазы. Те флуктуации, собственная энергия которых раньше (в смысле температуры) обращается в нуль, получают бесконечный радиус корреляции, т. е. «вмерзают» в кристалл, образуя соответствующую магнитную структуру.

Такие рассуждения дают некоторые основания для принятия обсуждаемой гипотезы. Тогда должна быть применима формула (10.2), которую для магнитных переходов запишем в виде

$$\mathbf{S}^{[v]} = \sum_\lambda C_\lambda^{[v]} \psi_\lambda^{[v]}. \quad (10.3)$$

В справочнике по магнитным структурам [176] имеется немало и таких примеров, когда магнитная структура получается по двум неприводимым представлениям. Этот важный вопрос будет детально обсуждаться ниже. Будет показано, что, тем не менее, концепция о переходе по одному представлению сохраняется и имеет здесь своеобразное и наглядное толкование. Для упрощения изложения временно примем эту концепцию в чистом виде, т. е. будем исходить из рабочей формулы (10.3), а в соответствующем месте снова вернемся к обсуждению этого вопроса.

Векторы магнитной структуры. Как показывают многочисленные результаты нейтронографических исследований, в кристаллах часто устанавливаются магнитные структуры, в которых существует довольно простая закономерность изменения спинов атомов при переходе от одной примитивной ячейки исходного (парамагнитного) кристалла к другой. Если спин \mathbf{S}_{ni} любого атома с номером i в n -й

ячейке выражается через соответствующий спин S_{0i} атома с номером i в нулевой ячейке посредством соотношения

$$S_{ni} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n) S_{0i}, \quad (10.4)$$

то говорят, что магнитная структура имеет *волновой вектор* \mathbf{k} .

В общем случае магнитная структура характеризуется не одним, а *несколькими волновыми векторами*. В самом деле, учтем теперь в основной формуле симметрийной теории фазовых переходов (10.3), что неприводимые представления пространственной группы нумеруются звездой волнового вектора $\{\mathbf{k}\}$ и номером v , а базисные функции — номерами лучей \mathbf{k}_L этой звезды, номером v представления и номером λ :

$$S^{(\{\mathbf{k}\} v)} = \sum_{L=1}^{l_k} \sum_{\lambda=1}^{l_v} C_{\lambda}^{\mathbf{k}_L v} \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}_L v}. \quad (10.5)$$

Отсюда видно, что в рамках принятой гипотезы магнитная структура характеризуется суперпозицией $l_k \times l_v$ штук нормальных магнитных мод $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}_L v}$ (базисных магнитных структур, или, иначе, просто базисных функций). Каждая из них, являясь функцией блоховского типа (см. разд. 2), характеризуется индексом \mathbf{k}_L и обладает свойством типа (10.4). Но когда переход идет не по однолучевой звезде, а по многолучевой, магнитная структура является суперпозицией нескольких блоховских гармоник с разными волновыми векторами \mathbf{k}_L .

Более строгая терминология и детальное рассмотрение вопроса о волновых векторах магнитной структуры изложены в разд. 18.

Вернемся к случаю, когда магнитная структура характеризуется одной блоховской гармоникой и имеет один волновой вектор \mathbf{k} , т. е. к формуле (10.4). Поскольку соотношение (10.4) выполняется для каждого атома ячейки, то их совокупность для всех атомов кристалла можно записать в символическом виде:

$$\mathbf{S}^{\mathbf{k}} = \sum_n^{\oplus} \mathbf{S}_0^{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (10.6)$$

где $\mathbf{S}^{\mathbf{k}}$ — многомерный вектор-столбец, составленный из всех атомных векторов \mathbf{S}_{ni} кристалла, а $\mathbf{S}_0^{\mathbf{k}}$ — σ_m -мерный столбец, составленный из атомов только нулевой ячейки. Таким образом, задание волнового вектора позволяет свести описание магнитной структуры $\mathbf{S}^{\mathbf{k}}$ к заданию совокупности атомных векторов $\mathbf{S}_0^{\mathbf{k}}$ в нулевой ячейке.

Выражение (10.6) имеет теперь точно такую же структуру, как и выражение (9.13) для базисной функции $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}v}$ неприводимого представления $d^{\mathbf{k}v}$ группы $G_{\mathbf{k}}$. Именно в этом смысле будем понимать

разложение (10.5) величины $\mathbf{S}^{\mathbf{k}}$ по функциям $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}v}$ псевдовекторного базиса для случая одного вектора \mathbf{k} :

$$\mathbf{S}^{\mathbf{k}v} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^v \psi_{\lambda}^{\mathbf{k}v}. \quad (10.7)$$

Принятая гипотеза о переходе по одному неприводимому представлению позволяет весьма эффективно использовать симметрийный анализ для задач расшифровки нейтронограмм, что в деталях будет обсуждаться ниже. Укажем только, что при таком симметрийном анализе экспериментальному определению подлежат не векторы атомных спинов, а коэффициенты смешивания C_{λ} , что сильно сокращает число варьируемых параметров. Возможность такого подхода ясна из соотношения

$$\mathbf{S}_{0i} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^v \mathbf{S} \left(\frac{\mathbf{k}v}{\lambda} \mid i \right), \quad (10.8)$$

которое следует из выражения (10.7), если при этом использовать соотношения (10.6) и (9.13). Величины $\mathbf{S} \left(\frac{\mathbf{k}v}{\lambda} \mid i \right)$ могут быть заранее вычислены.

Фазовый переход по многолучевой звезде. Как уже говорилось, в общем случае магнитная структура характеризуется набором волновых векторов. Вся совокупность экспериментальных фактов указывает на то, что эти векторы принадлежат *одной звезде*. Этот факт вполне понятен с точки зрения основной концепции теории фазовых переходов, согласно которой переход должен идти по одному неприводимому представлению пространственной группы, а сами эти представления, как известно, характеризуются звездой волнового вектора. Это соображение накладывает сильнейшие ограничения на возможные магнитные структуры в заданном кристалле.

Если переход идет по одному представлению, то магнитная структура должна описываться соотношением (10.5), в котором сумма по L берется по всем лучам \mathbf{k}_L звезды $\{\mathbf{k}\}$. Формула (10.5) переходит в (10.7) в двух частных случаях: когда звезда однолучевая или когда коэффициенты смешивания $C_{\lambda}^{\mathbf{k}L v}$ равны нулю на всех лучах многолучевой звезды, кроме одного. Таким образом, возможные магнитные структуры, соответствующие некоторому представлению $D^{\{\mathbf{k}\}v}$, могут быть заданы набором коэффициентов, число которых равно $l_k \times l_v$, где l_k — число лучей в звезде, а l_v — размерность неприводимого представления группы $G_{\mathbf{k}}$.

Обсудим отдельно роль коэффициентов межлучевого смешивания, т. е. суммирование по индексу L в выражении (10.5). Представим для этого базисную функцию $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}L v}$ в виде (9.13)

$$\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}L v} = \sum_n^{\oplus} \sigma_{\lambda}^{\mathbf{k}L v} \exp(i\mathbf{k}_L \mathbf{t}_n).$$

Выражение (10.5) тогда можно переписать в виде

$$\mathbf{S}^{(\kappa)} v = \sum_n^{\oplus} \left\{ \sum_L \mathbf{S}_0^{\kappa L} v \exp(i\mathbf{k}_L t_n) \right\} \equiv \sum_n^{\oplus} \sigma_n^{(\kappa)} v, \quad (10.9)$$

где введено обозначение

$$\mathbf{S}_0^{\kappa L} v = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\kappa L} v \sigma_{\lambda}^{\kappa L} v. \quad (10.10)$$

Величина $\sigma_n^{(\kappa)} v$ представляет собой столбец, составленный из σ_m векторов атомных спинов в n -й ячейке, величина $\sigma_{\lambda}^{\kappa L} v$ — некоторый σ_m -мерный столбец векторов, образующих базисную функцию v -го неприводимого представления налуче \mathbf{k}_L ; такую же структуру имеет и $\mathbf{S}_0^{\kappa L} v$. Таким образом, величины $\sigma_n^{(\kappa)} v$, $\sigma_{\lambda}^{\kappa L} v$ и $\mathbf{S}_0^{\kappa L} v$ характеризуют магнитное состояние атомов одной примитивной ячейки кристалла. Из последнего равенства в соотношении (10.9) получаем связь между этими величинами:

$$\sigma_n^{(\kappa)} v = \sum_L \mathbf{S}_0^{\kappa L} v \exp(i\mathbf{k}_L t_n). \quad (10.10')$$

Это равенство выражает спиновую плотность в n -й ячейке кристалла в виде суперпозиции вкладов, относящихся к отдельным лучам звезды. Для каждого атома в пределах этой ячейки коэффициенты суперпозиции — величины $\exp(i\mathbf{k}_L t_n)$ — являются одинаковыми, а потому (10.10') можно переписать в виде соотношения, относящегося к каждому отдельному атому кристалла:

$$\mathbf{S}_{ni} = \sum_L \mathbf{S}_0^{\kappa L} \exp(i\mathbf{k}_L t_n). \quad (10.11)$$

Здесь вектор $\mathbf{S}_{0i}^{\kappa L}$ определяется из соотношения (10.10):

$$\mathbf{S}_{0i}^{\kappa L} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\kappa L} v \mathbf{S} \left(\begin{array}{c|c} \kappa L v & \\ \hline \lambda & i \end{array} \right) \quad (10.12)$$

и должен нести индекс представления v , который здесь опущен. Если отвлечься от внутренней структуры векторов $\mathbf{S}_{0i}^{\kappa L}$ (10.12), то выражение (10.11) следует рассматривать как общего типа соотношение, определяющее вектор спина атома с номером i в n -й ячейке через некоторые векторы $\mathbf{S}_{0i}^{\kappa L}$, заданные в нулевой ячейке. Его можно также рассматривать как определение для волновых векторов магнитной структуры. Полученный здесь фундаментальный результат (10.11) показывает, что в общем случае магнитная структура кристалла может быть задана следующими параметрами: набором лучей \mathbf{k}_L звезды $\{\kappa\}$ волнового вектора и набором комплексных аксиальных векторов $\mathbf{S}_{0i}^{\kappa L}$, число которых равно $\sigma_m \times l_h$.

Из нейтронографического эксперимента требуется определить именно эти векторы, так что число неизвестных параметров равно, в принципе, $3\sigma_m \times l_h$. Однако если принять гипотезу о фазовом переходе в магнитоупорядоченное состояние по одному неприводимому представлению, то благодаря соотношению (10.12) на каждом луче полный набор σ_m векторов $\mathbf{S}_{0i}^{\kappa L}$ задается l_v коэффициентами $C_{\lambda}^{\kappa L} v$, так что общее число неизвестных параметров, определяющих структуру, становится равным $l_h \times l_v$. Это число может быть существенно меньше, чем $3\sigma_m \times l_h$, особенно при большом числе магнитных атомов в примитивной ячейке.

Сводка рабочих формул. Концепция фазовых переходов сводит задачу о нахождении возможных магнитных структур в заданном кристалле к вычислению псевдовекторных базисных функций неприводимых представлений пространственной группы. В предыдущих двух разделах был развит необходимый математический аппарат для решения этого вопроса. Для удобства дальнейшего изложения выпишем все рабочие формулы, необходимые для расчета базисных функций [27, 130].

Состав магнитного представления для волнового вектора \mathbf{k} определяется по формулам:

$$d_{\mathbf{k}}^{\kappa} = \sum_v n_v d^{\kappa v}, \quad (10.13)$$

$$n_v = \frac{1}{n(G_{\kappa}^0)} \sum_{h \in G_{\kappa}^0} \chi_m^{\kappa}(g) \chi^{*\kappa v}(g), \quad (10.14)$$

$$\chi_m^{\kappa}(g) = \delta_h \operatorname{Sp} R^h \sum_j \exp[-i\mathbf{k} \mathbf{a}_p(g, j)] \delta_{j, g j}, \quad (10.15)$$

где $\chi_m^{\kappa}(g)$ — характер магнитного представления группы G_{κ} .

Атомные составляющие базисных функций неприводимого представления $d^{\kappa v}$ группы G_{κ} определяются выражениями

$$\mathbf{S} \left(\begin{array}{c|c} \kappa v & \\ \hline \lambda & i \end{array} \right) = \sum_{h \in G_{\kappa}^0} d_{\lambda}^{*\kappa v}(h) \exp[-i\mathbf{k} \mathbf{a}_p(g, j)] \delta_{i, g j} \delta_h \begin{pmatrix} R_x^h [\beta] \\ R_y^h [\beta] \\ R_z^h [\beta] \end{pmatrix}, \quad (10.16)$$

$$\mathbf{S} \left(\begin{array}{c|c} \kappa L v & \\ \hline \lambda & i' \end{array} \right) = \exp[-i\mathbf{k}_L \mathbf{a}_p(g_L, i)] \delta_{h_L} R^{h_L} \mathbf{S} \left(\begin{array}{c|c} \kappa v & \\ \hline \lambda & i \end{array} \right). \quad (10.17)$$

Последняя формула определяет базисные функции налуче \mathbf{k}_L через базисные функции на исходном луче $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$. Здесь $\mathbf{k}_L = h_L \mathbf{k}_1$, где h_L — поворотная часть элемента-представителя $g_L = \{h_L | \tau_{h_L}\}$.

К этим формулам необходимо добавить еще соотношение (8.3), позволяющее определять возвращающие трансляции a_p :

$$g\mathbf{r}_j = h\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_h \equiv \mathbf{r}_i + \mathbf{a}_p(g, j), \quad (10.18)$$

и соотношение (9.23), устанавливающее соответствие между номерами атомов i' и i в формуле (10.17):

$$g_L \mathbf{r}_i = h_L \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{h_L} \equiv \mathbf{r}_{i'} + \mathbf{a}_p(g_L, i). \quad (10.19)$$

Входящие в выписанные формулы матрицы неприводимых представлений $d_{\lambda\mu}^{\kappa\nu}(g)$ берутся из таблиц, содержащихся, например, в книге О. В. Ковалева [31]. Матрицы $R_{\alpha\beta}^h$ поворотных частей элементов пространственных групп выписаны в табл. 2. Фактическое вычисление базисных функций по выписанным формулам должно начинаться с составления таблицы переходов магнитных атомов примитивной ячейки под действием элементов нулевого блока группы G_k и элементов-представителей g_L .

Заметим, что необходимо вычислять псевдовекторные базисные функции только тех неприводимых представлений группы G_k , которые входят в состав магнитного представления d_m^k (для остальных представлений формула (10.14) дает просто нули).

Описание исходной фазы. Поясним, почему в нашей задаче можно опираться на неприводимые представления именно пространственной группы G , а не парамагнитной группы исходной фазы G_1' , из которой идет фазовый переход. Для этого обратимся к вычислению характеров магнитного представления по формуле (8.20) для всех элементов $g \in G_1'$. В правую часть выражения (8.20) следует ввести еще множитель δ_g , равный +1 для элементов g группы G и -1 для штрихованных элементов $g' = g1'$. Таким образом, различие характеров $\chi_m^k(g)$ и $\chi_m^k(g')$ будет лишь в знаке:

$$\chi_m^k(g') = -\chi_m^k(g). \quad (10.20)$$

Аналогичные связи для четных и нечетных неприводимых представлений группы G_1' описываются соотношениями (4.2). Проследим теперь вычисление коэффициентов вхождения n_v^+ и n_v^- по формуле (10.14) для четных и нечетных представлений группы G_1' , учитывая, что порядок группы $G_k 1'$ вдвое больше, чем у группы G_k^0 . Получим

$$n_v^+ = 0, \quad n_v^- = \frac{1}{n(G_k^0)} \sum_h \chi_m^k(g) \chi^{*\kappa\nu}(g). \quad (10.21)$$

Таким образом, в состав магнитного представления группы G_1' четные представления вообще не входят, и появление магнитной структуры обусловлено лишь *нечетными* представлениями парамагнитной группы. Роль четных представлений иная: с ними связаны чисто структурные фазовые переходы в пределах парамагнитной

фазы. Формула (10.21) для нечетных представлений полностью совпадает с формулой (10.14) для неприводимого представления пространственной группы. Точно так же остается справедливой и формула (10.16) для базисных функций, поэтому в дальнейшем будем говорить лишь о неприводимых представлениях пространственной группы, имея в виду, что они соответствуют нечетным представлениям парамагнитной группы.

11. Построение магнитных структур из базисных функций

Коэффициенты смешивания. Рассмотрим сначала случай однолучевой звезды, т. е. соотношение (10.7). Возникающая магнитная структура $S^{\kappa\nu}$ целиком определяется набором l_v коэффициентов смешивания C_λ^v .

Пусть задан некоторый специализированный набор

$$\{C_1^v, C_2^v, \dots, C_{l_v}^v\}, \quad (11.1)$$

предполагающий определенные соотношения между величинами C_λ^v ; часть из них может быть равна нулю. Если вычислены базисные функции $\psi_\lambda^{\kappa\nu}$, то этот набор определяет конкретную магнитную структуру

$$S^{\kappa\nu} = \sum_\lambda C_\lambda^v \psi_\lambda^{\kappa\nu}. \quad (11.2)$$

По заданному набору (11.1) можно определить группу симметрии G_D магнитной структуры, не прибегая к вычислению базисных функций. При этом следует действовать так же, как при определении группы симметрии G_D диссимметричной фазы, получающейся в результате структурного фазового перехода дисторсионного типа [25, 44, 45].

Группа симметрии G_D оставляет инвариантной магнитную структуру, а поэтому для каждого элемента $g \in G_D$ имеет место соотношение

$$T(g) S^{\kappa\nu} = S^{\kappa\nu}. \quad (11.3)$$

Преобразуем левую часть с помощью формул (2.11) и (10.7):

$$\begin{aligned} T(g) S^{\kappa\nu} &= \sum_\lambda C_\lambda^v T(g) \psi_\lambda^{\kappa\nu} = \sum_\lambda C_\lambda^v \sum_{\lambda'} d_{\lambda\lambda'}^{\kappa\nu} \chi_m^{\kappa\nu}(g) \psi_{\lambda'}^{\kappa\nu} = \\ &= \sum_\lambda \left\{ \sum_{\lambda'} d_{\lambda\lambda'}^{\kappa\nu}(g) C_{\lambda'}^v \right\} \psi_\lambda^{\kappa\nu}. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Подставляя это выражение в (11.3), получаем уравнение

$$C_\lambda^v = \sum_{\lambda'} d_{\lambda\lambda'}^{\kappa\nu}(g) C_{\lambda'}^v, \quad (11.5)$$

связывающие коэффициенты смешивания с матрицами неприводимого представления $d^{\kappa v}$. При заданном наборе величин C_{λ}^v необходимо отобрать лишь те элементы g исходной парамагнитной группы кристалла, которые удовлетворяют полученному уравнению. Их совокупность и составляет группу симметрии G_D магнитной структуры.

Возможна и обратная постановка задачи. Пусть магнитная группа G_D задана и указано неприводимое представление, по которому совершаются переход. Требуется найти магнитную структуру, т. е. набор коэффициентов смешивания. Они могут быть найдены из уравнения (11.5), в котором в качестве g следует брать элементы известной группы G_D . Для определения коэффициентов смешивания достаточно взять лишь генераторы группы G_D . Связи (11.5), накладываемые генераторами на коэффициенты C_{λ}^v , и дают специализированный набор (11.1), определяющий искомую магнитную структуру.

Обобщение на случай многолучевой звезды очевидно. Магнитная структура строится в этом случае из базисных функций $\psi_{\lambda}^{k_L v}$ всех лучей звезды посредством соотношения

$$S^{(k)v} = \sum_{L'} \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{k_L v} \psi_{\lambda}^{k_L v}. \quad (11.6)$$

Специализированный набор коэффициентов

$$\{C_1^{k_1 v}, \dots, C_{l_v}^{k_1 v}; C_1^{k_2 v}, \dots, C_{l_v}^{k_2 v}; \dots\} \quad (11.7)$$

подчиняется уравнению

$$C_{\lambda}^{k_L v} = \sum_{L'} \sum_{\lambda'} D_{\lambda L, L' \lambda'}^{(k)v}(g) C_{\lambda'}^{k_{L'} v}, \quad (11.8)$$

где $D^{(k)v}(g)$ — матрица v -го неприводимого представления пространственной группы, а $g \in G_D$. Далее (см. гл. 4) покажем, что коэффициенты межлучевого смешивания (сумма по L в выражении (11.6)) определяют собой трансляционные свойства магнитных структур, а коэффициенты внутримноголучевого смешивания (сумма по индексу λ) ответственны за ориентацию атомных спинов в примитивной ячейке по отношению друг к другу и к осям кристалла.

Таким образом, перебирая все различные наборы (11.1) или (11.7) коэффициентов смешивания, можно получить все возможные в данном кристалле магнитные структуры при фиксированном «релевантном» представлении $D^{(k)v}$. Коэффициенты смешивания могут быть любыми, но они должны удовлетворять двум общим условиям:

1. Магнитная структура должна описываться вещественными векторами атомных спинов.

2. Абсолютные величины атомных спинов на атомах одной и той же позиции должны быть одинаковыми.

11. Построение магнитных структур из базисных функций

Последнее требование не является, конечно, строгим теоретическим принципом. Оно основано на том соображении, что энергия внутриатомного обмена, формирующего магнитный момент атома в кристалле, много больше характерных энергий межатомного взаимодействия. Это требование может рассматриваться как обобщение экспериментальных фактов, получаемых при нейтронографических исследованиях. Однако следует иметь в виду, что при экспериментальном определении атомных магнитных моментов именно такое условие как раз и принимается. Второе требование иногда может накладывать большие ограничения на возможные типы коэффициентов смешивания.

Специального рассмотрения требует случай, когда ответственное за магнитную структуру неприводимое представление $d^{\kappa v}$, входит несколько раз в состав магнитного представления d_m^k . В этом случае можно построить несколько наборов базисных функций. Пронумеруем эти наборы индексом $s = 1, 2, \dots, n_v$. В общем случае магнитная структура описывается суперпозицией всех этих наборов $\psi_{\lambda}^{k v (s)}$, поэтому вместо соотношения (11.2) в этом случае следует писать

$$S^{k v} = \sum_s \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{v (s)} \psi_{\lambda}^{k v (s)}. \quad (11.9)$$

Поскольку под действием некоторого элемента g функции $\psi_{\lambda}^{k v (s)}$ должны преобразовываться друг через друга в пределах одного набора, условие инвариантности (11.3) приводит к соотношению, аналогичному (11.5):

$$C_{\lambda}^{v (s)} = \sum_{\lambda'} d_{\lambda \lambda'}^{k v} (g) C_{\lambda'}^{v (s)}. \quad (11.10)$$

Так как от индекса s в этом уравнении ничего не зависит, то при данной группе магнитной симметрии определяется единая система коэффициентов смешивания C_{λ}^v , не зависящая от индекса s . Представим коэффициент смешивания $C_{\lambda}^{v (s)}$ в мультиликативном виде: $C_{\lambda}^{v (s)} = C_{\lambda}^v \xi_{\lambda}^s$, где ξ — коэффициенты суперпозиции. Тогда соотношению (11.9) можно придать следующую форму:

$$S^{k v} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^v \left(\sum_s \xi_{\lambda}^s \psi_{\lambda}^{k v (s)} \right). \quad (11.11)$$

Аналогичным образом уточняется и соотношение (11.6).

Если ξ_{λ}^s не зависит от λ , выражение (11.11) имеет такой же вид, как и выражение (11.2) для повторяющегося представления. В этом случае магнитная симметрия не зависит от того, сколько раз неприводимое представление входит в состав магнитного, а целиком определяется трансформационными свойствами этого представления и типом коэффициентов смешивания.

Уточнение концепции одного неприводимого представления. Обширный материал по магнитным структурам, собранный в справочниках [174, 176], показывает, что в подавляющем большинстве случаев работает концепция одного неприводимого представления; встречаются, однако, иногда структуры, которые могут быть получены только по двум или даже более неприводимым представлениям пространственной группы кристалла. Соответствующие примеры будут детально обсуждены в следующей главе. При этом оказывается, что одновременное участие двух представлений с разными звездами волнового вектора встречается очень редко, а одновременное участие двух или более представлений, относящихся к одной и той же звезде и нумеруемых различными индексами v , не столь маловероятно, и, следовательно, требует объяснения.

Концепция одного неприводимого представления в теории фазовых переходов, протекающих через механизм мягкой моды, вытекает из того факта, что неприводимые представления пространственной группы, в соответствии с теоремой Вигнера, нумеруют вырожденные по энергии состояния кристалла. Естественно, при фазовом переходе происходит конденсация всех мод с равной энергией, что и отражается в суммировании в выражении (11.2) по базисным функциям одного неприводимого представления.

Каждому неприводимому представлению группы симметрии системы соответствует своя энергия, и она различна для разных представлений. Однако если имеется совпадение или близость энергий двух разных по симметрии состояний, отвечающих разным неприводимым представлениям, то при фазовом переходе должны конденсироваться моды обоих равнозенергетических состояний. В этой ситуации должно присутствовать суммирование по модам этих вырожденных состояний, т. е. должно иметь место соотношение (10.5). Совпадение или близость энергий двух разных по симметрии состояний может быть случайным, а может иметь иногда симметрийные причины. Укажем две из них.

В некоторых случаях кристаллические структуры с пониженной симметрией можно рассматривать как слабоискаженные, более высокосимметричные структуры. В высокосимметричных структурах имеется высокая степень вырождения состояний, т. е. высокие размерности неприводимых представлений. Если в результате искажения такой структуры ее симметрия меняется, то энергетические уровни расщепляются, а неприводимое представление исходной группы становится в низкосимметричной группе в общем случае приводимым, т. е. разбивается на несколько неприводимых. При малых искажениях кристалла эти расщепления малы, и можно предполагать, что будет мала и разница в энергиях магнитных состояний, классифицированных по неприводимым представлениям искаженного кристалла. Такая группа уровней фактически будет выступать как один вырожденный уровень, но ему в искаженном

кристалле будут соответствовать различные по симметрии состояния. Конкретный случай такого подхода к описанию магнитных структур, получающихся по двум неприводимым представлениям, будет рассмотрен в разд. 13 на примере ортоферритов.

Другая возможная причина появления магнитных структур по некоторым представлениям связана с особой симметрией обменного гамильтониана и будет рассмотрена в разд. 12.

12. Симметрийный анализ обменного гамильтониана

Обменные мультиплеты. Для большинства магнитоупорядоченных кристаллов обменное взаимодействие является определяющим в формировании магнитной структуры, поэтому его симметрийный анализ тоже может быть использован для предсказания возможных магнитных структур. Гамильтониан обменного взаимодействия \mathcal{H} представляет собой квадратичную форму по атомным спинам:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \sum_{nn'} J_{ij} (\mathbf{t}_n - \mathbf{t}_{n'}) \mathbf{S}_{ni} \mathbf{S}_{n'j}. \quad (12.1)$$

Здесь $J_{ij} (\mathbf{t}_n - \mathbf{t}_{n'})$ — обменный интеграл между атомами i и j из n -й и n' -й примитивных ячеек кристалла.

Из выражения (12.1) видно, что обменный гамильтониан инвариантен относительно одновременных вращений всех спинов кристалла на любой угол φ_p вокруг некоторой оси, задаваемой единичным вектором \mathbf{n} . Эта дополнительная симметрия должна приводить к дополнительному вырождению состояний по обменной энергии по сравнению с вырождением, отвечающим симметрии пространственной группы. Совокупность состояний кристалла (магнитных структур), принадлежащих к разным неприводимым представлениям пространственной группы, но имеющих одинаковую обменную энергию, образует *обменный мультиплет*, который должен отвечать неприводимому представлению группы симметрии обменного гамильтониана. Задача, таким образом, состоит в нахождении неприводимых представлений этой группы и разложении их на неприводимые представления пространственной группы.

Удобно описывать симметрию обменного гамильтониана, рассматривая операции симметрии в спиновом и координатном пространствах. Соответствующая группа симметрии имеет вид $G_a \times O_s \times I_s$, где O_s — группа вращений в спиновом пространстве, а G_a — пространственная группа (индексом a отмечен тот факт, что ее элементы действуют только на координаты атомов). I_s — инверсионная группа в спиновом пространстве, содержащая два элемента — единичный и обращение спина (его инверсию). Группу такого

типа принято называть цветной (в отличие от черно-белых шубниковских групп), а ее элементы обозначать $g^{(\Phi_n)}$ и $g^{(\bar{\Gamma}\Phi_n)}$, где $g \in G_a$; верхний индекс Φ_n обозначает поворот на угол φ вокруг оси n в спиновом пространстве.

Такое определение цветной группы полностью соответствует данному в гл. 1. Группой основы здесь является пространственная группа G_a , а группой нагрузок $O_s \times I_s$. Поскольку элементы группы основы действуют только на координаты атомов, то такая цветная группа имеет P -тип. Для всех цветных групп P -типа обсуждаемая группа является общей надгруппой, так как в ней встречаются элементы g с какими угодно нагрузками Φ_n или $\bar{\Gamma}\Phi_n$. Иначе говоря, она состоит в таком же отношении ко всем вообще цветным группам с фиксированной группой основы G_a , как парамагнитная серая группа $G1'$ ко всем шубниковским. Поэтому, чтобы отличать ее от конкретных цветных групп магнетиков, рассматривавшихся в гл. 1, будем далее называть ее *обменной*. Обозначение $\bar{\Gamma}\Phi_n$ тождественно обозначению Φ'_n , употреблявшемуся в гл. 1.

Построим магнитное представление обменной группы. Вместо формулы (8.20), полученной для пространственной группы, имеем теперь

$$\{d_m^k(g^{(\Phi_n)})\}_{l\alpha, j\beta} = e^{-i\mathbf{k}a_p(g, l)} \delta_{l, gj} R_{\alpha\beta}(\Phi_n). \quad (12.2)$$

Для элемента $g^{(\bar{\Gamma}\Phi_n)}$ правую часть выражения (12.2) надо брать со знаком минус. Здесь $R_{\alpha\beta}(\Phi_n)$ — матрица поворота вектора спина на угол Φ_n . Явный вид этой матрицы может быть получен из соотношения

$$\mathbf{r}' = \mathbf{n}(\mathbf{n}\mathbf{r}) + [\mathbf{n} \cdot [\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}]] \cos \Phi_n + [\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}] \sin \Phi_n,$$

связывающего точки \mathbf{r} и \mathbf{r}' при повороте на угол Φ_n . Из последних двух соотношений находим характеристики магнитного представления обменной группы:

$$\chi_m^k(g^{(\Phi_n)}) = \sum_j \exp[-i\mathbf{k}a_p(g, j)] \delta_{j, gj} \text{Sp } R(\Phi_n), \quad (12.3)$$

где

$$\text{Sp } R(\Phi_n) = 1 + 2 \cos \Phi_n. \quad (12.4)$$

Зная характеристики магнитного представления, можно разложить его по неприводимым представлениям $D_{l\pm}^{kv}$ обменной группы (четным и нечетным относительно инверсии в спиновом пространстве):

$$\begin{aligned} D_{l\pm}^{kv}(g^{(\Phi_n)}) &= d^{kv}(g) \cdot D_l(\Phi_n), \\ D_{l\pm}^{kv}(g^{(\bar{\Gamma}\Phi_n)}) &= \pm d^{kv}(g) \cdot D_l(\Phi_n), \end{aligned} \quad (12.5)$$

где $d^{kv}(g)$ — неприводимое представление пространственной группы (точнее, группы G_k), а $D_l(\Phi_n)$ — неприводимое представление

12. Симметрийный анализ обменного гамильтониана

группы вращений с $l = 0, 1, 2, \dots$. Из (12.5) получаем выражение для характеристика неприводимого представления обменной группы, характеризуемого четырьмя индексами k, v, l и $\eta = \pm 1$:

$$\chi_{l\eta}^{kv}(g^{(\Phi_n)}) = \chi^{kv}(g) \chi_l(\Phi_n), \quad \chi_{l\eta}^{kv}(g^{(\bar{\Gamma}\Phi_n)}) = \eta \chi^{kv}(g) \chi_l(\Phi_n), \quad (12.6)$$

где χ^{kv} и χ_l — характеристики неприводимых представлений группы G_k и группы вращений.

Выясним состав магнитного представления обменной группы

$$d_m^k = \sum_{v\ell\eta} n_{\ell\eta}^v D_{\ell\eta}^{kv}, \quad (12.7)$$

пользуясь общими формулами теории представлений [8]:

$$\begin{aligned} n_{\ell\eta}^v = \frac{1}{2n(G_k^0)} \sum_{h \in G_k^0} \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\varphi (1 - \cos \varphi) \cdot & [\chi_m^k(g^{(\varphi)}) \chi_{\ell\eta}^{*kv}(g^{(\varphi)}) + \\ & + \chi_m^k(g^{(\bar{\Gamma}\varphi)}) \chi_{\ell\eta}^{kv}(g^{(\bar{\Gamma}\varphi)})]. \end{aligned} \quad (12.8)$$

Вследствие мультиплективности характеристик $\chi_{\ell\eta}^{kv}$ интегрирование по углам отделяется от суммирования по элементам g группы G_k и может быть выполнено с помощью соотношения ортогональности для представлений группы вращений:

$$\frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\varphi (1 - \cos \varphi) \chi_{l=1}(\varphi) \chi_l^*(\varphi) = \delta_{l, 1} \quad (12.9)$$

(здесь использован тот факт, что $\text{Sp } R(\Phi_n)$ из соотношения (12.4) может быть заменен на $\chi_{l=1}(\varphi)$).

Учитывая свойства характеристик (12.3) и (12.6), находим из соотношения (12.8), что $n_{1+}^v = 0$, так что в выражение (12.7) входят только нечетные представления обменной группы с $l = 1$; тогда $d_m^k = \sum_v n_{1-}^v D_{1-}^{kv}$.

Нечетное представление D_{1-}^{kv} благодаря его свойствам, записанным формулой (12.5), может быть представлено как прямое произведение $d^{kv}(g)$ на V' -представление, по которому преобразуется псевдовектор. Обозначив $n_{1-}^v \equiv n_p^v$, запишем окончательную формулу разложения магнитного представления:

$$d_m^k = \sum_v n_p^v (d^{kv} \times V'), \quad (12.10)$$

где $d^{kv} \times V'$ является неприводимым представлением обменной группы. Коэффициенты вхождения n_p^v определяются соотношением

$$n_p^v = \frac{1}{n(G_k^0)} \sum_{h \in G_k^0} \left\{ \sum_l \exp[-i\mathbf{k}a_p(g, l)] \delta_{l, gj} \right\} \chi^{*kv}(g). \quad (12.11)$$

Поскольку выражение в фигурных скобках является характером перестановочного представления группы $G_{\mathbf{k}}$ (см. формулу (8.10)), величины $n_p^{\mathbf{v}}$ из соотношения (12.10) совпадают с коэффициентами разложения перестановочного представления по неприводимым представлениям группы $G_{\mathbf{k}}$:

$$d_p^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{v}} n_p^{\mathbf{v}} d^{\mathbf{k}\mathbf{v}}. \quad (12.12)$$

Таким образом, каждое неприводимое представление, входящее в $d_p^{\mathbf{k}}$, генерирует неприводимое представление $d^{\mathbf{k}\mathbf{v}} \times V'$ обменной группы.

Выясним теперь связь неприводимых представлений $d_{l=1}^{\mathbf{k}\mathbf{v}}$ обменной группы с неприводимыми представлениями $d^{\mathbf{k}\mathbf{v}}$ пространственной группы $G_{\mathbf{k}}$. Для этого следует разложить ограничение представления $d^{\mathbf{k}\mathbf{v}} \times V'$ на группе $G_{\mathbf{k}}$ по ее неприводимым представлениям:

$$d^{\mathbf{k}\mathbf{v}} \times V' = \sum_{\mu} r_{\mu}^{\mathbf{v}} d^{\mathbf{k}\mu}(g). \quad (12.13)$$

Коэффициенты вхождения $r_{\mu}^{\mathbf{v}}$ подсчитываются по общей формуле, которая при учете соотношения (12.6) и вида характера представления группы вращений $\chi_{l=1}(\phi)$ принимает вид

$$r_{\mu}^{\mathbf{v}} = \frac{1}{n(G_{\mathbf{k}}^0)} \sum_{\substack{h \in G_{\mathbf{k}}^0 \\ \mathbf{k}}} \chi^{\mathbf{k}\mathbf{v}}(g) \chi^{*\mathbf{k}\mu}(g) (1 + 2 \cos \varphi_h), \quad (12.14)$$

где φ_h — угол поворота, соответствующий элементу $g = \{h | \tau_h\}$ группы $G_{\mathbf{k}}$.

Формулы (12.11)–(12.14) решают вопрос об обменных мультиплетах: ненулевые значения величины $n^{\mathbf{v}}$ из выражения (12.11) указывают на неприводимые представления обменной группы, отвечающие обменным мультиплетам, а формулы (12.13) и (12.14) позволяют определить их состав в терминах неприводимых представлений пространственной группы.

Анизотропные взаимодействия в кристалле не обладают отмеченной выше симметрией и поэтому будут приводить к расщеплению состояний в обменном мультиплете. Однако вследствие их малости по сравнению с обменной энергией эти расщепления будут малы, и в целом магнитная структура может описываться совокупностью неприводимых представлений пространственной группы, образующих обменный мультиплет.

Таким образом, возможными магнитными структурами данного кристалла должны быть не только структуры, отвечающие неприводимым представлениям пространственной группы, но и с некоторой вероятностью, смешанные структуры, описывающиеся комбинацией неприводимых представлений, входящих в обменный мульти-

плет. В результате концепция одного неприводимого представления получает более глубокое подтверждение. Фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние происходит по одному неприводимому представлению, но не пространственной группы, как все время предполагалось выше, а *группы симметрии гамильтониана*. В случае обменного взаимодействия эта группа оказывается более симметричной, и ее неприводимые представления объединяют несколько неприводимых представлений пространственной группы. Примеры построения и анализа обменных мультиплетов даются в гл. 3.

Диагонализация обменного гамильтониана. Другой аспект симметрийного анализа обменного гамильтониана состоит в исследовании его собственных функций, что сводится, в сущности, к проблеме диагонализации его как квадратичной формы по атомным спинам.

Пусть магнитная структура описывается звездой волнового вектора $\{\mathbf{k}\}$ с лучами \mathbf{k}_L . Тогда спин S_{ni} атома в n -й ячейке кристалла может быть выражен через векторы $S_{0i}^{\mathbf{k}L}$, характеризующие нулевую ячейку, посредством соотношения (10.11). Подставив это соотношение в выражение (12.1), представим обменную энергию как сумму квадратичных форм, связанных с отдельными лучевыми вкладами:

$$\mathcal{H}/N = - \sum_L \sum_{ij} I_{ij}^{\mathbf{k}L} S_{0i}^{\mathbf{k}L} S_{0j}^{\mathbf{k}L}, \quad (12.15)$$

где

$$I_{ij}^{\mathbf{k}L} = \sum_n J_{ij}(t_n) e^{i\mathbf{k}L t_n} \quad (12.16)$$

фурье-компоненты обменного интеграла между парой атомов i и j .

Проблема диагонализации всего гамильтониана сводится к диагонализации однолучевого вклада \mathcal{H}^L . Запишем этот вклад в матричном виде:

$$\mathcal{H}^L/N = -\sigma^{+\mathbf{k}L} I^{\mathbf{k}L} \sigma^{\mathbf{k}L}, \quad (12.17)$$

где $I^{\mathbf{k}L}$ — матрица $I_{ij}^{\mathbf{k}L}$ размерности $\sigma_m \times \sigma_m$, а $\sigma^{\mathbf{k}L}$ — столбец из σ_m векторов $S_{0i}^{\mathbf{k}L}$. С помощью унитарной матрицы $U^{\mathbf{k}L}$ размерности $\sigma_m \times \sigma_m$ выражение (12.17) можно преобразовать к виду

$$\mathcal{H}^L/N = -\tilde{\sigma}^{+\mathbf{k}L} \tilde{I}^{\mathbf{k}L} \tilde{\sigma}^{\mathbf{k}L}, \quad (12.18)$$

где

$$\tilde{I}^{\mathbf{k}L} = U^{\mathbf{k}L} I^{\mathbf{k}L} U^{+\mathbf{k}L}, \quad \tilde{\sigma}^{\mathbf{k}L} = U^{\mathbf{k}L} \sigma^{\mathbf{k}L}. \quad (12.19)$$

Задача свелась к нахождению матрицы $U^{\mathbf{k}L}$, которая приводит матрицу обменного взаимодействия $I^{\mathbf{k}L}$ к диагональному виду.

Прежде всего установим все связи между элементами матрицы I^k (k — любой луч звезды $\{k\}$), накладываемые симметрией. Из требования инвариантности обменного гамильтониана системы к группе симметрии исходной фазы ($g\mathcal{H} = \mathcal{H}g$) следует:

$$d_p^k(g) I^k d_p^{k^{-1}}(g) = I^k, \quad (12.20)$$

где g — элемент из группы G_k , а $d_p^k(g)$ — матрица, дающая представление элемента на базисе, составленном из номеров атомов примитивной ячейки, для которых действие g сводится к их перестановке. Иными словами, $d_p^k(g)$ является матрицей перестановочного представления, определяемой выражением (8.7). Использование аппарата теории перестановочного представления позволяет получить эффективный метод диагонализации обменного гамильтониана [28, 131].

В разд. 8 было показано, как перестановочное представление группы G_k может быть разложено на неприводимые. Базисные функции перестановочного представления определяются выражениями (9.4), (9.6) и (9.7). Имея таблицу перестановок атомов под действием элементов группы G_k , можно вычислить матрицы $d_p^k(g)$ для генераторов группы G_k и затем найти из соотношения (12.20) все связи между элементами I_{ij}^k . Вычисляемые по формуле (9.7) базисные функции следует нормировать на единицу.

Из общих теорем теории групп следует, что унитарная матрица

$$U_{\Lambda i}^k \equiv \Phi \begin{pmatrix} k & v \\ \lambda & i \end{pmatrix} \quad (12.21)$$

размерности $\sigma_m \times \sigma_m$ (где Λ — совокупный индекс $v\lambda$, пробегающий σ_m значений) должна диагонализировать любую матрицу, имеющую симметрию группы G_k . Таким образом, обменная матрица I^k , определенная соотношением (12.19), должна иметь блочно-диагональную структуру:

$$\tilde{I}^k = \sum_v^{\oplus} \tilde{I}^{kv}, \quad \tilde{I}^{kv} = U^{kv} I^k U^{+kv}. \quad (12.22)$$

Здесь U^{kv} — прямоугольная матрица, вырезанная из матрицы U^k ($U^k = \sum_v^{\oplus} U^{kv}$), в которой число строк совпадает с размерностью v -го неприводимого представления; ее матричные элементы определяются соотношением

$$U_{\lambda i}^{kv} \equiv \Phi \begin{pmatrix} k & v \\ \lambda & i \end{pmatrix}, \quad (12.23)$$

в котором v фиксировано.

Каждый блок \tilde{I}^{kv} связан с v -м неприводимым представлением и сам является диагональной матрицей размерности этого неприво-

димого представления, если оно входит один раз в состав перестановочного представления d^k . Если v -е представление входит несколько раз в d_p^k , то соответствующий блок \tilde{I}^{kv} не является диагональным. В этом случае окончательная диагонализация блока не может быть проведена из симметрийных соображений и ее нужно выполнять непосредственно. Итак, обменная матрица \tilde{I}^k приводится к следующему блочно-диагональному виду:

$$\tilde{I}^k = \sum_v^{\oplus} \lambda^{kv} E^v + \sum_{\mu}^{\oplus} \tilde{I}^{k\mu}, \quad (12.24)$$

где E^v — единичная матрица размерности неприводимого представления d^{kv} , а обменный гамильтониан (12.18), отвечающий лучу звезды $\{k\}$, приводится к виду

$$\mathcal{H}^L/N = - \sum_{\lambda} \lambda^{kv} \sum_{\lambda} |\tilde{\sigma}_{\lambda}^{kv}|^2 - \sum_{\mu} \sum_{\lambda\lambda'} \tilde{I}_{\lambda\lambda'}^{k\mu} \tilde{\sigma}_{\lambda}^{k\mu} \tilde{\sigma}_{\lambda'}^{+k\mu}. \quad (12.25)$$

Здесь первый член имеет полностью диагональную форму и связан с представлениями $d^{k\mu}$, для которых $n_v = 1$, а второй (недиагональный) — с представлениями $d^{k\mu}$, для которых $n_v > 1$. Величина λ^{kv} есть собственное значение обменной матрицы кратности n_v -размерности v -го неприводимого представления группы G_k . Величины $\tilde{\sigma}_{\lambda}^{kv}$ представляют собой симметризованные комбинации из векторов S_{0i}^k , преобразующихся по v -му неприводимому представлению:

$$\tilde{\sigma}_{\lambda}^{kv} = \sum_i U_{\lambda i}^{kv} S_{0i}^k. \quad (12.26)$$

Пример реализации предложенной схемы для диагонализации обменной матрицы будет дан в разд. 16.

Собственные функции обменного гамильтониана. Метод Берто. Проведенная диагонализация обменной матрицы решает одновременно и проблему собственных функций обменного гамильтониана. Из теории матриц известно, что строки унитарной матрицы, диагонализирующей данную матрицу, являются собственными функциями этой матрицы. Таким образом, базисные функции перестановочного представления являются одновременно собственными функциями обменной матрицы. Однако это справедливо только для тех неприводимых представлений группы G_k , которые входят по одному разу в состав перестановочного. В случае повторяющегося представления собственные функции обменной матрицы являются суперпозициями базисных функций этого представления, и для их нахождения необходима окончательная диагонализация блока обменной матрицы, отвечающего повторяющимся представлениям.

Берто [70] предложил метод исследования магнитной структуры, в котором она рассматривается как собственная функция обменного гамильтониана. С этой точки зрения найти возможные магнитные

структуры в данном кристалле (при заданном волновом векторе) означает решить проблему диагонализации обменного гамильтониана; тогда каждая собственная функция соответствует возможной магнитной структуре. Такой подход иногда может иметь определенные преимущества перед представленческим анализом, поскольку позволяет связать появление определенной магнитной структуры с обменными интегралами для магнитных атомов кристалла. Правильнее было бы сказать, что оба метода дополняют друг друга.

Трактуя собственные векторы обменной матрицы как возможные магнитные структуры, Берто исходил из уравнения на собственные значения обменной матрицы вида

$$\lambda \mathbf{S}_{0i}^k = \sum_j I_{ij}^k \mathbf{S}_{0j}^k, \quad (12.27)$$

которое можно рассматривать как условие, минимизирующее обменный гамильтониан (12.1) при дополнительном условии сохранения модуля атомного спина. Поскольку обменная матрица не зависит ни от каких векторных индексов, то вместо векторных уравнений (12.27) можно было бы написать скалярное уравнение

$$\lambda \Phi_i^k = \sum_j I_{ij}^k \Phi_j^k, \quad (12.28)$$

которое дает те же собственные значения матрицы I_{ij}^k . Переход от (12.27) к (12.28) можно было бы сделать, умножив, например, первое уравнение на вектор \mathbf{S}_{01}^k . В этом случае величина

$$\Phi_i^k = (\mathbf{S}_{01}^k \cdot \mathbf{S}_{0i}^k) \quad (12.29)$$

определяет относительный угол между атомными векторами в примитивной ячейке кристалла, соответствующими волновому вектору \mathbf{k} . Таким образом, собственные векторы обменной матрицы определяют лишь взаимную ориентацию атомных спинов кристалла, но не несут никакой информации об их ориентации по отношению к осям кристалла. Это является следствием инвариантности обменного гамильтониана к одновременному вращению всех спинов.

В заключение этого раздела отметим, что возможность построения магнитного представления в виде прямого произведения перестановочного представления на представление, по которому преобразуется псевдовектор (см. формулу (8.23)), была использована Берто [71], в методе которого эта формула является основной рабочей формулой. Разложение (12.12) перестановочного представления по неприводимым представлениям группы G_k приводит к формуле (12.10). Хотя Берто пользовался соотношением (12.10) для редукции магнитного представления группы G_k , физический смысл представлений $d^{kv} \times V'$ как неприводимых представлений обменной группы, ответственных за существование обменных мультиплетов, в работе [71] не был выяснен.

Примеры симметрийного анализа магнитных структур

Развитый в гл. 2 метод построения магнитных структур из базисных функций неприводимых представлений пространственной группы кристалла иллюстрируется здесь несколькими примерами. Рассматриваются магнитные структуры ортоферритов, шпинелей, гексагональных редкоземельных металлов и некоторых ромбоэдрических кристаллов. Выбранные примеры относятся к кристаллам различных сингоний — ромбической, кубической, гексагональной, ромбоэдрической — и позволяют рассмотреть различные ситуации, которые могут встретиться в симметрийном анализе.

В пределах каждой кристаллической структуры рассматривается большинство из известных в них магнитных структур. Для экспериментально определенных волновых векторов этих структур строятся базисные функции неприводимых представлений и указываются для каждой конкретной магнитной структуры те неприводимые представления, по которым она получается.

13. Магнитные структуры ортоферритов

Кристаллическая структура ортоферритов. К ним относится большая группа кристаллов с общей химической формулой ReMeO_3 , где Re — редкоземельный элемент или Y , а Me — $3d$ -элемент. Пространственная группа ортоферритов $D_{2h}^{1g} = Pb\bar{n}m$ (в установке IT — $Pnma$). Атомы Me и Re занимают в ней позиции $4(b)$ и $4(c)$ соответственно:

$$\begin{aligned} & \{4(b) : 1(-1/4, -1/4, 1/2), 2(1/4, -1/4, 1/2), \\ & \quad 3(-1/4, 1/4, 0), 4(1/4, 1/4, 0); \\ & \{4(c) : 1(0, -1/4 + y, z), 2(1/2, -1/4 - y, -z), \\ & \quad 3(1/2, 1/4 - y, 1/2 + z), 4(0, 1/4 + y, 1/2 - z). \end{aligned} \quad (13.1)$$

В дополнение к справочнику IT [128] атомы в каждом из положений пронумерованы. Элементы симметрии группы переводят один атом в другой внутри каждой позиции. Переходы атомов и возвращающие трансляции a_p описаны в табл. 10.

В большинстве ортоферритов реализуются структуры с магнитной ячейкой, совпадающей с кристаллохимической. Это отвечает

Таблица 10. Переходы атомов позиций 4 (b) и 4 (c) под действием элементов группы D_{2h}^{16}

Элементы	Позиция 4 (b)				Позиция 4 (c)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
{ $h_1 000\}$	1	2	3	4	1	2	3	4
{ $h_2 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$	2(01̄1)	1(11̄1)	4	3(100)	2(010)	1(110)	4(10̄1)	3(001)
{ $h_3 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$	4	3	2(010)	1(010)	4	3(100)	2(110)	1(010)
{ $h_4 \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\}$	3(101)	4(001)	1(100)	2	3	4	1(001)	2(001)
{ $h_{25} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$	1(11̄1)	2(01̄1)	3(100)	4	2(010)	1(010)	4(001̄)	3(001)
{ $h_{26} 000\}$	2	1	4	3	1	2(100)	3(100)	4
{ $h_{27} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\}$	4(001)	3(101)	2	1(100)	3	4(100)	1(101)	2(001)
{ $h_{28} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$	3	4	1(010)	2(010)	4	3	2(010)	1(010)

Таблица 11. Базисные функции неприводимых представлений группы D_{2h}^{16} , входящих в состав магнитного представления с $\mathbf{k}=0$

Представление	Позиция 4 (b)				Представление	Позиция 4 (c)				
	1	2	3	4		1	2	3	4	
τ_1	100	100	100	100	C_x	τ_1	100	100	100	C_x
τ'_1	010	010	010	010	A_y	τ_2	010	010	010	A_y
τ''_1	001	001	001	001	G_z	τ'_2	001	001	001	G_z
τ_3	100	100	100	100	F_x	τ_3	100	100	100	F_x
τ'_3	010	010	010	010	G_y	τ_4	010	010	010	G_y
τ''_3	001	001	001	001	A_z	τ'_4	001	001	001	A_z
τ_5	100	100	100	100	G_x	τ_5	010	010	010	F_y
τ'_5	010	010	010	010	F_y	τ'_5	001	001	001	C_z
τ''_5	001	001	001	001	C_z	τ_6	100	100	100	G_x
τ_7	100	100	100	100	A_x	τ_7	010	010	010	C_y
τ'_7	010	010	010	010	C_y	τ'_7	001	001	001	F_z
τ''_7	001	001	001	001	F_z	τ_8	100	100	100	A_x

13. Магнитные структуры ортоферритов

волновому вектору магнитной структуры $\mathbf{k}=0$. Именно для этого случая и проведем симметрийный анализ магнитных структур ортоферритов.

Построение базисных функций для $\mathbf{k}=0$. Неприводимые представления группы D_{2h}^{16} для $\mathbf{k}=0$ даются в книге О. В. Ковалева [31] в таблице Т32. Имеется 8 одномерных вещественных представлений. Пользуясь табл. 10, с помощью формулы (10.15) найдем характеристы магнитного представления. На атомах позиции 4 (b) имеем: $\chi_m^k(h_1) = \chi_m^k(h_{25}) = 12$ и $\chi_m^k(h) = 0$ для остальных h . На атомах позиции 4 (c): $\chi_m^k(h_1) = 12$, $\chi_m^k(h_{26}) = -4$ и $\chi_m^k(h) = 0$ для остальных h .

Найдем теперь состав магнитного представления, используя формулу (10.14) и матрицы неприводимых представлений:

$$d_m^k = d_m^k(4b) + d_m^k(4c), \quad (13.2)$$

$$d_m^k(4b) = 3\tau_1 + 3\tau_3 + 3\tau_5 + 3\tau_7,$$

$$d_m^k(4c) = \tau_1 + 2\tau_2 + \tau_3 + 2\tau_4 + 2\tau_5 + \tau_6 + 2\tau_7 + \tau_8. \quad (13.3)$$

Базисные функции неприводимых представлений, входящих в состав магнитного, вычисляются по формуле (10.16). Результаты приведены в табл. 11 с учетом кратности вхождения представлений.

Для каждой позиции всего имеется 12 базисных функций (12 — размерность магнитного представления на атомах одной позиции). Буквы F, A, G, C в последних колонках являются принятыми в литературе символами четырех видов коллинеарного магнитного упорядочения в ортоферритах. Эти буквы, снабженные индексами x, y или z , являются удобными обозначениями базисных функций (магнитных мод). Из табл. 11 видно, что каждому типу упорядочения соответствуют следующие группы неприводимых представлений:

$$\begin{array}{cccc} F & C & A & G \\ (\tau_3, \tau'_5, \tau''_7), (\tau_1, \tau'_7, \tau''_5), (\tau_7, \tau'_1, \tau''_3), (\tau_5, \tau'_3, \tau''_1) \end{array} \quad (13.4)$$

для позиции 4 (b) и

$$\begin{array}{cccc} F & C & A & G \\ (\tau_3, \tau_5, \tau'_7), (\tau_1, \tau_7, \tau'_5), (\tau_8, \tau_2, \tau'_4), (\tau_6, \tau_4, \tau'_2) \end{array} \quad (13.5)$$

для позиции 4 (c). Как видно, состояния F ферромагнитны, а C, A и G — антиферромагнитны. Порядок перечисления представлений в каждой группе соответствует трем ориентациям x, y и z данного коллинеарного типа упорядочения.

Анализ магнитных структур ортоферритов. Табл. 12 содержит результаты симметрийного анализа магнитных структур ортоферритов, описанных в справочнике [176]. Последняя колонка содержит запись магнитной структуры, а во второй колонке даны не-

Таблица 12. Магнитные структуры и результаты их симметрийного анализа для ортоферритов ($k=0$)

Ортоферрит	Представление	\mathfrak{S}	Моды	Ортоферрит	Представление	\mathfrak{S}	Моды
Dy Al O ₃				Tm Fe O ₃	$\tau''_3 \oplus \tau_3$	Me	$A_z F_x$
Dy Co O ₃					τ_7	Me	A_x
Ho Al O ₃	$\tau_2 \oplus \tau'_2$	Re	$A_y G_z$	Dy Fe O ₃	τ''_3	Me	A_z
Ho Co O ₃					τ'_1	Me	A_y
Tb Al O ₃					$\tau_4 \oplus \tau'_4$	Re	$G_y A_z$
Tb Co O ₃				Er Cr O ₃	τ''_3	Me	A_z
Gd Co O ₃	τ_2	Re	A_y	Nd Cr O ₃	$\tau''_3 \oplus \tau'_1$	Me	$A_z A_y$
Gd Fe O ₃	τ''_1	Me	G_z		τ_1	Re	C_x
Pr Fe O ₃				Er Fe O ₃	$\tau''_3 \oplus \tau_3$	Me	$A_z F_x$
Lu Fe O ₃					$\tau_7 \oplus \tau''_7$	Me	$A_x F_z$
Nd Fe O ₃	τ''_3	Me	A_z		$\tau''_3 \oplus \tau'_1$	Me	$A_z A_y$
Y Cr O ₃					τ_1	Re	C_x
Y Fe O ₃				Ho Fe O ₃	τ''_3	Me	A_z
Pr Mn O ₃	τ'_3	Me	G_y	Sm Cr O ₃	$\tau''_3 \oplus \tau_7$	Me	$A_z A_x$
					τ_7	Me	A_x
					$\tau_7 \oplus \tau'_7$	Re	$C_y F_z$
Lu Cr O ₃	$\tau''_3 \oplus \tau_7$	Me	$A_z A_x$	Tb Fe O ₃	τ''_3	Me	A_z
Yb Cr O ₃					τ_7	Me	A_x
Nd Mn O ₃	$\tau'_1 \oplus \tau'_3$	Me	$G_z G_y$		τ''_3	Me	A_z
					$\tau_7 \oplus \tau'_7$	Re	$C_y F_z$
Pr Cr O ₃	τ''_3	Me	A_z		$\tau_2 \oplus \tau'_2$	Re	$A_y G_z$
	τ_3	Re	F_x				
Tb V O ₃	τ'_5	Me	C_z	Er V O ₃	τ'_1	Me	A_y
	$\tau'_5 \oplus \tau_5$	Re	$C_z F_y$		τ_1	Re	C_x
Sm Fe O ₃	τ''_3	Me	A_z	Tm Cr O ₃	$\tau''_3 \oplus \tau_7$	Me	$A_z A_x$
Yb Fe O ₃	τ_7	Me	A_x		τ''_3	Me	A_z
					τ_3	Re	F_x

13. Магнитные структуры ортоферритов

приводимые представления пространственной группы, ответственные за возникновение этой структуры. В промежуточной колонке указан тип атомов, на которых возникает то или иное магнитное упорядочение. Часто при понижении температуры наблюдается несколько магнитных переходов, связанных с упорядочением или переупорядочением спинов на атомах Me или Re. В этих случаях дана цепочка состояний ортоферрита без указания температуры переходов.

Из 49 наблюдавшихся в экспериментах магнитных состояний ортоферритов (считая отдельно состояния для подсистем Me и Re) различными являются 11 состояний подсистемы Me и 7 — для Re:

$$\text{Me: } \tau'_1, \tau''_1, \tau'_3, \tau''_3, \tau'_5, \tau_7, \tau''_3 + \tau_3, \tau_7 + \tau''_7, \tau'_1 + \tau'_3, \tau''_3 + \tau'_1,$$

$$\tau''_3 + \tau_7;$$

$$\text{Re: } \tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_2 + \tau'_2, \tau_4 + \tau'_4, \tau'_5 + \tau_5, \tau_7 + \tau'_7.$$

Все состояния подсистемы Re и большинство состояний подсистемы Me (8 из 11) успешно описываются либо просто одним представлением, либо суперпозицией повторяющихся представлений типа $\tau_2 + \tau'_2$. Остановимся кратко на физической природе магнитных структур во всех этих случаях.

Все состояния, описываемые одним неприводимым представлением, соответствуют либо коллинеарному ферромагнетику с одной магнитной подрешеткой, либо коллинеарному антиферромагнетику с двумя магнитными подрешетками с ориентацией спинов вдоль одного из ребер x , y или z ромбической ячейки.

Состояния $\tau''_3 + \tau_3$ (Me), $\tau_7 + \tau''_7$ (Me), $\tau'_5 + \tau_5$ (Re) и $\tau_7 + \tau'_7$ (Re) соответствуют известным состояниям ортоферритов [54, 55] со слабым ферромагнетизмом релятивистской природы с небольшим углом сгиба спинов двух подрешеток навстречу друг другу. Учитывая малость этого сгиба, можно записать эти состояния как антиферромагнитные, но несколько искаженные небольшой примесью ферромагнитной моды, например:

$$\tau''_3 + \tau_3 \text{ (Me)} : A_z + F_x (|A_z| \gg |F_x|).$$

По смыслу примешивания повторяющегося представления во всех этих случаях сгибание подрешеток происходит без изменения магнитной симметрии. В этом можно убедиться непосредственной проверкой шубниковских магнитных групп. Такая ситуация соответствует симметрийному взгляду на природу слабого ферромагнетизма антиферромагнетиков, который был высказан в первых теоретических работах И. Е. Дзялошинского [13, 14].

Состояния $\tau_2 + \tau'_2$ (Re) и $\tau_4 + \tau'_4$ (Re) соответствуют известным состояниям со слабо неколлинеарным антиферромагнетизмом релятивистской природы [40, 55].

Выясним физическую природу трех остальных (аномальных) состояний подсистемы $\text{Me} : \tau'_1 + \tau'_3 (G_z G_y)$, $\tau''_3 + \tau'_1 (A_z A_y)$ и $\tau'_3 + \tau_7 (A_z A_x)$. Они соответствуют коллинеарному состоянию, ось антиферромагнетизма которого **L** направлена не вдоль какого-либо ребра ромбической ячейки, а лежит в плоскости грани этой ячейки (zy или zx), причем направлена примерно по диагонали. Для понимания природы этих состояний надо ответить на два вопроса: какова природа отклонений оси **L** от ребер ячейки и почему эта ось направлена именно по диагонали грани? Другими словами, какова природа смешивания неприводимых представлений и почему смешиваются именно такие пары представлений, а не какие-либо другие?

В разд. 12 было показано, что возможность перехода в магнитоупорядоченное состояние по нескольким неприводимым представлениям пространственной группы связана с вырождением обменной энергии. Найдем обменные мультиплеты для ортоферритов в случае $\mathbf{k} = 0$. Согласно рецептам, предложенным в разд. 12, вначале следует найти состав перестановочного представления d_p^k пространственной группы, пользуясь формулами (8.8)–(8.10). Для интересующих нас позиций в группе D_{2h}^{16} получаем

$$d_p^k(4b) = \tau_1 + \tau_3 + \tau_5 + \tau_7, \quad d_p^k(4c) = \tau_1 + \tau_3 + \tau_6 + \tau_8. \quad (13.6)$$

Каждое из вошедших сюда неприводимых представлений порождает отдельный мультиплет вырожденных состояний, причем магнитное представление имеет следующее разложение по мультиплетам:

$$d_m^k(4b) = (\tau_1 \times V') + (\tau_3 \times V') + (\tau_5 \times V') + (\tau_7 \times V'), \quad (13.7)$$

$$d_m^k(4c) = (\tau_1 \times V') + (\tau_3 \times V') + (\tau_6 \times V') + (\tau_8 \times V'). \quad (13.8)$$

Состав отдельных мультиплетов находится по формуле (12.14):

$$\begin{aligned} \tau_1 \times V' &= \tau_3 + \tau_5 + \tau_7, & \tau_7 \times V' &= \tau_1 + \tau_3 + \tau_5, \\ \tau_3 \times V' &= \tau_1 + \tau_5 + \tau_7, & \tau_6 \times V' &= \tau_2 + \tau_4 + \tau_8, \\ \tau_5 \times V' &= \tau_1 + \tau_3 + \tau_7, & \tau_8 \times V' &= \tau_2 + \tau_4 + \tau_6. \end{aligned} \quad (13.9)$$

Базисные функции неприводимых представлений, определяющих один мультиплет, должны отвечать одинаковой обменной энергии.

Обратимся теперь к выражениям (13.4) и (13.5), в которых базисные магнитные структуры были объединены в группы так, что в пределах каждой группы они отличались ориентацией. Ясно, что такие структуры должны обладать одинаковой обменной энергией. Сравнивая состав этих групп с соотношениями (13.9), видим, что они соответствуют как раз обменным мультиплетам, чем и проверяется построенная выше теория. В структурах ортоферритов, получаемых по двум представлениям (см. табл. 12), объединяются только те представления, которые входят в один мультиплет.

Итак, каждую из этих аномальных магнитных структур можно снова характеризовать одним неприводимым представлением, но уже не группы симметрии системы, а группы симметрии гамильтониана. При этом необходимо предположить, что анизотропные взаимодействия в этих аномальных ортоферритах существенно слабее обменных. В большинстве же ортоферритов, где магнитная структура получается по одному неприводимому представлению пространственной группы, по-видимому, анизотропные взаимодействия достаточно велики, так что вызываемое ими расщепление обменных мультиплетов приводит к энергетическому обособлению одной из составляющих мультиплета.

Рассмотренный пример является слишком простым, а потому не иллюстрирует всех возможностей развитой в разд. 12 схемы нахождения обменных мультиплетов. В самом деле, аномальное состояние ортоферрита $\tau'_1 + \tau'_3 (G_z G_y)$, например, отвечает коллинеарному выстраиванию спинов с упорядочением G -типа и отличается от коллинеарных состояний $\tau'_1 (G_z)$ и $\tau'_3 (G_y)$ лишь ориентацией оси **L**. Ясно, что в обменном приближении энергия состояний $G_z G_y$, G_z и G_y одинакова, т. е. они принадлежат к одному обменному уровню энергии (мультиплету). То же самое можно сказать и об остальных двух аномальных состояниях $\tau''_3 + \tau'_1 (A_z A_y)$ и $\tau'_3 + \tau_7 (A_z A_x)$. Поэтому сама схема построения обменных мультиплетов здесь выглядит тривиальной.

Рассмотрим теперь, почему из всех энергетически равноправных в обменном приближении ориентаций оси **L** в этих состояниях выбирается именно диагональ грани. Это направление не является симметричным в ромбической ячейке. Здесь полезно вспомнить, что структура ортоферрита — это слабо искаженная структура кубического перовскита с пространственной группой O_h^1 . Если пре-небречь этим малым искажением и классифицировать состояния ортоферрита в терминах неприводимых представлений кубической группы O_h^1 , то каждому из трех аномальных состояний будет соответствовать какое-либо одно неприводимое представление группы O_h^1 . В этом можно убедиться, если проследить геометрическую связь ячеек ортоферрита и перовскита и построить все базисные функции неприводимых представлений группы O_h^1 . Такой подробный анализ выполнен в работе [46]. В рассматриваемых аномальных состояниях ось антиферромагнетизма **L** направлена относительно ребер перовскитной ячейки в симметричном направлении (ребро куба или его диагональ), так что наблюдаемая ориентация оси **L** вовсе не случайна. На языке неприводимых представлений это означает появление магнитной структуры по двум неприводимым представлениям, на которые распадается единое неприводимое представление группы O_h^1 большей размерности. Эти соображения вполне отвечают духу концепции фазового перехода по одному представлению, которая реализуется здесь с точностью до малого искажения кристалла,

14. Магнитные структуры в кристаллах с группой D_{3d}^6

Тригональные R -группы. Уместно остановиться подробнее на описании симметрии тригональных кристаллов, поскольку в этом вопросе часто возникает путаница. Пространственные группы одноосных кристаллов тригональной сингонии (с высшей осью симметрии 3 или $\bar{3}$) бывают двух типов: R -группы и P -группы. При одинаковой поворотной симметрии они радикально различаются своей трансляционной симметрией. Тригональные кристаллы с группой R -типа имеют решетку Браве $\Gamma_{rh} = R\bar{3}m$, ячейкой которой служит ромбодр, а тригональные кристаллы с пространственной группой P -типа имеют решетку Браве $\Gamma_h = P6/mmm$, ячейкой которой служит гексагональная призма (см. табл. 3). Соответственно, символы пространственных групп этих типов начинаются с буквы R (например, $D_{3d}^6 = R\bar{3}c$) или с буквы P (например, $D_{3d}^1 = P\bar{3}1m$). Тригональные пространственные группы P -типа подчинены по смыслу гексагональной сингонии, так как все они являются частями (подгруппами) более высокосимметричных пространственных групп гексагональной сингонии. Тригональные же пространственные группы R -типа никакого отношения к гексагональным группам не имеют; они являются частями (подгруппами) более высокосимметричных кубических групп.

При изображении групп P -типа (как гексагональных, так и тригональных) и при записи координат атомов в ИТ использована, естественно, лишь гексагональная система координат W_{IT}^H , а описание R -групп сделано ИТ в двух системах координат (в двух установках) — ромбоэдрической W_{IT}^R и гексагональной W_{IT}^H . Далее о P -группах говорить больше не будем, а рассмотрим подробнее описание R -групп в указанных двух установках.

Три некомпланарные кратчайшие трансляции t_1, t_2, t_3 для R -групп являются в то же время ребрами ячейки Браве a_1, a_2, a_3 (ромбодр) и образуют ромбоэдрический репер, который далее будем обозначать a_1^R, a_2^R, a_3^R . Векторы эти равны по длине и переводятся друг в друга осью симметрии третьего порядка. Оси x^R, y^R, z^R ромбоэдрической системы координат W_{IT}^R направлены вдоль этих ребер ячейки Браве. Ячейка Браве совпадает с примитивной. Обратная решетка тоже является решеткой R , и основные векторы b_1^R, b_2^R, b_3^R образуют ее ромбоэдрический репер. Именно в нем записаны все звезды $\{\kappa\}$ для R -групп в справочнике О. В. Ковалеву [31].

На рис. 6, a изображена сетка точек, образующих R -решетку, и ячейка Браве с ребрами a_1^R, a_2^R, a_3^R . Ось симметрии третьего порядка идет вдоль длинной диагонали ромбода.

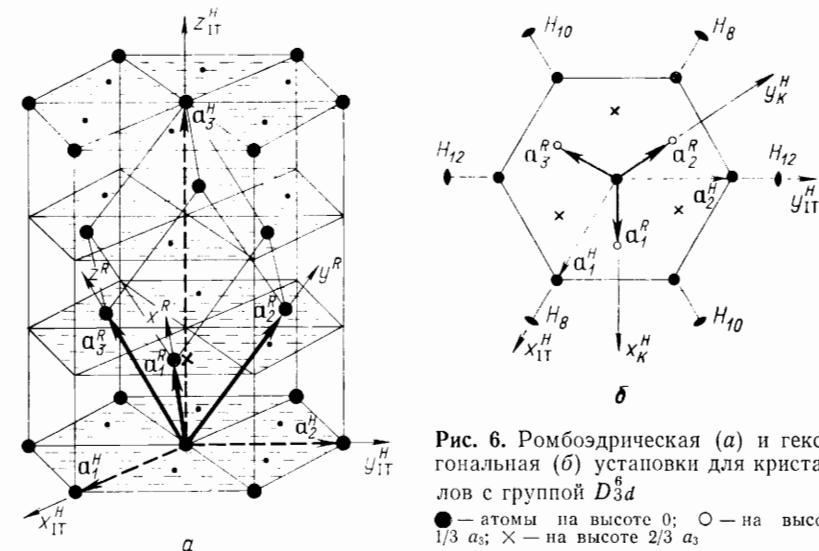


Рис. 6. Ромбоэдрическая (а) и гексагональная (б) установки для кристаллов с группой D_{3d}^6

● — атомы на высоте 0; ○ — на высоте $1/3 a_3$; × — на высоте $2/3 a_3$

динатных осей x^R, y^R, z^R записываются ромбоэдрические координаты атомов.

Рассмотрим теперь гексагональную установку, используемую в ИТ для описания тех же R -групп. В ее основе лежит гексагональный репер, который образуют три некопланарных вектора a_1^H, a_2^H, a_3^H . Эти векторы также являются векторами рассматриваемой R -решетки, но уже не являются кратчайшими, поэтому ячейка, построенная на них, не примитивна. Взаимное расположение векторов a_1^H, a_2^H, a_3^H и их связь с репером a_1^R, a_2^R, a_3^R видны из рис. 6, а. Векторы a_1^H и a_2^H образуют между собой угол 120° и перпендикулярны к вектору a_3^H . Построенная на них ячейка имеет вид непримитивной гексагональной призмы. Вдоль указанных векторов a_1^H, a_2^H, a_3^H направлены, соответственно, оси x_1^H, y_1^H, z_1^H гексагональной системы координат W_{IT}^H , принятой в ИТ.

Связь реперов a_1^R и a_1^H и систем координат W_{IT}^R и W_{IT}^H вполне фиксирована и задается соотношениями

$$a_1^H = a_1^R - a_2^R, \quad a_2^H = a_2^R - a_3^R, \quad a_3^H = a_1^R + a_2^R + a_3^R.$$

Для тех R -групп, которые содержат семейство трех осей второго порядка (2 или $\bar{2} \equiv m$), направления этих осей относительно репера (a_i^R или a_i^H) вполне определены: они направлены вдоль векторов a_1^R, a_2^R и $a_1^R + a_2^R$ (см. рис. 6, а).

Обратимся, наконец, к записи элементов симметрии R -групп по О. В. Ковалеву. Поворотные элементы обозначаемые в гексаго-

нальном [аспекте H_i , задаются матрицами $R_{\alpha\beta}$ (см. табл. 2) соответствующих пространственных преобразований. Вид этих матриц, естественно, зависит от выбора системы координат, в которой они записаны. В справочнике О. В. Ковалева элементы симметрии R -групп записаны в гексагональной системе координат W_K^H , не совпадающей с гексагональной системой W_{IT}^H : начало координат системы W_K^H находится в точке $001/4$ системы W_{IT}^H и помечено на рис. 6, а крестиком. Кроме того, оси x_K^H , y_K^H ковалевской системы повернуты на 30° относительно осей x_{IT}^H , y_{IT}^H . Взаимосвязь систем координат W_{IT}^H и W_K^H иллюстрирует рис. 6, б. На этом же рисунке изображены три оси симметрии второго порядка, нумеруемые по О. В. Ковалеву H_8 , H_{10} и H_{12} .

Магнетики с группой D_{3d}^6 . В качестве примеров одноосных кристаллов рассмотрим группу магнетиков ромбоэдрической сингонии с пространственной группой $D_{3d}^6 = R\bar{3}c$. Для этого выпишем из справочников [174, 176] все те магнетики с группой D_{3d}^6 , у которых магнитные атомы занимают одну и ту же позицию 2 (b) и магнитная структура которых описывается звездой $\kappa = 0$ (т. е. магнитная и кристаллохимическая ячейки совпадают). К ним относятся карбонаты переходных металлов CoCO_3 , Fe CO_3 , Mn CO_3 , NiCO_3 , галогениды переходных металлов CoF_3 , FeF_3 , CrF_3 , CrBr_3 и, наконец, FeBO_3 . Несмотря на различие кристаллических структур, удобно рассмотреть вместе все эти магнетики, поскольку магнитные атомы в них занимают одну и ту же позицию; кроме того, на примитивную ячейку приходятся два магнитных атома, а это делает расчеты базисных магнитных структур простыми и позволяет в то же время иллюстрировать всю специфику описания магнитных структур одноосных кристаллов.

Два магнитных атома 1 и 2 в системе W_{IT}^H имеют координаты 1 (0 0 0), 2 (0 0 1/2), а в системе W_K^H

$$2(b): 1(0, 0, -1/4), 2(0, 0, 1/4). \quad (14.1)$$

Группа $D_{3d}^6 = R\bar{3}c$ содержит в нулевом блоке 12 элементов. Из них элементы H_3 и H_5 — повороты вокруг тройной оси, H_8 , H_{10} , H_{12} — повороты вокруг осей второго порядка, показанные на рис. 6, б, H_{13} — инверсия, остальные элементы — инверсионные повороты (все они содержат сопровождающую трансляцию $\tau = 001/2$). Перестановки атомов под действием элементов группы D_{3d}^6 описаны в табл. 13. Возвращающие трансляции a_p не указаны, так как они при анализе магнитных структур с $\kappa = 0$ не понадобятся.

Построение базисных магнитных структур. Группа D_{3d}^6 имеет 6 неприводимых представлений τ_1 — τ_6 с $\kappa = 0$, матрицы которых взяты из справочника [31]. В этом случае группа G_κ совпадает с

Таблица 13. Переходы атомов Co в кристалле CoCO_3 под действием элементов группы D_{3d}^6 [$\tau = 001/2$]

Элементы группы	Атомы		Элементы группы	Атомы	
	1	2		1	2
$\{H_1 0\}, \{H_{13} \tau\}$	1	2	$\{H_8 0\}, \{H_{20} \tau\}$	2	1
$\{H_3 0\}, \{H_{15} \tau\}$	1	2	$\{H_{10} 0\}, \{H_{22} \tau\}$	2	1
$\{H_5 0\}, \{H_{17} \tau\}$	1	2	$\{H_{12} 0\}, \{H_{24} \tau\}$	2	1

пространственной группой G и ее представления $d^{k\kappa}$ совпадают с представлениями $D^{(k)\kappa}$. Матрицы двумерных представлений τ_5 и τ_6 предварительно овеществлены. Для экономии места указаны матрицы лишь для поворотов H_1 , H_3 , H_5 , H_8 , H_{10} , H_{12} и инверсии H_{13} . Матрицы инверсионных поворотов получаются по правилу $\tau(H_{12+i}) = \tau(H_i)\tau(H_{13})$, т. е. для представлений τ_1 , τ_3 , τ_5 совпадают с матрицами поворотов, а для представлений τ_2 , τ_4 , τ_6 отличаются от них только знаком.

С помощью табл. 13 находим характеристики $\chi_m^k(g)$ магнитного представления группы. Из них отличны от нуля только два: $\chi_m^k(H_1) = \chi_m^k(H_{13}) = 6$. Состав магнитного представления

$$d_m^k = \tau_1 + \tau_3 + 2\tau_5. \quad (14.2)$$

Результаты вычислений базисных функций для неприводимых представлений τ_1 , τ_3 , τ_5 и τ_6 приведены в табл. 14. Одномерные представления τ_1 и τ_3 описывают соответственно коллинеарный антиферромагнетизм и ферромагнетизм вдоль главной оси кристалла. Для простоты и большей наглядности обсуждения экспериментальных данных удобно перейти от четверки построенных в табл. 14 базисных функций φ_1 , φ_2 , φ_3 , φ_4 для дважды повторяющегося представления τ_5 к четырем другим ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 с помощью универсального преобразования:

$$\begin{aligned} & (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4) = \\ & = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4) \begin{pmatrix} 2+\sqrt{3} & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 2+\sqrt{3} & 0 & -1 \\ -1 & 0 & -(2+\sqrt{3}) & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -(2+\sqrt{3}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (14.3)$$

Таблица 14. Базисные функции неприводимых представлений группы D_{3d}^6 с $k=0$

Представления	Базисные функции	Атомы	
		1	2
τ_1	—	0 0 1	0 0 -1
τ_3	—	0 0 1	0 0 1
τ_5	φ_1	$\sqrt{3}$ 0 0	2 1 0
	φ_2	1 2 0	$0\sqrt{3}$ 0
τ'_5	φ_3	-1 -2 0	$0\sqrt{3}$ 0
	φ_4	$\sqrt{3}$ 0 0	-2 -1 0
τ_5^I	ψ_1	$2+\sqrt{3}$ 1 0	$2+\sqrt{3}$ 1 0
	ψ_2	1 $2+\sqrt{3}$ 0	1 $2+\sqrt{3}$ 0
τ_5^{II}	ψ_3	1 $2+\sqrt{3}$ 0	-1 $-(2+\sqrt{3})$ 0
	ψ_4	$-(2+\sqrt{3})$ -1 0	$2+\sqrt{3}$ 1 0

Таблица 15. Магнитные структуры кристаллов группы D_{3d}^6

Вещество	Магнитная структура		Представления
	1	2	
Co F_3 , Fe CO_3	00 W	$00\bar{W}$	τ_1
Cr Br_3	00 W	00 W	τ_3
Fe F_3 , Cr F_3	UV 0	$\bar{U}\bar{V}$ 0	τ_5^{II}
Mn CO_3 Fe BO_3	UV 0 U_1V_1 0	$\bar{U}\bar{V}$ 0 U_1V_1 0	$\tau_5^{II} + \tau_5^I$
Co CO_3 Ni CO_3	UVW	$\bar{U}\bar{V}\bar{W}$	$\tau_1 + \tau_5^{II}$

Четыре новые базисные функции ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 приведены в нижней части табл. 14. Две функции ψ_1 и ψ_2 представления τ_5^I описывают ферромагнитное упорядочение спинов в базисной плоскости кристалла, каждая в своем фиксированном направлении. Суперпозиции этих функций с надлежащими коэффициентами смешивания C_1 , C_2 в пределах одного неприводимого представления τ_5^I могут дать ферромагнитное выстраивание атомных спинов с произвольной ориентацией в базисной плоскости. То же самое имеет место для пары

14. Магнитные структуры в кристаллах с группой D_{3d}^6

функций ψ_3 и ψ_4 представления τ_5^{II} , описывающего антиферромагнитное выстраивание атомных спинов в базисной плоскости кристалла.

Обсуждение экспериментальных данных. Экспериментальные данные [174, 176] по магнитным структурам перечисленных выше ромбоэдрических магнетиков приведены в табл. 15. Магнитные структуры ферромагнетика CrBr_3 и антиферромагнетиков CoF_3 и FeCO_3 описываются базисными функциями одномерных представлений τ_3 и τ_1 , соответственно. Коллинеарный антиферромагнетизм в базисной плоскости, наблюдающийся в FeF_3 и CrF_3 , соответствует суперпозиции мод ψ_3 и ψ_4 двумерного представления τ_5^{II} . При этом вектор антиферромагнетизма \mathbf{L} может лежать в двух кристаллографически неэквивалентных направлениях: либо $\mathbf{L} \parallel [210]$, либо $\mathbf{L} \parallel [010]$ (см. рис. 6, б). Этим двум orientationам вектора \mathbf{L} соответствуют следующие значения коэффициентов смешивания мод ψ_3 и ψ_4 :

$$\mathbf{L} \parallel [210] : (2 - \sqrt{3}) \psi_3 + \psi_4, \quad \mathbf{L} \parallel [010] : \psi_3 - (2 - \sqrt{3}) \psi_4. \quad (14.4)$$

В соединениях MnCO_3 и FeBO_3 наблюдался [6] слабый ферромагнетизм в базисной плоскости, что соответствует суперпозиции антиферромагнитных мод представления τ_5^{II} и ферромагнитных мод представления τ_5^I (случай одновременного участия повторяющихся представлений). Двум различным случаям ориентации векторов \mathbf{L} и \mathbf{M} отвечают следующие суперпозиции ($\mathbf{M} \perp \mathbf{L}$):

$$\begin{cases} \mathbf{L} \parallel [210] \\ \mathbf{M} \parallel [010] \end{cases} (2 - \sqrt{3}) (\psi_1 + \psi_3) + (\psi_2 + \psi_4),$$

$$\begin{cases} \mathbf{L} \parallel [010] \\ \mathbf{M} \parallel [210] \end{cases} (\psi_1 + \psi_3) - (2 - \sqrt{3}) (\psi_2 + \psi_4). \quad (14.5)$$

Наконец, в двух соединениях CoCO_3 и NiCO_3 имеет место отклонение оси \mathbf{L} скомпенсированного антиферромагнетизма от оси кристалла на некоторый угол [2, 60]. Если это так, то для объяснения магнитной структуры требуется суперпозиция представлений τ_1 и τ_5^{II} , которые не являются сопутствующими друг другу в симметрийном аспекте, но, естественно, принадлежат к одному и тому же обменному мультиплету, так как антиферромагнитные состояния с различной ориентацией вектора \mathbf{L} в кристалле обладают равной обменной энергией. Данные работ [2, 60] были получены на порошках, а расшифровка магнитной структуры была выполнена только по двум магнитным пикам. При вычислениях был использован форм-фактор Co, рассчитанный для свободного атома. Однако, как показали более поздние исследования [83] на монокристалле, магнитная структура CoCO_3 аналогична магнитной структуре MnCO_3 , т. е. ось \mathbf{L} лежит в базисной плоскости и имеется слабый ферромагнетизм. Данные работы [83] получены по большому числу магнитных отражений и, что осо-

бенно важно, при вычислениях использован форм-фактор Со с учетом состояния иона Co^{2+} в кристалле. Существенная роль исправленных значений форм-фактора для этого соединения обсуждается подробнее в разд. 25. Симметрийное описание уточненной магнитной структуры CoCO_3 совпадает с описанием структуры MnCO_3 . Вполне вероятно, что подобная ситуация имеет место и для NiCO_3 .

15. Длиннопериодические магнитные структуры в гексагональных редкоземельных металлах

Базисные функции для $\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3$. До сих пор рассматривались магнитные структуры, описываемые волновым вектором, не содержащим в своей записи через основные векторы обратной решетки текущего параметра, так что соответствующая им решетка оказывалась соизмеримой с кристаллической решеткой. В качестве альтернативного примера проанализируем несоизмеримые* магнитные структуры типа продольной спиновой волны и простой спирали, реализующиеся в редкоземельных металлах с гексагональной решеткой. Рассмотрим для определенности кристалл гольмия (пространственная группа $D_{6h}^4 = P6_3/mmc$). Атомы Но занимают позиции 2(c) с координатами

$$1\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}\right), 2\left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}\right). \quad (15.1)$$

Их расположение в элементарной ячейке показано на рис. 7.

Длиннопериодические магнитные структуры возникают в Но с волновым вектором \mathbf{k} , направленным вдоль главной оси кристалла, так что $\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3$, где параметр μ и определяет шаг структуры. Из справочника О. В. Ковалева находим, что звезда этого волнового вектора двухлучевая:

$$\mathbf{k}_1 = \mu\mathbf{b}_3, \quad \mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1. \quad (15.2)$$

Вычислим базисные функции неприводимых представлений пространственной группы, отвечающих этой звезде. Группа D_{6h}^4 в нулевом блоке содержит 24 элемента, поворотные части которых пронумерованы в табл. 16 от H_1 до H_{24} . Все элементы с четными номерами имеют сопровождающую трансляцию $\tau = 001/2$. Поскольку звезда двухлучевая, группа волнового вектора $G_{\mathbf{k}}$ имеет 12 элементов в нулевом блоке. Они перечислены в табл. 19, где указаны соответствующие им перестановки атомов и возвращающие трансляции.

* Термин «несоизмеримая структура» нельзя признать удачным, поскольку было показано [15], что эволюция таких структур с температурой происходит микроскопическими скачками по «соизмеримым» состояниям.

Таблица 16. Переходы атомов Но под действием элементов группы волнового вектора $\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3$ [$\tau = (00\frac{1}{2})$]

Элементы	Атом 1	Атом 2	Элементы	Атом 1	Атом 2
$\{H_1 0\}$	1	2	$\{H_{20} \tau\}$	2	$1, t_3$
$\{H_2 \tau\}$	$2, -t_1$	$1, t_3$	$\{H_{21} 0\}$	1	$2, -t_1$
$\{H_3 0\}$	$1, -t_1-t_2$	$2, -t_1$	$\{H_{22} \tau\}$	$2, -t_1$	$1, -t_1-t_2+t_3$
$\{H_4 \tau\}$	$2, -t_1-t_2$	$1, -t_1-t_2+t_3$	$\{H_{23} 0\}$	$1, -t_1-t_2$	$2, -t_1-t_2$
$\{H_5 0\}$	$1, -t_2$	$2, -t_1-t_2$	$\{H_{24} \tau\}$	$2, -t_1-t_2$	$1, -t_2+t_3$
$\{H_6 \tau\}$	2	$1, -t_2+t_3$	$\{H_7 0\}$	$2, -t_1-t_3$	$1, -t_1-t_2-t_3$
$\{H_{19} 0\}$	$1, -t_2$	2			

Таблица 17. Базисные функции неприводимых представлений группы D_{6h}^4 для звезды волнового вектора: $\mathbf{k}_1 = \mu\mathbf{b}_3$, $\mathbf{k}_2 = -\mu\mathbf{b}_3$ ($\omega = e^{i\pi/3}$, $\varepsilon = e^{-i\pi\mu}$)

Представление	Луч	Атом 1		Атом 2		Представление	Луч	Атом 1		Атом 2	
τ_2	\mathbf{k}_1	(001)	ε^* (001)			τ_5	\mathbf{k}_2	$\varepsilon (-1-\omega 0)$	$\varepsilon^2 (-1-\omega 0)$		
	\mathbf{k}_2	$\varepsilon (00-1)$	$\varepsilon^2 (00-1)$					$\varepsilon (1\omega^* 0)$	$\varepsilon^2 (1\omega^* 0)$		
τ_4	\mathbf{k}_1	(001)	$\varepsilon^* (00-1)$			τ_6	\mathbf{k}_1	$(1\omega^* 0)$	$\varepsilon^* (-1-\omega^* 0)$		
	\mathbf{k}_2	$\varepsilon (001)$	$\varepsilon^2 (00-1)$					$(-1-\omega 0)$	$\varepsilon^* (1\omega 0)$		
τ_5	\mathbf{k}_1			$(1\omega^* 0)$	$\varepsilon^* (1\omega^* 0)$	τ_6	\mathbf{k}_2	$\varepsilon (1\omega 0)$	$\varepsilon^2 (-1-\omega 0)$		
				$(-1-\omega 0)$	$\varepsilon^* (-1-\omega 0)$			$\varepsilon (-1-\omega^* 0)$	$\varepsilon^2 (1\omega^* 0)$		

Неприводимые представления группы D_{6h}^4 даны в книге [31] в табл. T51, с. 106. Имеются 4 одномерных и 2 двумерных представления. Матрицы двумерных представлений содержат параметр волнового вектора μ , который также войдет в выражения для базисных функций.

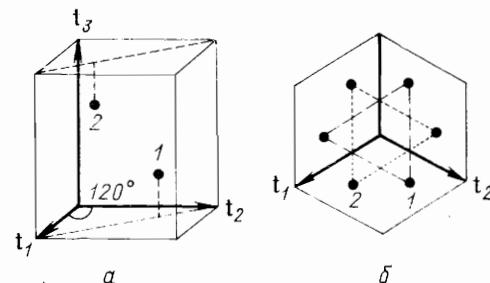


Рис. 7. Кристаллическая структура Но:
а — примитивная ячейка; б — проекция элементарной ячейки на базисную плоскость

Разложение магнитного представления на неприводимые имеет вид

$$d_m^k = \tau_2 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6. \quad (15.3)$$

Теперь по стандартным формулам разд. 10 нетрудно рассчитать и базисные функции этих представлений (табл. 17).

Возможные магнитные структуры. Рассмотрим сначала базисные функции одномерного представления τ_2 . Согласно формулам (10.11) и (10.12) межлучевого смешивания, магнитная структура, отвечающая представлению τ_2 , описывается суперпозицией вида

$$S_{ni} = C^{k_1} S\left(\begin{array}{c|c} k_1 \tau_2 & i \\ 1 & \end{array}\right) e^{ik_1 t_n} + C^{k_2} S\left(\begin{array}{c|c} k_2 \tau_2 & i \\ 1 & \end{array}\right) e^{ik_2 t_n}. \quad (15.4)$$

Вещественность векторов S_{ni} , задающих магнитную структуру, как видно из табл. 17, обеспечивается следующим соотношением между коэффициентами смешивания:

$$C^{k_2} = -e^{i\pi\mu} C^{k_1} \quad (15.5)$$

(с учетом того, что $k_2 = -k_1$). Отличную от нуля z -компоненту спина на атомах сорта 1 можно записать в виде

$$S_{n1}^z = 2 \operatorname{Re} \{(C + iC') e^{ik_1 t_n}\} = S_0 \cos(k_1 t_n + \varphi), \quad (15.6)$$

где использованы обозначения $C^{k_1} = C + iC'$, $S_0 = 2\sqrt{C^2 + C'^2}$ и введен угол φ , определяющийся из условия $\operatorname{tg} \varphi = C'/C$. Для атомов сорта 2 имеет место аналогичное выражение:

$$S_{n2}^z = 2 \operatorname{Re} \{(C + iC') e^{ik_1 t_n + i\pi\mu}\} = S_0 \cos(k_1 t_n + \varphi + \pi\mu). \quad (15.7)$$

Выражение (15.6) описывает магнитную структуру, которая получила название продольной спиновой волны LSW . Волновой вектор структуры направлен вдоль главной оси кристалла, а разность фаз между соседними атомами данного сорта вдоль этого направления составляет $2\pi\mu$. Выражение (15.7) описывает продольную спиновую волну на атомах сорта 2, сдвинутую по фазе на $\pi\mu$ относительно LSW на атомах сорта 1. Обе LSW в кристалле могут рассматриваться как единая LSW с шагом $\pi\mu$.

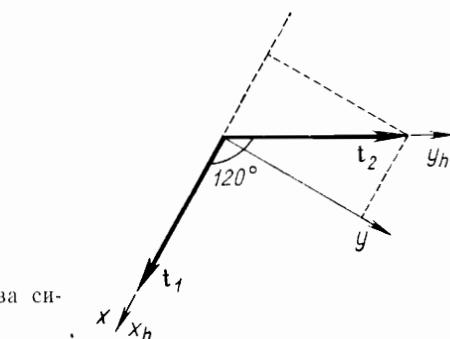


Рис. 8. Гексагональная и декартова системы координат

Представление τ_4 дает магнитную структуру, описывающуюся двумя аналогичными выражениями:

$$\left. \begin{aligned} S_{n1}^z &= S_0 \cos(k_1 t_n + \varphi), \\ S_{n2}^z &= -S_0 \cos(k_1 t_n + \varphi + \pi\mu). \end{aligned} \right\} \quad (15.8)$$

Эти выражения соответствуют тоже двум LSW , но находящимся в противофазе. Величина S_0 играет здесь роль атомного спина, а φ — начальная фаза, определяющая ориентацию атомного спина, находящегося в начале координат. (Строго говоря, ориентация атомных спинов в структуре LSW не определена, поскольку в ней задается лишь проекция спинов на главную ось, а их перпендикулярные проекции не фиксированы, т. е. не упорядочены, в кристалле).

Двумерные представления описывают структуры с атомными спинами, лежащими в базисной плоскости. Вместо выражения (15.4), задающего структуру по одномерному представлению, для двумерных представлений τ_5 и τ_6 получаем

$$S_{ni} = \left[C_1^{k_1} S\left(\begin{array}{c|c} k_1 \tau_5 & i \\ 1 & \end{array}\right) + C_2^{k_1} S\left(\begin{array}{c|c} k_1 \tau_5 & i \\ 2 & \end{array}\right) \right] e^{ik_1 t_n} + \left[C_1^{k_2} S\left(\begin{array}{c|c} k_2 \tau_6 & i \\ 1 & \end{array}\right) + C_2^{k_2} S\left(\begin{array}{c|c} k_2 \tau_6 & i \\ 2 & \end{array}\right) \right] e^{ik_2 t_n}. \quad (15.9)$$

Учитывая фазовое соотношение между базисными функциями на лучах k_1 и k_2 , находим, что величина S_{ni} будет вещественной при выполнении условия (15.5), накладываемого на коэффициенты $C_1^{k_1}$ и $C_2^{k_2}$. Пользуясь табл. 17, запишем вещественное выражение (15.9) на атомах сорта 1 для τ_5 :

$$S_{n1} = 2 \operatorname{Re} \left[\left(\begin{array}{c|c} C_1^{k_1} - C_2^{k_1} & \\ C_1^{k_1} \omega^* - C_2^{k_1} \omega & \\ \hline 0 & \end{array} \right) e^{ik_1 t_n} \right]. \quad (15.10)$$

Этот вектор записан в гексагональной (т. е. косоугольной) системе координат. В декартовой системе (рис. 8) выражение (15.10) принимает вид

$$\mathbf{S}_{n1} = 2 \operatorname{Re} \begin{bmatrix} C_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1} - C_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1} - (C_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1} \omega^* - C_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1} \omega) \sin 30^\circ \\ (C_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1} \omega^* - C_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1} \omega) \cos 30^\circ \\ 0 \end{bmatrix} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n}. \quad (15.11)$$

Общее исследование магнитной структуры при произвольных коэффициентах $C_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1}$ и $C_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1}$ будет дано ниже, а сейчас рассмотрим два частных случая задания этих коэффициентов. Пусть $C_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1} = -C_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1} \equiv C$. Тогда компоненты вектора в формуле (15.11) вещественны, так что все выражение (15.11) можно переписать в виде

$$\mathbf{S}_{n1} = A \cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n) \mathbf{m}_x + B \cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n) \mathbf{m}_y, \quad (15.12)$$

где A и B — некоторые константы, а \mathbf{m}_x и \mathbf{m}_y — единичные аксиальные векторы в направлениях x и y . Полученное выражение описывает магнитную структуру, которую будем называть поперечной спиновой волной TSW .

Пусть теперь $C_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1} = 3S_0$, $C_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1} = -6S_0$, где S_0 — вещественная величина. Тогда (15.11) можно записать

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{n1} = & \frac{1}{2} S_0 (\mathbf{m}_x + i\mathbf{m}_y) \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n) + \\ & + \frac{1}{2} S_0 (\mathbf{m}_x - i\mathbf{m}_y) \exp(-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n), \end{aligned} \quad (15.13)$$

или

$$\mathbf{S}_{n1} = S_0 \cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n) \mathbf{m}_x - S_0 \sin(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n) \mathbf{m}_y. \quad (15.14)$$

Эти выражения определяют винтовую магнитную структуру типа «простая спираль» SS . Волновой вектор ее \mathbf{k}_1 перпендикулярен к плоскости кристалла, в которой лежат спины.

В общем случае выражение (15.11) можно записать

$$\mathbf{S}_{n1}^x = A \cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n + \varphi_x), \quad \mathbf{S}_{n1}^y = B \cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n + \varphi_y), \quad (15.15)$$

где параметры A и B , а также фазы φ_x и φ_y не зависят от номера ячейки n и могут быть легко выражены через комплексные коэффициенты смешивания $C_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1}$ и $C_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1}$. Исключая из этих соотношений величины $\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n$, найдем уравнение, связывающее компоненты вектора атомного спина в каждой ячейке:

$$\frac{\mathbf{S}_{n1}^x}{A} = \frac{\mathbf{S}_{n1}^y}{B} \cos(\varphi_x - \varphi_y) - \sqrt{1 - \frac{(\mathbf{S}_{n1}^y)^2}{B^2}} \sin(\varphi_x - \varphi_y). \quad (15.16)$$

В двух частных случаях получаем отсюда рассмотренные выше магнитные структуры. В самом деле, при $\varphi_x = \varphi_y$ уравнение (15.16)

сводится к соотношению

$$\mathbf{S}_{n1}^x/A = \mathbf{S}_{n1}^y/B, \quad (15.17)$$

определяющему структуру TSW . В случае $\varphi_y - \varphi_x = \pi/2$ и $A = B$ (15.16) представляет собой уравнение окружности:

$$\frac{(\mathbf{S}_{n1}^x)^2}{A^2} + \frac{(\mathbf{S}_{n1}^y)^2}{B^2} = 1 \quad (15.18)$$

и соответствует структуре SS . При том же соотношении фаз, но при $A \neq B$ получаем уравнение эллипса:

$$\frac{(\mathbf{S}_{n1}^x)^2}{A^2} + \frac{(\mathbf{S}_{n1}^y)^2}{B^2} = 1, \quad (15.19)$$

определяющего структуру, которую можно было бы назвать эллиптической спиралью ES . Такую структуру можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{n1} = & \frac{1}{2} S_0 (\mathbf{m}_x + ip\mathbf{m}_y) \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n) + \\ & + \frac{1}{2} S_0 (\mathbf{m}_x - ip\mathbf{m}_y) \exp(-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n), \end{aligned} \quad (15.20)$$

где $p \neq 1$; при $p = 1$ эллиптическая спираль переходит в простую спираль SS . Эллиптическую спираль можно получить из простой спирали, если длина атомного спина будет изменяться между значениями S_0 и pS_0 по гармоническому закону. Поскольку величина атомного спина должна быть постоянной, то следует предположить, что в структуре ES имеется z -составляющая спина, которая синхронно меняется по величине от атома к атому вдоль оси z также по гармоническому закону, но не фиксирована по знаку, а поэтому не упорядочена.

В структуре ES оси эллипса ориентированы вдоль направлений x и y , т. е. вдоль высокосимметричных направлений в гексагональном кристалле. Это обеспечивается разностью фаз $\varphi_y - \varphi_x = \pi/2$. Если $\varphi_y - \varphi_x \neq \pi/2$ и $A \neq B$, то уравнение (15.16) описывает эллипс, произвольно ориентированный по отношению к осям в базисной плоскости. Это и задает самый общий вид магнитной структуры, получающейся при произвольных комплексных коэффициентах смешивания $C_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1}$ и $C_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1}$ базисных функций двумерного представления.

Мы обсудили возможные магнитные структуры, появляющиеся по представлению τ_5 на атомах сорта 1. Как следует из табл. 17, на атомах сорта 2 возникают те же магнитные структуры, но сдвинутые по фазе на $\pi/2$. Представление τ_6 порождает структуру, отличающуюся от «структурой τ_5 » обращением знака у спинов на атомах сорта 2. Вспоминая магнитные структуры, полученные по одномерным представлениям, суммируем полученные результаты для двух-

лучевой звезды с $\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3$. Возможная магнитная структура кристалла представляет собой две одинаковые длиннопериодические субструктуры с шагом $2\pi\mu$, реализующиеся на атомах сорта 1 и 2 независимо, причем они сдвинуты относительно друг друга по фазе на $\pi\mu$ в случае представлений τ_2 и τ_5 и на $\pi\mu + \pi$ в случае представлений τ_4 и τ_6 . Субструктура, относящаяся к одномерному представлению, есть LSW , а к двумерному — одна из следующих структур: TSW , SS , ES , или произвольно ориентированная эллиптическая спираль.

В редкоземельных металлах Ho, Dy, Tb в определенных температурных интервалах наблюдается простая спиральная структура SS , соответствующая представлению τ_5 . В Er и Tm обнаружены структуры LSW , соответствующие представлению τ_2 . По поводу других длиннопериодических структур в кристаллах см. также разд. 21.

16. Возможные магнитные структуры шпинелей

Кристаллическая структура. Структурный тип шпинели $MgAl_2O_4$ хорошо описан в литературе [24]. Его пространственная группа $O_h^7 = Fd3m$. Примитивная ячейка содержит в четыре раза меньше атомов, чем элементарная.

Приведем кубические координаты входящих в примитивную ячейку атомов металлов, занимающих тетраэдрические позиции 8(a) и октаэдрические 16(d):

$$\left. \begin{array}{l} 8(a) : 1(000), 2\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right); \\ 16(d) : 1\left(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}\right), 2\left(\frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}\right), 3\left(\frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}\right), 4\left(\frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8}\right). \end{array} \right\} \quad (16.1)$$

Группа O_h^7 в нулевом блоке имеет 48 элементов, причем в установке Ковалева элементы $h_{13} - h_{36}$ имеют сопровождающую трансляцию $\tau_h = 1/4 \ 1/4 \ 1/4$; для остальных 24 элементов $\tau_h = 0$. Перестановки атомов под действием элементов группы указаны в табл. 18 (возвращающие трансляции a_p не приводятся в целях экономии места). Вычислим базисные функции для нескольких волновых векторов, которые соответствуют наблюдаемым магнитным структурам в шпинелях. При этом не будем стремиться дать исчерпывающий анализ всех магнитных структур шпинелей, а рассмотрим только важнейшие типы.

Магнитные структуры с $\mathbf{k} = 0$. Неприводимые представления группы O_h^7 для звезды $\mathbf{k} = 0$ даны в справочнике Ковалева под ин-

Таблица 18. Переходы атомов шпинели под действием элементов группы O_h^7 [$\tau = (1/4 \ 1/4 \ 1/4)$]

Элементы группы	Позиция 8 (a)		Позиция 16 (d)				Элементы группы	Позиция 8 (a)		Позиция 16 (d)			
	1	2	1	2	3	4		1	2	1	2	3	4
$\{h_1 0\}$	1	2	1	2	3	4	$\{h_{13} \tau\}$	2	1	1	3	2	4
$\{h_2 0\}$	1	2	2	1	4	3	$\{h_{14} \tau\}$	2	1	2	4	1	3
$\{h_3 0\}$	1	2	3	4	1	2	$\{h_{15} \tau\}$	2	1	3	1	4	2
$\{h_4 0\}$	1	2	4	3	2	1	$\{h_{16} \tau\}$	2	1	4	2	3	1
$\{h_5 0\}$	1	2	1	4	2	3	$\{h_{17} \tau\}$	2	1	1	2	4	3
$\{h_6 0\}$	1	2	2	3	1	4	$\{h_{18} \tau\}$	2	1	2	1	3	4
$\{h_7 0\}$	1	2	3	2	4	1	$\{h_{19} \tau\}$	2	1	3	4	2	1
$\{h_8 0\}$	1	2	4	1	3	2	$\{h_{-0} \tau\}$	2	1	4	3	1	2
$\{h_9 0\}$	1	2	1	3	4	2	$\{h_{21} \tau\}$	2	1	1	4	3	2
$\{h_{10} 0\}$	1	2	2	4	3	1	$\{h_{22} \tau\}$	2	1	2	3	4	1
$\{h_{11} 0\}$	1	2	3	1	2	4	$\{h_{23} \tau\}$	2	1	3	2	1	4
$\{h_{12} 0\}$	1	2	4	2	1	3	$\{h_{24} \tau\}$	2	1	4	1	2	3

дексом T205. Для $\mathbf{k} = 0$ группа G_k совпадает с G . Имеется 10 неприводимых представлений, из них $\tau_1 - \tau_4$ — одномерные, τ_5 и τ_6 — двумерные, $\tau_7 - \tau_{10}$ — трехмерные. Пользуясь таблицей перестановок атомов и таблицей представлений по формулам (10.14) и (10.15) выясняем состав магнитного представления:

$$d_M^k = d_M^k(8a) + d_M^k(16d), \quad (16.2)$$

где

$$d_M^k(8a) = \tau_8 + \tau_9, \quad d_M^k(16d) = \tau_3 + \tau_5 + \tau_7 + 2\tau_9. \quad (16.3)$$

Стандартные вычисления по формуле (10.16) приводят к базисным функциям, которые записаны в табл. 19.

В большинстве шпинелей реализуются магнитные структуры с $\mathbf{k} = 0$. Например, в $CuCr_2Se_3$ Вг наблюдается ферромагнитное упорядочение спинов в октаэдрических узлах 16(d). Как следует из табл. 19, это соответствует неприводимому представлению τ_9 . В шпинелях $CoAl_2O_4$, $MnGa_2O_4$ и др. реализуется коллинеарный антиферромагнетизм в системе спинов в тетраэдрической позиции 8(a); это соответствует неприводимому представлению τ_8 . В большом числе шпинелей ($CoCr_2O_4$, $FeCr_2S_4$, $MnFe_2O_4$ и др.) реализуется ферромагнитное упорядочение неелевского типа, соответствую-

Таблица 19. Базисные функции неприводимых представлений группы O_h^7
с $\mathbf{k} = 0$ [$u = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{3})$; $v = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{3})$]

Представления	Позиция 8 (a)		Позиция 16 (d)			
	1	2	1	2	3	4
τ_3			111	11̄1	1̄1̄1	1̄11
τ_5			1̄V̄U1	V̄U1	VŪ1	VU1
τ_7			UV̄1	ŪV1	UV1	ŪV̄1
			01̄1	0̄11	0̄1̄1	011
			1̄01	101	10̄1	1̄0̄1
			1̄10	1̄10	110	1̄10
τ_8	100 010 001	1̄00 0̄10 00̄1				
τ_9	100 010 001	100 010 001	100 010 001	100 010 001	100 010 001	
τ'_9			011 101 110	0̄1̄1 1̄01 1̄10	0̄11 1̄0̄1 1̄1̄0	01̄1 1̄0̄1 1̄10

шее ферромагнитному упорядочению в позициях 8 (a) и 16 (d) по представлению τ_9 . Различные ориентации моментов по отношению к осям кристалла описываются соответствующими суперпозициями трех базисных функций представления τ_9 . Упомянутые выше примеры магнитных структур шпинелей, а также многие другие подробно описаны в справочниках [174, 176].

Магнитные структуры с $\mathbf{k} \neq 0$. Звезда $\{\mathbf{k}_{10}\}$. Магнитные структуры некоторых шпинелей получаются при изменении ячейки и могут быть описаны представлениями с $\mathbf{k} \neq 0$, соответствующими лифшицевским звездам. В качестве примера можно указать шпинели MgV_2O_4 и ZnV_2O_4 , в которых обнаружены однотипные магнитные структуры [176], изображенные на рис. 9. Магнитными здесь являются лишь атомы 16 (d).

Непосредственной проверкой соотношения (10.4) можно убедиться, что такая магнитная структура имеет один волновой вектор $\mathbf{k} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$. Из таблицы звезд группы O_h^7 , приведенной в справочнике О. В. Ковалева, следует, что такой вектор \mathbf{k} принадлежит трехлучевой звезде $\{\mathbf{k}_{10}\}$ с лучами

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{k}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad (16.4)$$

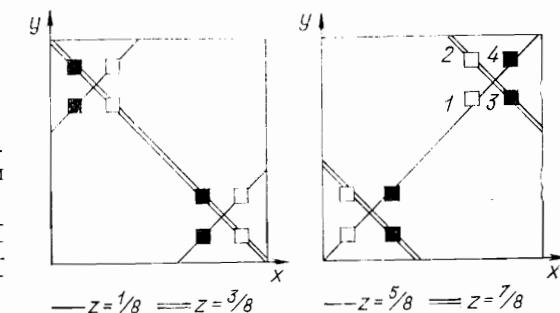


Рис. 9. Магнитная структура шпинелей MgV_2O_4 и ZnV_2O_4 [176].

Черными и белыми квадратами обозначены атомы в позиции 16 (d) с противоположными спинами, направленными вдоль оси z

причем два из них могут быть получены из первого действием элементов-представителей:

$$\mathbf{k}_2 = h_5 \mathbf{k}_1, \quad \mathbf{k}_3 = h_9 \mathbf{k}_1. \quad (16.5)$$

Группа волнового вектора $G_{\mathbf{k}_1}$ содержит 16 элементов в нулевом блоке и имеет 4 двумерных неприводимых представления [31]. Магнитное представление на атомах 16 (d) разлагается на неприводимые следующим образом:

$$d_m^{k_1} = \tau_1 + 2\tau_2 + \tau_3 + 2\tau_4 \quad (16.6)$$

Результаты вычислений базисных функций для всех лучей звезды приведены в табл. 20. Из нее видно, что для представлений τ_1 , τ_2 и τ'_2 сами базисные функции соответствуют возможным магнитным структурам. Иная ситуация для представлений τ_3 , τ_4 и τ'_4 , в базисных функциях которых не сохраняется величина атомного спина. Однако смешивание функций любого из двумерных представлений в пределах одного луча (с одинаковыми коэффициентами смешивания) уже обеспечивает сохранение атомных спинов. Это сохранение имеет место и при аналогичном смешивании базисных функций двух любых лучей или всех трех лучей. Таким образом, если базисная функция содержит нули на некоторых атомах, то необходимость удовлетворить условию сохранения спина резко ограничивает число возможных магнитных структур.

Из табл. 20 видно, что изображенная на рис. 9 структура отвечает второй базисной функции представления τ'_2 для луча \mathbf{k}_1 , т. е. функции $\varphi_2^{k_1, \tau'_2}$.

Магнитные структуры для нелифшиевской звезды с $\mathbf{k} \parallel [001]$. Рассмотрим пример звезды, порождаемой волновым вектором $\mathbf{k} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$, содержащим в своей записи текущий параметр μ . Из таблиц Ковалева находим, что его звезда $\{\mathbf{k}_6\}$ имеет 6 лучей:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), & \mathbf{k}_4 &= h_{33} \mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_3, \\ \mathbf{k}_2 &= h_{25} \mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_1, & \mathbf{k}_5 &= \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) = h_5 \mathbf{k}_1, \\ \mathbf{k}_3 &= \mu(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = h_6 \mathbf{k}_1, & \mathbf{k}_6 &= h_{29} \mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_5. \end{aligned} \quad (16.7)$$

Таблица 20. Базисные функции неприводимых представлений группы O_h^7 на позиции 16 (d) для звезды волнового вектора $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$

Лучи	1	2	3	4	1	2	3	4
τ_1								
κ_1	1̄10	1̄10	1̄10	1̄10	110	1̄10	1̄10	110
	1̄10	110	110	110	110	1̄10	1̄10	110
τ_2								
κ_2	1̄01	1̄01	1̄01	1̄01	101	1̄01	101	1̄01
	1̄01	101	1̄01	101	101	1̄01	101	1̄01
τ_2'								
κ_3	01̄1	01̄1	01̄1	01̄1	011	011	01̄1	01̄1
	01̄1	01̄1	011	011	011	011	01̄1	01̄1
τ_3								
κ_1	001	00̄1	001	00̄1	000	1̄10	110	000
	001	001	00̄1	00̄1	1̄10	000	000	1̄10
τ_3'								
κ_2	010	010	0̄10	0̄10	000	101	000	1̄01
	010	0̄10	0̄10	010	1̄01	000	1̄01	000
τ_4								
κ_3	100	1̄00	1̄00	100	000	000	01̄1	011
	100	1̄00	100	1̄00	01̄1	01̄1	000	000
τ_4'								
κ_1	110	000	000	1̄10	001	000	000	001
	000	1̄10	1̄10	000	000	00̄1	00̄1	000
τ_5								
κ_2	101	000	1̄01	000	010	000	010	000
	000	1̄01	000	1̄01	000	0̄10	000	0̄10
τ_5'								
κ_3	011	0̄1̄1	000	000	100	100	000	000
	000	000	01̄1	01̄1	000	000	1̄00	1̄00

Из записи основных векторов обратной решетки ГЦК кристалла следует, что $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) \parallel [001]$, так что волновой вектор $\mathbf{k}_1 = \mu (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$, а также вектор $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1$ описывают несоизмеримые с периодом кристаллической решетки в направлении [001] магнитные структуры, «длина волны» которых определяется параметром μ .

Таблица 21. Базисные функции неприводимых представлений группы O_h^7 для луча $\mathbf{k} = \mu (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ ($\varepsilon = e^{-i\pi\mu}$)

Представления	1	2	3	4
τ_1	1̄10	ε^* (110)	ε^* (1̄10)	1̄10
τ_2	110	ε^* (1̄10)	ε^* (110)	1̄10
τ'_2	001	ε^* (001)	ε^* (001)	001
τ_3	110	ε^* (1̄10)	ε^* (110)	1̄10
τ'_3	001	ε^* (00̄1)	ε^* (00̄1)	001
τ_4	1̄10	ε^* (1̄10)	ε^* (110)	1̄10
τ_5	1̄10	000	000	1̄10
	000	ε^* (110)	ε^* (110)	000
τ'_5	000	ε^* (1̄10)	ε^* (1̄10)	000
	110	000	000	110
τ''_5	000	ε^* (00̄1)	ε^* (001)	000
	001	000	000	001

Чтобы определить возможные магнитные структуры с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , вычислим базисные функции неприводимых представлений группы волнового вектора \mathbf{k}_1 . Группа G_{κ_1} имеет 8 элементов в нулевом блоке. Матрицы ее неприводимых представлений даны в справочнике [31].

Магнитное представление на позиции 16 (d) содержит все неприводимые представления:

$$d_m^{\kappa_1} = \tau_1 + 2\tau_2 + 2\tau_3 + \tau_4 + 3\tau_5, \quad (16.8)$$

базисные функции которых на луче \mathbf{k}_1 выписаны в табл. 21. Легко показать с помощью формулы (10.17), что для луча $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1$ они являются комплексно сопряженными. В соответствии с общей теорией, изложенной в разд. 2, вещественные базисные функции можно получить суперпозицией функций для лучей \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 с сопряженными коэффициентами.

Рассмотрим сначала дважды повторяющееся одномерное представление τ_2 . Из четырех его базисных функций $\psi^{\kappa_1\tau_2}$, $\psi^{\kappa_2\tau_2}$, $\psi^{\kappa_1\tau'_2}$, $\psi^{\kappa_2\tau'_2}$ можно построить их вещественную комбинацию

с коэффициентами смешивания $1/2, 1/2, 0, 0$, т. е. магнитную структуру $1/2 (\psi_{\mathbf{k}_1} \tau_2 + \psi_{\mathbf{k}_2} \tau_2)$ вида

$$1-(110), \quad 2-\cos \pi \mu (1\bar{1}0), \quad 3-\cos \pi \mu (1\bar{1}0), \quad 4-(\bar{1}\bar{1}0). \quad (16.9)$$

Атомные спины в соседней ячейке, отстоящей на трансляцию $\mathbf{t} = (001)$, получаются из базисных векторов атомов примитивной ячейки умножением на фактор $\exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}) = \exp(i4\pi\mu)$. Поскольку в элементарной ячейке шпинели имеется 4 равноотстоящих слоя, занятых магнитными атомами в позиции 16 (d), то изменение фазы при переходе от слоя к слою составляет $\pi\mu$; эта величина и дает шаг длиннопериодических структур, отвечающих волновому вектору $\mathbf{k} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$.

Магнитная структура, соответствующая функции (16.9), представляет собой совокупность четырех поперечных спиновых волн TSW , порождаемых каждым из четырех атомов примитивной ячейки. Одномерное представление τ_3 порождает такого же типа³ магнитные структуры LSW и TSW ; представления τ_1 и τ_4 — структуры типа TSW .

Перейдем теперь к базисным функциям двумерного представления τ_5 . Из двух наборов функций τ_5 и τ'_5 можно получить магнитные структуры с ориентацией спинов в плоскости xy , а функции τ'_5 описывают структуры типа LSW . Простая суперпозиция двух базисных функций представления τ_5 для двух лучей \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 порождает структуры типа TSW , подобные тем, которые возникают из одномерных представлений. Суперпозиция двух наборов функций τ_5 и τ'_5 позволяет получить другой тип упорядочения — винтовую структуру. Рассмотрим суперпозицию функций

$$\begin{aligned} C_1 \psi_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1 \tau_5} + C_1^* \psi_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2 \tau_5} + C_2 \psi_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1 \tau_5} + C_2^* \psi_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_2 \tau_5} + C_3 \psi_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_1 \tau'_5} + C_3^* \psi_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2 \tau'_5} + \\ + C_4 \psi_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_1 \tau'_5} + C_4^* \psi_{\mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}_2 \tau'_5} \end{aligned} \quad (16.10)$$

с коэффициентами смешивания специального вида:

$$\begin{aligned} C_1 = \frac{u-v}{4}, \quad C_2 = \frac{u+v-i(u-v)}{4}, \quad C_3 = \frac{u-v+i(u+v)}{4}, \\ C_4 = \frac{u+v}{4}. \end{aligned} \quad (16.11)$$

Этой суперпозиции отвечает структура со следующими магнитными моментами на атомах нулевой ячейки:

$$1 \text{ и } 4 - (uv0),$$

$$2 \text{ и } 3 - (u \cos \pi \mu - v \sin \pi \mu, u \sin \pi \mu + v \cos \pi \mu, 0). \quad (16.12)$$

Отсюда видно, что магнитный момент на атомах 2 и 3 повернут против часовой стрелки на угол $\pi\mu$ вокруг направления [001]. Легко видеть, что в следующем слое по оси [001], отстоящем на четверть периода решетки, атомные спины повернуты снова на угол $\pi\mu$ и

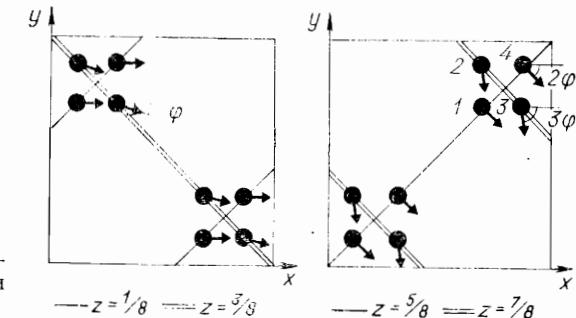


Рис. 10. Магнитная структура типа SS в шпинели $HgCr_2S_4$ [120]

т. д. Таким образом, возникает винтовая (геликоидальная) магнитная структура типа простой спирали SS (рис. 10), которая и была обнаружена в шпинели $HgCr_2S_4$ [120].

Магнитные структуры для нелифицевской звезды с $\mathbf{k} \parallel [110]$. Кристалл $TbMn_2$ имеет ту же пространственную группу O_h^7 , что и у шпинели, и магнитные атомы Tb и Mn занимают в нем те же позиции 8 (a) и 16 (d), соответственно. Поэтому можно рассмотреть магнитную структуру $TbMn_2$ вместе со шпинельными структурами. В $TbMn_2$ была обнаружена [93] геликоидальная магнитная структура с волновым вектором вдоль направления [110] и со спинами, лежащими в плоскостях (001). Исследуем возможность появления подобной структуры с точки зрения симметрийного анализа, для чего сначала вычислим базисные функции неприводимых представлений группы волнового вектора

$$\mathbf{k} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3) = \mu[110]. \quad (16.13)$$

Согласно таблицам Ковалева, этот вектор соответствует 12-лучевой звезде $\{\mathbf{k}_4\}$, шесть лучей которой могут быть получены из луча (16.13) действием элементов-представителей $h_1, h_5, h_9, h_{14}, h_{20}, h_{23}$, а остальные шесть лучей получаются из них обращением знака, т. е. дополнительным действием на полученные лучи инверсии h_{25} . Таким образом, для луча $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$ можно найти в звезде другой луч $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}$ с помощью соотношения

$$\mathbf{k}_2 = h_{25} \mathbf{k}_1. \quad (16.14)$$

Для этих двух лучей проведем вычисление базисных функций на атомах, занимающих позиции 16 (d). Группа $G_{\mathbf{k}}$ имеет четыре элемента в нулевом блоке и четыре одномерных представления. Магнитное представление имеет следующее разложение:

$$d_{\mathbf{m}}^{\mathbf{k}} = 2\tau_1 + 3\tau_2 + 4\tau_3 + 3\tau_4. \quad (16.15)$$

В табл. 22 даны базисные функции (для лучей \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2) тех неприводимых представлений из состава магнитного $d_{\mathbf{m}}^{\mathbf{k}}$, которые понад

Таблица 22. Базисные функции неприводимых представлений группы O_h^7 для двухлучевой звезды волнового вектора $\mathbf{k} = \mu$ ($b_1 + b_2 + 2b_3$) ($e = e^{-i\pi\mu}$)

Представления	Лучи	1	2	3	4
τ_1	\mathbf{k}_1	1̄10	000	000	$e^{*2} (\bar{1}10)$
	\mathbf{k}_2	$e^8 (1\bar{1}0)$	000	000	$e^{10} (\bar{1}10)$
τ'_1	\mathbf{k}_1	000	110	1̄10	000
	\mathbf{k}_2	000	$e^{10} (110)$	$e^{10} (\bar{1}\bar{1}0)$	000
τ_2	\mathbf{k}_1	110	000	000	$e^{*2} (110)$
	\mathbf{k}_2	$e^8 (110)$	000	000	$e^{10} (110)$
τ'_2	\mathbf{k}_1	000	110	110	000
	\mathbf{k}_2	000	$e^{10} (110)$	$e^{10} (110)$	000
τ''_2	\mathbf{k}_1	001	000	000	$e^{*2} (00\bar{1})$
	\mathbf{k}_2	$e^8 (001)$	000	000	$e^{10} (00\bar{1})$
τ_3	\mathbf{k}_1	110	000	000	$e^{*2} (\bar{1}\bar{1}0)$
	\mathbf{k}_2	$e^8 (110)$	000	000	$e^{10} (\bar{1}\bar{1}0)$
τ'_3	\mathbf{k}_1	000	1̄10	1̄10	000
	\mathbf{k}_2	000	$e^{10} (1\bar{1}0)$	$e^{10} (\bar{1}10)$	000
τ'''_3	\mathbf{k}_1	001	000	000	$e^{*2} (001)$
	\mathbf{k}_2	$e^8 (001)$	000	000	$e^{10} (001)$
τ''''_3	\mathbf{k}_1	000	001	001	000
	\mathbf{k}_2	000	$e^{10} (001)$	$e^{10} (001)$	000
τ_4	\mathbf{k}_1	1̄10	000	000	$e^{*2} (\bar{1}\bar{1}0)$
	\mathbf{k}_2	$e^8 (\bar{1}\bar{1}0)$	000	000	$e^{10} (\bar{1}\bar{1}0)$
τ'_4	\mathbf{k}_1	000	1̄10	1̄10	000
	\mathbf{k}_2	000	$e^{10} (\bar{1}\bar{1}0)$	$e^{10} (\bar{1}\bar{1}0)$	000
τ''_4	\mathbf{k}_1	000	001	00̄1	000
	\mathbf{k}_2	000	$e^{10} (001)$	$e^{10} (00\bar{1})$	000

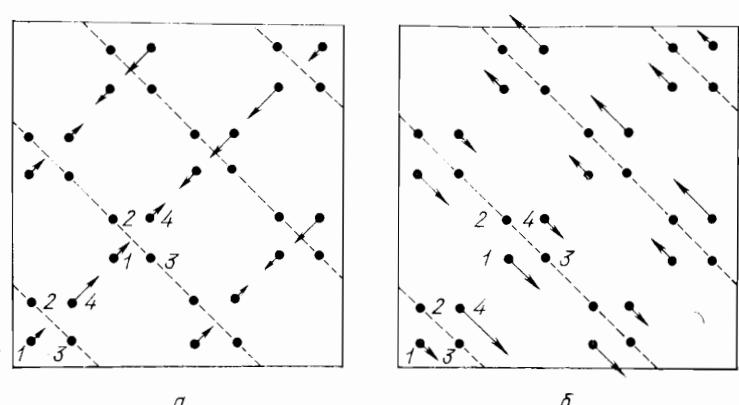


Рис. 11. Магнитные структуры, отвечающие вещественным базисным функциям для луча $\mathbf{k} \parallel [110]$ на атомах позиций 16 (d) шпинели для представлений τ_2 — структура LSW (a) и τ_4 — структура TSW (b). Упорядочены магнитные моменты только в атомах 1 и 4; на атомах 2 и 3 упорядочения нет

длятся ниже для обсуждения экспериментальных данных. Эти функции являются комплексными, однако простая суперпозиция их на двух лучах

$$C_1 \psi^{\mathbf{k}_1, \tau} + C_2 \psi^{\mathbf{k}_2, \tau} \quad (16.16)$$

порождает вещественную функцию при надлежащем выборе коэффициентов C_1 и C_2 :

$$\begin{aligned} C_2 &= e^{i8\pi\mu} C_1^* \text{ для } \tau_1, \tau_2, \tau'_2, \tau_3, \tau''_3, \tau_4; \\ C_2 &= e^{i10\pi\mu} C_1^* \text{ для } \tau'_1, \tau'_2, \tau'_3, \tau'''_3, \tau'_4, \tau''_4. \end{aligned} \quad (16.17)$$

Как видно из табл. 22, вещественная суперпозиция (16.16) функций одного представления отвечает структуре типа LSW или TSW, образуемой на атомах 1 и 4 или 2 и 3. При переходе в соседнюю ячейку с помощью трансляции $1/2$ ($\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2$) фаза у спинов меняется на $4\pi\mu$, при этом все спины, лежащие в плоскости, перпендикулярной к вектору $\mathbf{k} \parallel [110]$, должны быть параллельны друг другу. В этом направлении атомы 1 и 4 лежат на равном расстоянии друг от друга и им, согласно табл. 22, соответствует приобретение добавочной фазы $2\pi\mu$ для базисных функций τ_2 и τ_4 и $2\pi\mu + \pi$ — для функций τ_1 и τ_3 . В первом случае можно говорить об одной структуре типа LSW или TSW с шагом $2\pi\mu$, а во втором — о двух структурах с шагом $4\pi\mu$, находящихся в противофазе. На рис. 11 в качестве примера изображены магнитные структуры, соответствующие вещественным базисным функциям (16.16) для представлений τ_2 и τ_4 . Аналогичное упорядочение на атомах 2 и 3 описывают базисные функции τ'_2 и τ'_4 . Функции представлений τ''_2 , τ''_3 , τ'''_3 и τ''_4 соответствуют структуре TSW с ориентацией спинов в направлении оси [001].

Комбинацией различных наборов базисных функций одного представления легко получить магнитные структуры типа LSW или TSW с упорядочением всех атомов 1—4. Например, функция

$$\frac{1}{2} (\psi^{\kappa_1 \tau_2} + e^{i8\pi\mu} \psi^{\kappa_2 \tau_2}) + \frac{1}{2} e^{i\pi\mu} (\psi^{\kappa_1 \tau'_2} + e^{i8\pi\mu} \psi^{\kappa_2 \tau'_2})$$

соответствует магнитной структуре

$$1-(110), \quad 2-(\cos \pi\mu, \cos \pi\mu, 0),$$

$$3-(\cos \pi\mu, \cos \pi\mu, 0), \quad 4-(\cos 2\pi\mu, \cos 2\pi\mu, 0),$$

представляющей собой структуру типа LSW с шагом $\pi\mu$.

Для получения винтовой структуры SS необходимо было бы комбинировать функции различных неприводимых представлений. Рассмотрим, например, комбинацию базисных функций представлений τ_2 и τ_4 :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (\psi^{\kappa_1 \tau_2} + e^{i8\pi\mu} \psi^{\kappa_2 \tau_2}) + \frac{1}{2} e^{i\pi\mu} (\psi^{\kappa_1 \tau'_2} + e^{i8\pi\mu} \psi^{\kappa_2 \tau'_2}) + \\ & + \frac{1}{2} \left(e^{\frac{i\pi}{2}} \psi^{\kappa_1 \tau_4} + e^{-\frac{i\pi}{2}} e^{i8\pi\mu} \psi^{\kappa_2 \tau_4} \right) + \\ & + \frac{1}{2} e^{i\pi\mu} \left(e^{\frac{i\pi}{2}} \psi^{\kappa_1 \tau'_4} + e^{-\frac{i\pi}{2}} e^{i8\pi\mu} \psi^{\kappa_2 \tau'_4} \right). \end{aligned} \quad (16.18)$$

Первая строка этого выражения дает структуру LSW с шагом $\pi\mu$, а вторая — структуру TSW с тем же шагом, сдвинутую по отношению к первой на угол $\pi/2$. Полная суперпозиция порождает структуру, которую можно записать в виде

$$\begin{aligned} 1-(110), \quad 2-R_{\pi\mu}(110), \\ 3-R_{\pi\mu}(110), \quad 4-R_{2\pi\mu}(110), \end{aligned} \quad (16.19)$$

где $R_{\pi\mu}$ — оператор поворота спина на угол $\pi\mu$ вокруг направления [001]:

$$R_{\pi\mu}(110) = (\cos \pi\mu - \sin \pi\mu, \cos \pi\mu + \sin \pi\mu, 0). \quad (16.20)$$

В этом месте следует обратить внимание на то, что получена винтовая структура, напоминающая структуру SS редкоземельных металлов, но в ней направление волнового вектора \mathbf{k} уже не перпендикулярно к плоскости, в которой лежат спины, как это было в SS . В дальнейшем (см. разд. 21) рассмотрим такие винтовые структуры более подробно.

Именно такая структура и предлагалась в работе [93] в качестве одного из вариантов, который дает удовлетворительное согласие с нейтронографическим экспериментом. Однако, как мы видели, она соответствует фазовому переходу по двум неприводимым представ-

лениям групппы $G_{\mathbf{k}}$, которые входят в один и тот же обменный мультиплет.

Анализ обменного взаимодействия. Чтобы проиллюстрировать метод, изложенный в разд. 12, проведем симметрийный анализ собственных функций обменного гамильтониана для шпинели в случае $\mathbf{k} = 0$. Вначале диагонализируем обменную матрицу $I_{ij}^{\mathbf{k}}$, см. выражение (12.16).

В примитивную ячейку шпинели входят два атома из позиции 8 (a) и 4 атома из позиции 16 (d), поэтому размерность обменной матрицы $I_{ij}^{\mathbf{k}}$ равна 6×6 . Три генератора группы O_h^7 (например, $\{h_9|0\}$, $\{h_{14}|\tau\}$, $\{h_{25}|\tau\}$) позволяют с помощью соотношения (12.20) получить все связи между матричными элементами $I_{ij}^{\mathbf{k}}$, накладываемые симметрией. В результате независимыми оказываются только 5 матричных элементов, так что матрица $I_{ij}^{\mathbf{k}}$ имеет структуру (16.21)

$$I^{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} A & B & C & C & C & C \\ B & A & C & C & C & C \\ C & C & D & E & E & E \\ C & C & E & D & E & E \\ C & C & E & E & D & E \\ C & C & E & E & E & D \end{pmatrix} \quad (16.21)$$

Здесь первые две строки и два столбца соответствуют номерам атомов из позиции 8 (a), а остальные — атомам позиции 16 (d). Буквами обозначены следующие взаимодействия: $A = I_{11}^{aa}$, $B = I_{12}^{aa}$, $C = I_{11}^{ad}$, $D = I_{11}^{dd}$, $E = I_{12}^{dd}$ (верхние индексы указывают на позиции a или d , а нижние номеруют атомы в пределах одной позиции). Если при нахождении матрицы (16.21) используются приближения, состоящие в учете обменных взаимодействий только в первых координационных сферах, то вид матрицы (16.21) может измениться (ее симметрия может повыситься).

Для диагонализации матрицы (16.21) найдем состав перестановочного представления. Пользуясь формулой (8.11), а также таблицей неприводимых представлений группы O_h^7 и таблицей переходов атомов, получаем

$$8(a) : d_p^{\mathbf{k}} = \tau_1 + \tau_4; \quad 16(d) : d_p^{\mathbf{k}} = \tau_1 + \tau_7. \quad (16.22)$$

По формуле (9.7) теперь можно вычислить базисные функции неприводимых представлений, входящих в состав перестановочного, и записать на основе правила (12.21) унитарную матрицу

$$U^k = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 - 1/2 & 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 1/2 - 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 - 1/2 & 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 - 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{l} \tau_1 \\ \tau_1 \\ \tau_4 \\ \tau_7 \end{array} \right\} \quad (16.23)$$

8 (a) 16 (d)

Легко убедиться теперь, что после унитарного преобразования обменная матрица принимает квазидиагональный вид:

$$\tilde{I}^k = \lambda^{\tau_4} \oplus \lambda^{\tau_7} E^{\tau_7} \oplus I^{\tau_1}, \quad (16.24)$$

где

$$\lambda^{\tau_4} = I_{11}^{aa} - I_{12}^{aa}, \quad \lambda^{\tau_7} = I_{11}^{dd} - I_{12}^{dd}, \quad (16.25)$$

$$I^{\tau_1} = \begin{pmatrix} I_{11}^{aa} + I_{12}^{aa} & 2\sqrt{2}I_{11}^{ad} \\ 2\sqrt{2}I_{11}^{ad} & I_{11}^{dd} + 3I_{12}^{dd} \end{pmatrix}. \quad (16.26)$$

В соответствии с общей формулой (12.24) получаем, что блок обменной матрицы, отвечающий повторяющемуся представлению τ_1 , не диагонализируется. Для полной диагонализации обменной матрицы необходимо дополнительное унитарное преобразование матрицы (16.26).

В разд. 12 было указано, что базисные функции перестановочного представления являются одновременно собственными функциями обменной матрицы только для тех представлений, которые входят по одному разу в состав перестановочного. Для повторяющегося представления собственные функции обменной матрицы являются суперпозициями базисных функций.

Посмотрим теперь, каким магнитным структурам в шпинелях отвечают базисные функции перестановочного представления, записанные в строках унитарной матрицы (16.23). Базисная функция одномерного представления τ_4 соответствует коллинеарной антиферромагнитной структуре на атомах 8 (a). Чистые базисные функции трехмерного представления τ_7 отвечают коллинеарным антиферромагнитным структурам на атомах 16 (d), однако их суперпозиции могут порождать и неколлинеарные структуры. Например, простое сложение двух базисных функций представления τ_7 отвечает магнитному упорядочению в позиции 16 (d), при котором спины атомов 1 и 4 антипараллельны, а спины атомов 2 и 3 перпендикулярны к ним и т. д. Базисные функции представления τ_1 соответствуют структурам ферромагнитного типа на атомах 8 (a) или 16 (d) только в том случае, если недиагональный элемент I_{11}^{ad} матрицы (16.26) равен нулю. Если это не так, то истинные собственные функции

обменной матрицы, связанные с неприводимым представлением τ_1 , должны быть суперпозицией двух базисных функций с коэффициентами смешивания, определяющимися обменными интегралами, и им могут соответствовать сложные магнитные структуры.

Вопрос о связи между магнитными структурами, соответствующими базисным функциям перестановочного представления, записанным в строках унитарной матрицы (16.23), и базисными функциями магнитного представления, записанными в табл. 19, может быть рассмотрен только после выявления обменных мультиплетов, т. е. набора неприводимых представлений группы G_k , отвечающих состояниям с одинаковой обменной энергией.

По формулам (12.13) и (12.14) находим обменные мультиплеты, порождаемые неприводимыми представлениями, входящими в перестановочное представление группы G_k с $k = 0$ (см. выражение (16.22)):

$$\begin{aligned} 8 (a) : \tau_1 \times V' &= \tau_9, \quad \tau_4 \times V' = \tau_8, \\ 16 (d) : \tau_1 \times V' &= \tau_9, \quad \tau_7 \times V' = \tau_3 + \tau_5 + \tau_7 + \tau_9. \end{aligned} \quad (16.27)$$

Связь между базисными функциями перестановочного и магнитного представлений проста только тогда, когда обменный мультиплет состоит из одного неприводимого представления (утроенной размерности по сравнению с неприводимым представлением, порождающим мультиплет). Тогда можно сказать, что есть полное соответствие между базисными функциями τ_1 (8a), τ_1 (16d) и τ_4 из соотношения (16.23) и базисными функциями представлений τ_9 (8a), τ_9 (16d) и τ_8 из табл. 19. Структура мультиплета $\tau_7 \times V'$ сложна, и его базисные функции представляют собой суперпозиции базисных функций, записанных в табл. 19, и соответствуют в общем случае неколлинеарным структурам.

В шпинелях все наблюдавшиеся магнитные структуры с $k = 0$ могут быть получены по одному неприводимому представлению пространственной группы τ_8 или τ_9 , поэтому эти структуры не дают фактической иллюстрации проявления вырождения обменных состояний.

Теоретические основы нейтронографии магнитных структур

В этой главе будут приведены и проанализированы основные закономерности, связывающие между собой магнитную структуру кристалла и интенсивность магнитного упругого когерентного рассеяния нейтронов на ней. Основная задача состоит в том, чтобы показать, как развитый выше симметрийный анализ магнитных структур может быть распространен на основные рабочие формулы магнитной нейтронографии. При этом симметрийный анализ становится эффективным рабочим методом установления магнитной структуры исследуемого кристалла в основной задаче магнитной нейтронографии.

Будет строго сформулировано фундаментальное понятие канала магнитного перехода и показано, как с его помощью решается задача установления волновых векторов магнитной структуры из нейтронографических измерений. Особое внимание уделено также актуальным вопросам рассеяния нейтронов на модулированных магнитных структурах и эффектам, появляющимся при рассеянии поляризованных нейтронов, а также появлению поляризации в брэгговских пиках при первоначально неполяризованном падающем пучке нейтронов.

17. Рассеяние нейтронов магнитоупорядоченным кристаллом

Сечение упругого рассеяния. Медленные нейтроны с длиной волны, сравнимой с межатомными расстояниями, при прохождении через магнитоупорядоченный кристалл дают дифракционную картину, содержащую информацию не только о расположении атомов в кристаллической решетке, но и об ориентации и величине атомных магнитных моментов, т. е. о магнитной структуре кристалла. Дифракционная картина возникает из наложения рассеяния на индивидуальных атомах, складывающегося, в свою очередь, из рассеяния на ядрах посредством сильного взаимодействия (ядерное рассеяние) и на магнитных моментах атомов (магнитное рассеяние).

Сечение ядерного и магнитного рассеяния нейтрона на атоме из состояния с импульсом $\hbar k_0$ в состояние с импульсом $\hbar k$ определяется атомной амплитудой рассеяния v_{kk_0} . Для медленных нейтронов она представляет собой просто матричный элемент взаимодействия нейтрона с атомом, причем для ядерного рассеяния она не зависит от волновых векторов k_0 и k и хорошо аппроксимируется константой (обозначим ее b — см. т. 1, гл. 2). Амплитуда магнитного рассеяния существенно зависит от вектора рассеяния

$$\mathbf{x} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad (17.1)$$

и от ориентации спина нейтрона s_n по отношению к атомному спину S . Она была вычислена Халперном и Джонсоном [113] и имеет следующий вид (подробный вывод см. в книге Ю. А. Изюмова и Р. П. Озерова [24]):

$$v_{kk_0}^M = -\frac{4\pi\hbar^2}{m} r_0 \gamma f(\mathbf{x}) \{ S s_n - (e s_n) (e S) \}. \quad (17.2)$$

Здесь $r_0 = e^2/m_0 c^2$ — электромагнитный радиус электрона (m_0 — масса электрона); $\gamma = 1,913$ — магнитный момент нейтрона в единицах ядерного магнетона; m — масса нейтрона; $f(\mathbf{x})$ — атомный магнитный форм-фактор (см. разд. 23); $e = \mathbf{x}/\hbar$ — единичный вектор рассеяния.

Амплитуда магнитного рассеяния является оператором по нейтронному спину s_n , равно как и амплитуда ядерного рассеяния b , которая в общем случае зависит от нейтронного спина:

$$b = A + B (s_n \mathbf{I}), \quad (17.3)$$

где \mathbf{I} — спин ядра, а A и B — некоторые константы.

При рассеянии нейтронов на коллективе атомов, образующих кристалл, следует ввести суммарную амплитуду магнитного рассеяния на кристалле $V_{kk_0}^M$, которая получается из атомной амплитуды $v_{kk_0}^M$ введением фазового фактора $e^{-i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}_l}$ (\mathbf{r}_l — координата l -го атома в решетке) и суммированием по всем атомам кристалла, так что

$$V_{kk_0}^M = -\frac{4\pi\hbar^2}{m} r_0 \gamma \sum_l f_l(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}_l} \{ S_l s_n - (e s_n) (e S_l) \}. \quad (17.4)$$

Для амплитуды ядерного рассеяния $V_{kk_0}^N$ следует записать аналогичного вида выражение:

$$V_{kk_0}^N = \sum_l b_l e^{-i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}_l}. \quad (17.5)$$

Результирующая амплитуда V_{kk_0} рассеяния нейтрона магнитоупорядоченным кристаллом дается суммой выражений (17.4) и (17.5).

и определяет дифференциальное сечение упругого рассеяния [24]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{(2\pi\hbar)^2} \overline{V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0}^* V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0}}, \quad (17.6)$$

где черта сверху означает усреднение по спиновым переменным в нейтронном пучке, т. е.

$$\bar{L} = \text{Sp}(\rho_\sigma L). \quad (17.7)$$

Здесь ρ_σ — оператор спиновой плотности в начальном нейтронном пучке (для неполяризованных нейtronов $\rho_\sigma = 1/2$, поскольку имеется лишь две ориентации спина нейтрана).

Для неполяризованных нейtronов сечения ядерного и магнитного рассеяния аддитивны, поскольку интерференционный член выпадает при усреднении по спинам нейтрана либо по спинам ядер. Ввиду аддитивности ядерного и магнитного вкладов сконцентрируем сейчас внимание только на магнитном рассеянии. Подставив амплитуду (17.4) в выражение (17.6), получим для сечения упругого магнитного рассеяния

$$\frac{d\sigma^M}{d\Omega} = (r_0 \gamma)^2 \sum_{ll'} e^{-i\mathbf{x}(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})} f_l(\mathbf{x}) f_{l'}(\mathbf{x}) \{ \mathbf{S}_l \mathbf{S}_{l'} - (\mathbf{eS}_l)(\mathbf{eS}_{l'}) \} \quad (17.8)$$

(при выводе было использовано соотношение $s_n^\alpha s_n^\beta = 1/4\delta_{\alpha\beta}$).

Введя величину

$$\mathbf{F}'(\mathbf{x}) = \sum_l e^{-i\mathbf{x}\mathbf{r}_l} \mathbf{S}_l f_l(\mathbf{x}), \quad (17.9)$$

выражение (17.8) можно переписать в виде

$$\frac{d\sigma^M}{d\Omega} = (r_0 \gamma)^2 \{ |\mathbf{F}'(\mathbf{x})|^2 - |\mathbf{eF}'(\mathbf{x})|^2 \} \equiv (r_0 \gamma)^2 |\mathcal{F}'(\mathbf{x})|^2, \quad (17.10)$$

где

$$\mathcal{F}'(\mathbf{x}) = \mathbf{F}'(\mathbf{x}) - (\mathbf{eF}'(\mathbf{x})) \mathbf{e}. \quad (17.11)$$

Величина $\mathbf{F}'(\mathbf{x})$ играет роль *структурной амплитуды* при магнитном рассеянии; она аналогична рентгеновской структурной амплитуде или структурной амплитуде ядерного рассеяния $\sum_l b_l e^{-i\mathbf{x}\mathbf{r}_l}$. Векторный характер величин $\mathbf{F}'(\mathbf{x})$ и $\mathcal{F}'(\mathbf{x})$ обусловлен векторным характером амплитуды магнитного взаимодействия, связанным с векторной природой электромагнитного поля.

Когерентное рассеяние на коллинеарной ферромагнитной структуре. Рассмотрим сначала на ряде простых примеров, каким образом из выражения (17.10) следует дифракционная картина рассеяния на магнитоупорядоченном кристалле. Пусть имеется коллинеарный ферромагнетик с несколькими магнитными атомами на прими-

17. Рассеяние нейtronов магнитоупорядоченным кристаллом

тивную ячейку. Обозначим единичный вектор в направлении спонтанного момента домена \mathbf{m} . Выражение (17.9) можно записать в виде

$$\mathbf{F}'(\mathbf{x}) = \mathbf{m} \left\{ \sum_j \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_j) S_j f_j(\mathbf{x}) \right\} \sum_n \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{t}_n), \quad (17.12)$$

разбив всю сумму по атомам кристалла на сумму по трансляциям \mathbf{t}_n , т. е. по примитивным ячейкам кристалла, и на сумму по атомам внутри примитивной ячейки (по j). Сумма по ячейкам в пределе $N \rightarrow \infty$ выражается через сумму по векторам \mathbf{b} обратной решетки исходного кристалла с помощью известного соотношения

$$\frac{1}{N} \sum_n \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{t}_n) = \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{b}}. \quad (17.13)$$

Подстановка выражения (17.12) в формулу (17.10) с учетом (17.13) дает следующее выражение для сечения рассеяния на ферромагнитном кристалле, рассчитанное на одну ячейку кристалла:

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma^M}{d\Omega} = (r_0 \gamma)^2 |F(\mathbf{x})|^2 [1 - (\mathbf{em})^2] \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{b}}, \quad (17.14)$$

где

$$F(\mathbf{x}) = \sum_j e^{-i\mathbf{x}\mathbf{r}_j} S_j f_j(\mathbf{x}). \quad (17.15)$$

Полученное выражение имеет простую интерпретацию: в угловом распределении рассеяния нейtronов имеются пики, соответствующие векторам рассеяния \mathbf{x} , удовлетворяющим условию

$$\mathbf{x} = \mathbf{b}. \quad (17.16)$$

Это соотношение является векторной формой дифракционного условия Брэгга—Бульфа. В самом деле, возводя обе части равенства (17.16) в квадрат и учитывая, что $\mathbf{x} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ и что при упругом рассеянии $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$, получаем хорошо известное соотношение:

$$2d \sin \theta = \lambda. \quad (17.17)$$

Здесь λ — длина волны нейтрана; θ — половина угла между векторами \mathbf{k}_0 и \mathbf{k} , а $d = 2\pi/|\mathbf{b}|$. При переходе от (17.16) к (17.17) было учтено, что $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$. Известно, что на основании соотношения (17.17) дифракцию нейtronов, как и любых волн, можно представить как отражение от кристаллографических плоскостей с межплоскостным расстоянием d под углом скольжения θ . В кристаллографии принято плоскости задавать индексами Миллера (hkl), которые од-

* Выражения (17.15) и (17.9) различаются тем, что в первом суммирование ведется по атомам примитивной ячейки, а во втором — по всем атомам кристалла.

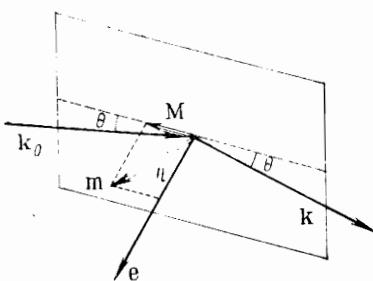


Рис. 12. Соотношение между векторами e , m и M , описывающими магнитное рассеяние.

Темными стрелками обозначены полярные векторы, светлыми — псевдовекторы

нозначно связаны с соответствующим вектором b . Например, для простой тетрагональной решетки

$$\mathbf{b} = 2\pi \left(\frac{h}{a}, \frac{k}{a}, \frac{l}{c} \right). \quad (17.18)$$

В ферромагнитном кристалле условия дифракции для магнитного и ядерного рассеяния совпадают. Отделение магнитной компоненты от ядерного рассеяния может быть достигнуто благодаря сильной угловой зависимости магнитного рассеяния. Согласно соотношению (17.14) она определяется магнитным структурным фактором $|F(\mathbf{x})|^2$ и множителем

$$1 - (\epsilon m)^2 = \sin^2 \eta, \quad (17.19)$$

где η — угол между вектором спонтанного момента m и вектором рассеяния \mathbf{x} (или угол между m и нормалью к отражающей плоскости кристалла, рис. 12). Таким образом, в упругом рассеянии принимают участие только проекции векторов атомных магнитных моментов на отражающую плоскость. Если магнитные моменты перпендикулярны к данной кристаллографической плоскости, то магнитное рассеяние от нее отсутствует. Возможное изменение фактора $1 - (\epsilon m)^2$ под действием магнитного поля от 0 до 1 позволяет, в принципе, отделять магнитное рассеяние от ядерного.

Для описания брэгговского рассеяния нейтронов от некоторой ферромагнитной отражающей плоскости, характеризуемой вектором обратной решетки b , удобно ввести вектор

$$\mathbf{M} = \mathbf{m} - (\epsilon m) \mathbf{e}, \quad (17.20)$$

определяющий амплитуду магнитного рассеяния. Сечение рассеяния в брэгговском пике, как следует из соотношения (17.14), можно записать через вектор M :

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma^M}{d\Omega} \Big|_{\mathbf{x} = \mathbf{b}} = (r_0 \gamma)^2 |F(\mathbf{b})|^2 M^2, \quad (17.21)$$

поскольку $M^2 = 1 - (\epsilon m)^2$. В такой форме* сечение упругого магнитного рассеяния записано, например, в книге Бэйкона [7].

Когерентное рассеяние на антиферромагнитной структуре. Теперь рассмотрим случай антиферромагнитной структуры, описываемойся одним волновым вектором \mathbf{k} . Спин атома j в n -й ячейке связан со спином j нулевой ячейки соотношением (см. выражение (10.4))

$$\mathbf{S}_{nj} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n) \mathbf{S}_{0j}, \quad (17.22)$$

где \mathbf{t}_n — трансляция, связывающая эти ячейки. Воспользуемся общими формулами (17.9) и (17.10) для упругого магнитного рассеяния. Выражение (17.9) для структурной магнитной амплитуды запишем в виде

$$\mathbf{F}'(\mathbf{x}) = \left\{ \sum_j \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_j) S_{0j} f_j(\mathbf{x}) \right\} \sum_n \exp[-i(\mathbf{x} - \mathbf{k}) \mathbf{t}_n]. \quad (17.23)$$

Суммирование по ячейкам выполним по-прежнему с помощью соотношения (17.13), так что сечение рассеяния будет

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma^M}{d\Omega} = (r_0 \gamma)^2 \{ |\mathbf{F}(\mathbf{x})|^2 - |\epsilon \mathbf{F}(\mathbf{x})|^2 \} \sum_b \delta_{\mathbf{x} - \mathbf{k}, \mathbf{b}}, \quad (17.24)$$

где

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \sum_j \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_j) S_{0j} f_j(\mathbf{x}). \quad (17.25)$$

Соотношение (17.24) означает, что имеется система брэгговских пиков, угловое положение которых определяется условиями

$$\mathbf{x} = \mathbf{k} + \mathbf{b}. \quad (17.26)$$

Условие $\mathbf{x} = \mathbf{b}$ определяет пики ядерного рассеяния. Магнитные брэгговские пики отвечают, таким образом, точкам обратного пространства, не совпадающим с узлами обратной решетки, поскольку вектор \mathbf{k} по модулю всегда меньше основных векторов обратной решетки. Такая картина рассеяния в обратном пространстве означает появление в угловом распределении упругого рассеяния чисто магнитных брэгговских пиков, не совпадающих с ядерными, т. е. свидетельствует о возникновении магнитной структуры с отличным от нуля волновым вектором \mathbf{k} .

Если вектор \mathbf{k} составляет часть основного вектора обратной решетки, то соответствующая магнитная структура соизмерима с

* В книге [7] вектор M обозначен буквой q .

кристаллической, и ее период определяется из уравнения

$$\exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n) = 1, \quad (17.27)$$

непосредственно вытекающего из соотношения (17.22). Кратчайшие векторы из набора трансляций \mathbf{t}_n исходного кристалла, удовлетворяющие этому уравнению, и будут определять магнитную ячейку кристалла. В этом случае упругое магнитное рассеяние, так же как и для коллинеарного ферромагнетика, может быть интерпретировано как отражение от кристаллографических плоскостей, образованных одинаковыми атомами с параллельной ориентацией их спинов. Этим плоскостям можно сопоставить миллеровские индексы. Поскольку индексы плоскостей исходного кристалла всегда целые, а вектор \mathbf{k} короче целых векторов обратной решетки, то индексы плоскостей, отвечающих вектору рассеяния $\mathbf{x} = \mathbf{k} + \mathbf{b}$, должны быть дробными.

В том случае, когда волновой вектор структуры \mathbf{k} не выражается как некоторая рациональная часть вектора обратной решетки, соответствующая ему магнитная структура не соизмерима с кристаллической. При этом если модуль вектора \mathbf{k} существенно меньше модулей основных векторов обратной решетки, то имеет место длиннопериодическая магнитная структура, например хорошо известные винтовые структуры или структуры типа продольной спиновой волны LSW .

Два этапа в нейтронографическом определении магнитной структуры. Из приведенных рассуждений становится ясно, что свойства периодичности магнитной структуры проявляются в системе брэгговских пиков магнитного рассеяния нейтронов. Наблюдение этих пиков и их последующее индицирование позволяют по соотношению (17.26) найти волновой вектор магнитной структуры и тем самым определить ее периоды.

Установление волнового вектора еще не определяет полностью магнитной структуры, поскольку при этом остаются неопределенными взаимная ориентация магнитных моментов атомов в пределах примитивной кристаллической ячейки и их общая ориентация по отношению к кристаллографическим осям. Эту информацию можно извлечь, изучив интенсивности магнитных рефлексов, которые в силу соотношения (17.24) зависят от ориентации атомных магнитных моментов.

Таким образом, нейтронографическое определение магнитной структуры кристалла включает в себя два этапа исследования. На первом этапе по наблюдаемой системе магнитных рефлексов устанавливают волновой вектор (или волновые векторы) магнитной структуры, а на втором по измеренным интенсивностям брэгговских пиков и из сравнения их с теоретическим выражением для интенсивностей (17.24) отыскивают направления всех атомных спинов.

Ниже будут детально описаны оба эти этапа,

18. Возможные типы магнитных решеток

Канал перехода. В общем случае магнитная структура кристалла задается набором волновых векторов. Согласно результатам разд. 8, атомный спин \mathbf{S}_{nj} в n -й ячейке может быть выражен через набор аксиальных векторов \mathbf{S}_{0j}^L , заданных в нулевой ячейке:

$$\mathbf{S}_{nj} = \sum_L e^{i\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{t}_n} \mathbf{S}_{0j}^L. \quad (18.1)$$

В рамках концепции одного неприводимого представления соотношение (18.1) является наиболее общей формой записи магнитной структуры. Соотношение же (17.22), использованное нами выше, является частным случаем, пригодным лишь для однолучевой звезды. Благодаря соотношению (18.1) вся магнитная структура может быть задана небольшим числом параметров: набором векторов \mathbf{S}_{0j}^L и \mathbf{k}_L . Поэтому соотношение (18.1) является фундаментальным: оно определяет трансляционные свойства магнитной структуры, т. е. магнитные решетки [26, 131].

При фиксированной звезде волнового вектора тип магнитных решеток, которые могут появиться в данном кристалле в результате магнитного фазового перехода, определяется векторами \mathbf{S}_{0j}^L , названными в разд. 8 коэффициентами межлучевого смешивания. При этом важным оказывается не значение этих коэффициентов, а лишь то, какие величины из набора $\{\mathbf{S}_{0j}^L\}$ отличны от нуля. Если не все коэффициенты отличны от нуля, то будем говорить, что фазовый переход затрагивает не все лучи звезды. Указание набора отличных от нуля векторов \mathbf{S}_{0j}^L при фиксированной звезде $\{\mathbf{k}\}$ назовем *каналом перехода*. В этом определении существенным является лишь индекс L . Луч \mathbf{k}_L участвует в данном канале, если хотя бы один из векторов \mathbf{S}_{0j}^L при переборе атомного индекса j отличен от нуля.

В зависимости от того, какие лучи участвуют в переходе, реализуется та или иная магнитная решетка, характеризующаяся системой трансляций \mathbf{t}_D и антитрансляций \mathbf{t}'_D . Инвариантность выражения (18.1) относительно \mathbf{t}_D и изменение знака его при антитрансляциях приводят к совокупности уравнений

$$\exp(i\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{t}_D) = 1, \exp(i\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{t}'_D) = -1. \quad (18.2)$$

для всех \mathbf{k}_L , для которых $\mathbf{S}_{0j}^L \neq 0$. Решения этих уравнений, вообще говоря, будут различными для разных вариантов межлучевого смешивания, что и показывает необходимость введения понятия канала перехода.

Рассмотрим в качестве примера магнитные переходы из простой тетрагональной решетки Γ_q . Обратная решетка для нее будет также Γ_q с основными векторами

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (100), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (010), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{c} (001), \quad (18.3)$$

где a и c — параметры ячейки Γ_q .

Пусть переход в магнитоупорядоченное состояние совершается по двухлучевой звезде с лучами (звезда $\{\kappa_{15}\}$ для решетки Γ_q)

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2} \mathbf{b}_2, \quad \mathbf{k}_2 = -\frac{1}{2} \mathbf{b}_1. \quad (18.4)$$

Возможны два канала перехода: с участием только одного луча звезды и сразу двух. Пусть, например, переход идет по лучу $\mathbf{k}_2 = -1/2\mathbf{b}_1$. Система трансляций и антитрансляций определяется в этом случае из двух уравнений:

$$\exp\left(-i\frac{1}{2}\mathbf{b}_1\mathbf{t}_D\right) = 1, \quad (18.5)$$

$$\exp\left(-i\frac{1}{2}\mathbf{b}_1\mathbf{t}'_D\right) = -1. \quad (18.5a)$$

Перебирая все трансляции \mathbf{t}_n исходной фазы, можно найти сначала те из них, которые сохраняются в новой фазе, т. е. удовлетворяют уравнению (18.5), а затем те, которые не сохраняются в чистом виде, но превращаются в антитрансляции, т. е. удовлетворяют уравнению (18.5a) и, наконец, все остальные трансляции, которые в новой фазе просто отсутствуют; будем называть их *пропавшими*.

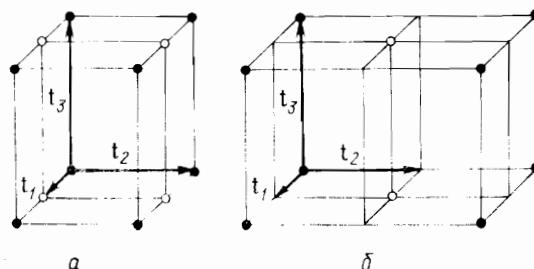
В нашем примере новую фазу характеризуют следующие трансляции и антитрансляции:

$$\mathbf{t}_D : \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3, \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3, \mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_3, 2\mathbf{t}_1, \dots$$

$$\mathbf{t}'_D : \mathbf{t}_1, \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_3, \mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_3, \dots$$

Они образуют собой одну из 36 магнитных решеток шубниковской симметрии (рис. 13, *a*). Чтобы понять, что это за решетка и к какой сингонии она принадлежит, надо проверить на сохраняемость в новой фазе все поворотные элементы симметрии $4/mmm$ исходной решетки. В данном примере исчезает ось 4-го порядка и остаются плоскости m_x , m_y и m_z . Это определяет ромбическую сингонию новой фазы. Теперь надо правильно выбрать ее ячейку Браве. На рис. 13, *a* представлена магнитная ячейка Браве новой фазы. Магнитную решетку будем описывать с помощью трех векторов, характеризующих ребра магнитной ячейки Браве. Если новая решетка центрирована, то надо указывать еще необходимые центрирующие векторы. Кроме того, надо указывать основные антитрансляции новой решетки, если они есть. Все эти векторы будем выражать через ребра ячейки Браве исходной фазы. Тогда запись магнитной

Рис. 13. Магнитные решетки P_{ammm} и $P_{c4/mmm}$, возникающие, соответственно, по одному лучу $\kappa_2 = -1/2\mathbf{b}_1$ (*a*) и по двум лучам $\kappa_1 = 1/2\mathbf{b}_1$, $\kappa_2 = -1/2\mathbf{b}_1$ звезды $\{\kappa_{15}\}$ из решетки Γ_q (*b*)



решетки в рассматриваемом примере примет вид $2\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3; [\mathbf{a}_1]$, где отсутствуют центрирующие трансляции, а основная антитрансляция \mathbf{a}_1 дана в квадратных скобках. Стандартный символ магнитной решетки P_{ammm} .

Пусть теперь переход идет сразу по двум лучам звезды, так что \mathbf{t}_D и \mathbf{t}'_D должны определяться из системы четырех уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \exp\left(i\frac{1}{2}\mathbf{b}_2\mathbf{t}_D\right) &= 1, & \exp\left(i\frac{1}{2}\mathbf{b}_2\mathbf{t}'_D\right) &= -1, \\ \exp\left(-i\frac{1}{2}\mathbf{b}_1\mathbf{t}_D\right) &= 1, & \exp\left(-i\frac{1}{2}\mathbf{b}_1\mathbf{t}'_D\right) &= -1. \end{aligned} \right\} \quad (18.6)$$

В этом случае получающуюся магнитную решетку характеризуют следующие трансляции и антитрансляции:

$$\mathbf{t}_D : \mathbf{t}_3, 2\mathbf{t}_1, 2\mathbf{t}_2, \dots$$

$$\mathbf{t}'_D : \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3, \dots$$

Два вектора трансляции исходной решетки \mathbf{t}_1 и \mathbf{t}_2 не удовлетворяют системе уравнений (18.6) и, следовательно, не являются в магнитной решетке ни трансляциями, ни антитрансляциями (пропавшие трансляции). Это означает, что магнитные моменты на соответствующих атомах в общем случае не коллинеарны магнитным моментам, образующим черно-белую решетку шубниковской симметрии. Новая решетка имеет символ $P_{c4/mmm}$, ее ячейка Браве показана на рис. 13, *b*, а ее аналитическая запись через ребра исходной решетки Браве имеет вид $2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3; [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2]$.

Таким образом, для однозначного задания магнитной решетки, возникающей по некоторой звезде волнового вектора, недостаточно указывать просто звезду, а надо также задавать лучи, участвующие в переходе, т. е. канал перехода.

Понятие канала перехода очень важное. Фактически именно канал перехода служит трансляционной характеристикой магнитной структуры, поскольку ему соответствует набор волновых векторов. Более простое понятие *волновой вектор магнитной структуры* применимо лишь в частных случаях, когда переход идет по однолучевой звезде или же по одному лучу многолучевой звезды. Поня-

Таблица 23. Лифшицевские звезды и их лучи для 14 решеток Браве

Номер звезды	Число лучей	Лучи звезды	h_L
Решетка Γ_{tr} $b_1 = B_1, b_2 = B_2, b_3 = B_3$			
1—7	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_1$	h_1
Решетка Γ_m $b_1 = B_1, b_2 = B_2, b_3 = B_3$			
8	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3)$	h_1
9	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3)$	h_1
10	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	h_1
11	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3$	h_1
12	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_1$	h_1
13	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_2$	h_1
14	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2)$	h_1
Решетка Γ_m^b $b_1 = \frac{1}{2} (B_1 - B_3), b_2 = B_2, b_3 = \frac{1}{2} (B_1 + B_3)$			
4	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_1, \kappa_2 = -\frac{1}{2} b_3$	h_1, h_4
5	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2), \kappa_2 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3)$	h_1, h_4
7	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_2$	h_1
8	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3)$	h_1
9	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	h_1
Решетка Γ_o $b_1 = B_1, b_2 = B_2, b_3 = B_3$			
20	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_1$	h_1
21	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_2$	h_1
22	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3$	h_1
23	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3)$	h_1
24	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3)$	h_1
25	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2)$	h_1
26	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	h_1
Решетка Γ_o^b $b_1 = \frac{1}{2} (B_1 + B_2), b_2 = \frac{1}{2} (B_1 - B_2), b_3 = B_3$			
12	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_1, \kappa_2 = -\frac{1}{2} b_2$	h_1, h_2
13	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3), \kappa_2 = -\frac{1}{2} (b_2 + b_3)$	h_1, h_2
15	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2)$	h_1
16	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3$	h_1
17	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	h_1

18. Возможные типы магнитных решеток

Продолжение табл. 23

Номер звезды	Число лучей	Лучи звезды	h_L
Решетка Γ_o^f $b_1 = \frac{1}{2} (-B_1 + B_2 + B_3), b_2 = \frac{1}{2} (B_1 - B_2 + B_3), b_3 = \frac{1}{2} (B_1 + B_2 - B_3)$			
10	4	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3), \kappa_2 = -\frac{1}{2} b_1, \kappa_3 = -\frac{1}{2} b_2, \kappa_4 = -\frac{1}{2} b_3$	$h_1 - h_4$
11	4	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_1, \kappa_2 = -\frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3), \kappa_3 = \frac{1}{2} b_3, \kappa_4 = \frac{1}{2} b_2$	$h_1 - h_4$
12	4	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_2, \kappa_2 = \frac{1}{2} b_3, \kappa_3 = -\frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3), \kappa_4 = \frac{1}{2} b_1$	$h_1 - h_4$
13	4	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3, \kappa_2 = \frac{1}{2} b_1, \kappa_3 = \frac{1}{2} b_1, \kappa_4 = -\frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	$h_1 - h_4$
15	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3)$	h_1
16	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3)$	h_1
17	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2)$	h_1
Решетка Γ_o^v $b_1 = \frac{1}{2} (B_2 + B_3), b_2 = \frac{1}{2} (B_1 + B_3), b_3 = \frac{1}{2} (B_1 + B_2)$			
10	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3), \kappa_2 = \frac{1}{2} b_1 - b_3$	h_1, h_4
11	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3), \kappa_2 = \frac{1}{2} b_2 - b_3$	h_1, h_4
12	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2), \kappa_2 = \frac{1}{2} b_3 - b_1$	h_1, h_2
13	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_1, \kappa_2 = \frac{1}{2} (b_2 - b_3)$	h_1, h_4
14	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_2, \kappa_2 = \frac{1}{2} (b_1 - b_3)$	h_1, h_4
15	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3, \kappa_2 = \frac{1}{2} (b_2 - b_1)$	h_1, h_2
16	2	$\kappa_1 = \frac{1}{4} (b_1 + b_2 + b_3), \kappa_2 = -\kappa_1$	h_1, h_{25}
18	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	h_1
Решетка Γ_q $b_1 = B_1, b_2 = B_2, b_3 = B_3$			
15	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_2, \kappa_2 = -\frac{1}{2} b_1$	h_1, h_{13}
16	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3), \kappa_2 = -\frac{1}{2} (b_1 + b_3)$	h_1, h_{13}
18	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2)$	h_1
19	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3$	h_1
20	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	h_1
Решетка Γ_q^v $b_1 = \frac{1}{2} (B_2 + B_3), b_2 = \frac{1}{2} (B_1 + B_3), b_3 = \frac{1}{2} (B_1 + B_2)$			
11	4	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_2, \kappa_2 = \frac{1}{2} b_1, \kappa_3 = \frac{1}{2} (b_3 - b_1), \kappa_4 = \frac{1}{2} (b_3 - b_2)$	h_1, h_{14}
12	2	$\kappa_1 = \frac{1}{4} (b_1 + b_2 + b_3), \kappa_2 = -\kappa_1$	h_1, h_{25}
13	2	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3, \kappa_2 = \frac{1}{2} (b_1 - b_2)$	h_1, h_{14}
15	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 - b_3)$	h_1

Продолжение табл. 23

Номер звезды	Число лучей	Лучи звезды	h_L
Решетка Γ_c $b_1 = B_1, b_2 = B_2, b_3 = B_3$			
10	3	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3, \kappa_2 = \frac{1}{2} b_2, \kappa_3 = \frac{1}{2} b_1$ $\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2), \kappa_2 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3), \kappa_3 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3)$	h_1, h_5, h_9
11	3	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	h_1, h_5, h_9
13	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	h_1
Решетка Γ_c^f $b_1 = \frac{1}{2} (-B_1 + B_2 + B_3), b_2 = \frac{1}{2} (B_1 - B_2 + B_3),$ $b_3 = \frac{1}{2} (B_1 + B_2 - B_3)$			
8	6	$\kappa_1 = \frac{1}{4} (b_1 + b_2) + \frac{1}{2} (b_2 + b_3), \kappa_2 = -\kappa_1$ $\kappa_3 = \frac{1}{4} (b_1 + b_3) + \frac{1}{2} (b_1 + b_2), \kappa_4 = -\kappa_3$ $\kappa_5 = \frac{1}{4} (b_2 + b_3) + \frac{1}{2} (b_1 + b_3), \kappa_6 = -\kappa_5$	h_1, h_{25} h_5, h_{29} h_9, h_{33}
9	4	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3), \kappa_2 = \frac{1}{2} b_1, \kappa_3 = \frac{1}{2} b_2$ $\kappa_4 = \frac{1}{2} b_3$	h_1, h_{26}, h_{27} h_{28}
10	3	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2), \kappa_2 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3), \kappa_3 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3)$	h_1, h_5, h_9
Решетка Γ_q^v $b_1 = \frac{1}{2} (B_2 + B_3), b_2 = \frac{1}{2} (B_1 + B_3), b_3 = \frac{1}{2} (B_1 + B_2)$			
9	6	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3, \kappa_2 = \frac{1}{2} b_2, \kappa_3 = \frac{1}{2} b_1$ $\kappa_4 = \frac{1}{2} (b_2 - b_1)$	h_1, h_5, h_9
10	2	$\kappa_5 = \frac{1}{2} (b_3 - b_1), \kappa_6 = \frac{1}{2} (b_3 - b_2)$	h_2, h_6, h_{11}
12	1	$\kappa_1 = \frac{1}{4} (b_1 + b_2 + b_3), \kappa_2 = -\kappa_1$ $\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 - b_3)$	h_1, h_{25} h_1
Решетка Γ_{rh} $b_1 = B_1, b_2 = B_2, b_3 = B_3$			
4	3	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3, \kappa_2 = \frac{1}{2} b_2, \kappa_3 = \frac{1}{2} b_1$	H_1, H_3, H_5
5	3	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2), \kappa_2 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3), \kappa_3 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3)$	H_1, H_3, H_5
8	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_2 + b_3)$	H_1

Продолжение табл. 23

Номер звезды	Число лучей	Лучи звезды	h_L
Решетка Γ_h $b_1 = B_1, b_2 = B_2, b_3 = B_3$			
12	3	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_1, \kappa_2 = \frac{1}{2} b_2, \kappa_3 = -\frac{1}{2} (b_1 + b_2)$	H_1, H_3, H_5
13	2	$\kappa_1 = \frac{1}{3} (b_1 + b_2), \kappa_2 = -\kappa_1$	H_1, H_{13}
14	3	$\kappa_1 = \frac{1}{2} (b_1 + b_3), \kappa_2 = \frac{1}{2} (b_2 + b_3), \kappa_3 = -(b_1 + b_2 - b_3)$	H_1, H_3, H_5
15	2	$\kappa_1 = \frac{1}{3} (b_1 + b_2) + \frac{1}{2} b_3, \kappa_2 = -\kappa_1$	H_1, H_{13}
17	1	$\kappa_1 = \frac{1}{2} b_3$	H_1

тие «канал перехода» имеет двоякий смысл: с одной стороны, это конкретный вариант участия или неучастия в переходе лучей данной фиксированной звезды; с другой стороны, это вполне определенный тип магнитной решетки и способ ее вложения в кристаллическую решетку исходной фазы.

Магнитные решетки, соответствующие лифшицевским звездам. В табл. 23 выписаны все лифшицевские звезды (в номенклатуре Ковалева), их лучи и элементы-представители, с помощью которых любой луч κ_L звезды $\{\kappa\}$ может быть получен из первого луча: $\kappa_L = h_L \kappa_1$. Лучи записаны через основные векторы b_i обратной решетки. Для центрированных решеток иногда бывает удобно выражать волновые векторы в репере векторов B_i , образующих ребра ячейки Браве обратной решетки. Для них связь векторов b_i и B_i определена в табл. 23.

Следует обратить внимание на то, что по определению понятия звезды оно должно приписываться не решетке, как это сделано у О. В. Ковалева, а пространственной группе (см. также [96]). В самом деле, если при фиксированной решетке, скажем Γ_g , взять кристалл не с максимальной поворотной симметрией $4/mmm$, а с более низкой симметрией, например $4/m$, то будет происходить естественное обеднение лучевого состава звезд, поскольку некоторые элементы-представители, производящие из первого луча κ_1 все остальные лучи звезды, теперь вообще не входят в группу G .

В результате фазового перехода по лифшицевским каналам может получиться одна из 36 магнитных решеток шубниковской симметрии, поскольку всегда найдутся такие трансляции исходной фазы, для которых существуют решения уравнений (18.2). Для каждого канала соответствующая магнитная решетка может быть найдена из анализа уравнений (18.2) точно так же, как в рассмотренном выше примере со звездой $\{\kappa_1\}$ решетки Γ_q . В частности, может оказаться, что существуют решения лишь уравнений типа (18.5) и св-

Таблица 24. Каналы магнитных переходов по лифшицевским звездам

Магнитная решетка		n	Канал перехода		
Символ	Описание магнитной ячейки Браве		Звезда	Луки	Волновые векторы
Решетка Γ_{tr}					
$P_s \bar{1}$	$2\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1]$	2	1 (1)–7 (1)		$\frac{1}{2} 0 0$
Решетка Γ_m					
$B_c 2/m$	$2\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3; \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	8 (1)–9 (1)		$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$
$B_c 2/m$	$2\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3;$ $\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	10 (1)		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$P_c 2/m$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	11 (1)		$0 0 \frac{1}{2}$
$P_a 2/m$	$2\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1]$	2	12 (1)–13 (1)		$\frac{1}{2} 0 0$
$P_a 2/m$	$2\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1]$	2	14 (1)		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
Решетка Γ_m^b					
$B_b 2/m$	$\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3;$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3)[\mathbf{a}_2]$	2	7 (1)		$0 \frac{1}{2} 0$
$A_C 2/m$	$\mathbf{a}_1+2\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3;$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3)+\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2]$	2	9 (1)		$1 \frac{1}{2} 0$
$P_B 2/m$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3)]$	2	8 (1)		$1 0 0$
$P_s \bar{1}$	$\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3, \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_3),$ $\mathbf{a}_2 [\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3)]$	2	4 (2)–5 (2)	(i)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$
$B_c 2/m$	$2\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3;$ $\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	4	4 (2)	(12)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}$
$B_c 2/m$	$2\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3;$ $\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	4	5 (2)	(12)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$
Решетка Γ_0					
$P_c mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	20 (1)–22 (1)		$0 0 \frac{1}{2}$
$C_a mmm$	$2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3; \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_1]$	2	23 (1)–25 (1)		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
$F_s mmm$	$2\mathbf{a}_i; \mathbf{a}_i+\mathbf{a}_j [\mathbf{a}_i]$	2	26 (1)		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
Решетка Γ_0^b					
$P_C mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)]$	2	15 (1)		$0 1 0$
$C_c mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3;$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)[\mathbf{a}_3]$	2	16 (1)		$0 0 \frac{1}{2}$

Продолжение табл. 24

Магнитная решетка		n	Канал перехода		
Символ	Описание магнитной ячейки Браве		Звезда	Луки	Волновые векторы
Решетка Γ_0^f					
$I_c mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3;$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)-\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	17 (1)		$0 1 \frac{1}{2}$
$P_a 2/m$	$\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2, \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2),$ $\mathbf{a}_3 [\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)]$	2	18 (2)	(i)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
$B_c 2/m$	$2\mathbf{a}_1, \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2),$ $2\mathbf{a}_3; \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	13 (2)	(i)	$\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$
$C_a mmm$	$2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3; \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_1]$	4	12 (2)	(12)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,$ $\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
$F_s mmm$	$2\mathbf{a}_i; \mathbf{a}_i+\mathbf{a}_j [\mathbf{a}_i]$	4	13 (2)	(12)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
Решетка Γ_0^v					
$P_s \bar{1}$	$\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2), \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3),$ $\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3 [\frac{1}{2} (\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3)]$	2	10 (4)–13 (4)	(i)	$\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$C_A mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3;$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)[\frac{1}{2} (\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3)]$	2	15 (1)–17 (1)		$0 0 1$
$C_a 2/m$	$2\mathbf{a}_1, \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3), 2\mathbf{a}_2;$ $\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_1]$	4	10 (4)–13 (4)	(ij)	$\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$
$F_s mmm$	$2\mathbf{a}_i; \mathbf{a}_i+\mathbf{a}_j [\mathbf{a}_i]$	8	10 (4)–13 (4)	(ijk) (1234)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$ $\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$ $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$
Решетка Γ_q					
$P_I mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3;$ $[\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3)]$	2	18 (1)		$1 1 1$
$B_C 2/m$	$\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3;$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3)[\mathbf{a}_1]$	2	10 (2)–15 (2)	(i)	$\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0$
$C_a mmm$	$2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3; \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_1]$	4	10 (2)–15 (2)	(12)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,$ $\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0$
$F_s mmm$	$2\mathbf{a}_i; \mathbf{a}_i+\mathbf{a}_j [\mathbf{a}_i]$	4	16 (2)	(i)(12)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$
Решетка Γ_q					
$P_C 4/mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	19 (1)		$0 0 \frac{1}{2}$
$P_C 4/mmm$	$\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1]$	2	18 (1)		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
$I_c 4/mmm$	$\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3;$ $\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	20 (1)		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Продолжение табл. 24

Магнитная решетка		<i>n</i>	Канал перехода		
Символ	Описание магнитной ячейки Браве		Звезда	Лучи	Волновые векторы
$P_a mmm$	$2\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1]$	2	15 (2)	(<i>i</i>)	$\frac{1}{2} 0 0$
$B_c mmm$	$2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_2; \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	16 (2)	(<i>i</i>)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$
$P_C 4/mmm$	$2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2]$	4	15 (2)	(12)	$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0$
$I_c 4/mmm$	$2\mathbf{a}_i; \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	4	16 (2)	(12)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Решетка Γ_q^v

$P_I 4/mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ [$\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$]	2	15 (1)		0 0 1
$B_C mmm$	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2; \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2;$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) [\mathbf{a}_1]$	2	13 (2)	(<i>i</i>)	$\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0$
$B_C 2/m$	$\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1;$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) [\mathbf{a}_2]$	2	11 (4)	(<i>i</i>)	$0 \frac{1}{2} \frac{3}{2}$
$P_C 4/mmm$	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1]$	4	13 (2)	(12)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} \frac{3}{2} 0$
$C_c mmm$	$2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_2; \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	4	11 (4)	(13) (24)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}$
$B_a 2/m$	$2\mathbf{a}_3, \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3),$ $2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2); \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	4	11 (4)	(12) (14) (23) (34)	$0 \frac{1}{2} \frac{3}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}$
$I_c 4/mmm$	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3;$ $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1]$	4	12 (2)	(<i>i</i>)(12)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$
$I_c 4/mmm$	$2\mathbf{a}_i; \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	8	11 (4)	(<i>i j k</i>) (1234)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{3}{2}$

Решетка Γ_{rh}

$R_I \bar{3} m$	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3,$ $\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3]$	2	8 (1)		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$B_b 2/m$	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2;$ $\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_3]$	2	4 (3)	(<i>i</i>)	0 0 $\frac{1}{2}$
$P_B 2/m$	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_1]$	2	5 (3)	(<i>i</i>)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
$B_a 2/m$	$2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \mathbf{a}_3, 2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2);$ $2\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2]$	4	4 (3)	(<i>i j</i>)	$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0$

Продолжение табл. 24

Магнитная решетка		<i>n</i>	Канал перехода		
Символ	Описание магнитной ячейки Браве		Звезда	Лучи	Волновые векторы
$B_c 2/m$	$2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3,$ $2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2); 2\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2]$	4	5 (3)	(<i>i j</i>)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$R\bar{3} m$	$-\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3,$ $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3$	4	5 (3)	(123)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$R_I \bar{3} m$	$2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3]$	8	4 (3)	(123)	$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2}$

Решетка Γ_h

$P_c 6/mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	17 (1)		$0 0 \frac{1}{2}$
$P_C mmm$	$\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1]$	2	12 (3)	(<i>i</i>)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
$I_c mmm$	$\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3;$ $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	14 (3)	(<i>i</i>)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$P 6/mmm$	$\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3$	3	13 (2)	(<i>i</i>)(12)	$\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{2}{3} 0$
$B_a mmm$	$2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \mathbf{a}_3, 2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2);$ $2\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2]$	4	12 (3)	(<i>i j</i>)	$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0$
$P 6/mmm$	$2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$	4	12 (3)	(123)	$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
$F_8 mmm$	$2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2), 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), 2\mathbf{a}_3;$ $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3,$ $2\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_3]$	4	14 (3)	(<i>i j</i>)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$P_c 6/mmm$	$\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	6	15 (2)	(<i>i</i>)(12)	$\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}, \frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$
$P_c 6/mmm$	$2\mathbf{a}_i [\mathbf{a}_3]$	8	14 (3)	(123)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Решетка Γ_c

$P_c 4/mmm$	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	2	10 (3)	(<i>i</i>)	$0 0 \frac{1}{2}$
$P_C 4/mmm$	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1]$	2	11 (3)	(<i>i</i>)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
$F_8 m3m$	$2\mathbf{a}_i; \mathbf{a}_i + \mathbf{a}_j [\mathbf{a}_i]$	2	13 (1)		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$P_C 4/mmm$	$2\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2]$	4	10 (3)	(<i>i j</i>)	$0 0 0, 0 \frac{1}{2} 0$
$I_c 4/mmm$	$2\mathbf{a}_i; \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_3]$	4	11 (3)	(<i>i j</i>)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Продолжение табл. 24

Магнитная решетка		<i>n</i>	Канал перехода		
Символ	Описание магнитной ячейки Браве		Звезда	Лучи	Волновые векторы
<i>I</i> $m\bar{3}m$	$2a_i; a_1+a_2+a_3$	4	11 (3)	(123)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2},$ $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
<i>P_I</i> $m\bar{3}m$	$2a_i [a_1+a_2+a_3]$	8	10 (3)	(123)	$\frac{1}{2} 0 0,$ $0 \frac{1}{2} 0,$ $0 0 \frac{1}{2}$
Решетка Γ_c^f					
<i>P_I</i> $4/mmm$	$\frac{1}{2} (a_1+a_2), \frac{1}{2} (a_1-a_2),$ $a_3 [\frac{1}{2} (a_1+a_3)]$	2	10 (3)	(<i>i</i>)	0 0 1
<i>R_I</i> $\bar{3}m$	$a_i+\frac{1}{2} (a_j+a_h)$ [$a_1+a_2+a_3$]	2	9 (4)	(<i>i</i>)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
<i>P_C</i> $4/mmm$	$a_1, a_2, a_3 [\frac{1}{2} (a_1+a_2)]$	4	10 (3)	(<i>ij</i>)	1 0 0, 0 1 0
<i>P</i> $m\bar{3}m$	a_1, a_2, a_3	4	10 (3)	(123)	1 0 0, 0 1 0, 0 0 1
<i>B_c</i> mmm	$a_1-a_2, \frac{1}{2} (a_1+a_2), 2a_3;$ $a_3+1/2 (a_1-a_2)$ [$\frac{1}{2} (a_1+a_2)+a_3$]	4	9 (4)	(<i>ij</i>)	$\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$
<i>I_c</i> $4/mmm$	$a_1, a_2, 2a_3;$ $a_3+\frac{1}{2} (a_1+a_2)[a_3]$	4	8 (6)	(12) (34) (56)	1 0 $\frac{1}{2},$ 1 0 $\frac{3}{2}$
<i>F_s</i> $m\bar{3}m$	$2a_i; a_i+a_j [a_i]$	8	9 (4)	(<i>ijk</i>) (1234)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$
<i>P_C</i> $4/mmm$	$2a_1, 2a_2, a_3 [a_1+a_2]$	16	8 (6)	(<i>ij</i>) [*] (<i>ijk</i>) [*] (1234) (1256) (3456)	0 $\frac{1}{2} 1,$ 0 $\frac{3}{2} 1,$ $\frac{1}{2} 1 0,$ $\frac{3}{2} 1 0$
<i>P_I</i> $m\bar{3}m$	$2a_i [a_1+a_2+a_3]$	32	8 (6)	(<i>ijk</i>) ^{*2} (<i>ijkl</i>) ^{*2} (<i>ijklm</i>) (123456)	1 0 $\frac{1}{2},$ 0 $\frac{1}{2} 1,$ $\frac{1}{2} 1 0,$ 1 0 $\frac{3}{2},$ 0 $\frac{3}{2} 1,$ $\frac{3}{2} 1 0$

Продолжение табл. 24

Магнитная решетка		<i>n</i>	Канал перехода		
Символ	Описание магнитной ячейки Браве		Звезда	Лучи	Волновые векторы
Решетка Γ_c^v					
<i>P_I</i> $m\bar{3}m$	a_1, a_2, a_3 [$\frac{1}{2} (a_1+a_2+a_3)$]	2	12 (1)		0 0 1
<i>F_s</i> $m\bar{3}m$	$2a_i; a_i+a_j [a_i]$	4	10 (2)	(<i>i</i>) (12)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$
<i>C_A</i> mmm	$a_3, a_1+a_2, a_1-a_2;$ $\frac{1}{2} (a_1+a_2+a_3)[a_1]$	2	9 (6)	(<i>i</i>)	$\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0$
<i>P_C</i> $4/mmm$	$a_1+a_2, a_1-a_2, a_3 [a_1]$	4	9 (6)	(14) (25) (36)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,$ $\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0$
<i>C_a</i> $2/m$	$a_1+a_2+a_3,$ $\frac{1}{2} (a_1+a_2-a_3), 2 (a_1-a_2);$ $\frac{1}{2} (3a_1-a_2+a_3)[a_1-a_2]$	4	9 (6)	(<i>ij</i>), кроме (14) (25) (36)	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2},$ $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
<i>R</i> $\bar{3}m$	$\frac{1}{2} (3a_i-a_j-a_h)$	4	9 (6)	(126)(135) (234)(456)	$\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0,$ $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2},$ $0 \frac{1}{2} \frac{3}{2}$
<i>R_I</i> $\bar{3}m$	$-a_1+a_2+a_3, a_1-a_2+a_3,$ $a_1+a_2-a_3, [a_2+a_3]$	8	9 (6)	(123)(156) (246)(345)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2},$ $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
<i>I_c</i> $4/mmm$	$2a_i; a_1+a_2+a_3 [a_3]$	8	9 (6)	(<i>ijk</i>) ^{*3} (1245) (1346) (2356)	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2},$ $0 \frac{1}{2} \frac{3}{2},$ $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}$
<i>I</i> $m\bar{3}m$	$2a_i; a_1+a_2+a_3$	8	9 (6)	(<i>ijkl</i>) ^{*4} (<i>ijklm</i>) (123456)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,$ $\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0,$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2},$ $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2},$ $0 \frac{1}{2} \frac{3}{2}$

П р и м е ч а н и е.

 $(ij)^*$: (*ij*), кроме (12) (34) (56) $(ijk)^*$: (*ijk*), кроме (135) (136) (145) (146) (235) (236) (245) (246) $(ijk)^{*2}$: (135) (136) (145) (146) (235) (236) (245) (246) $(ijkl)^{*2}$: (*ijkl*), кроме (1234) (1256) (3456) $(ijk)^{*3}$: (*ijk*), кроме (126) (135) (234) (456) (123) (156) (246) (345) $(ijkl)^{*4}$: (*ijkl*), кроме (1245) (1346) (2356)

сем нет решений уравнений типа (18.5а). Это означает, что магнитная решетка совсем не содержит антитрансляций, т. е. одноцветна.

Результаты анализа уравнений (18.2) для всех лифшицевских звезд и всех 14 возможных решеток Браве парамагнитной фазы представлены в табл. 24. В первом столбце указан символ магнитной решетки, получающейся в результате фазового перехода по данному каналу. Во втором столбце указаны три ребра магнитной ячейки Браве, выраженные через ребра ячейки Браве a_1, a_2, a_3 исходной решетки. В случае центрированных решеток после точки с запятой указаны центрирующие трансляции. Наконец, в квадратных скобках указаны антитрансляции для ячейки Браве, если они есть. В третьем столбце дано изменение объема примитивной ячейки при переходе. В следующих двух столбцах указан соответствующий канал перехода: в четвертом столбце — номер звезды по Ковалеву (см. табл. 23) и (в скобках) полное число ее лучей, а в пятом столбце — набор лучей, участвующих в переходе. Здесь приняты обозначения: (i) означает, что в переходе участвует любой один луч многолучевой звезды, (ij) — любая пара лучей и т. д.; (12), (123), (34) и т. д. указывают, какие именно лучи участвуют в переходе. Последний столбец дает запись лучей, участвующих в переходе, в репере Браве B_i обратной решетки. Физический смысл такой записи будет установлен в следующем разделе. Заметим, что если игнорировать антитрансляции, то табл. 24 будет давать изменения решеток при структурных фазовых переходах и будет совпадать с таблицей, опубликованной в работе [44]. Некоторые трансляции исходной парамагнитной фазы не удовлетворяют уравнениям (18.2), и, следовательно, не являются в новой фазе ни трансляциями, ни антитрансляциями (пропавшие трансляции).

В табл. 24 выписаны все каналы с лифшицевскими звездами. Для нелифшицевских звезд при произвольных значениях текущих параметров μ_i уравнения (18.2) не дают решения в виде целых трансляций исходной решетки, что соответствует появлению магнитных структур с несоизмеримыми периодами магнитной и кристаллической ячеек. Примерами таких структур являются винтовые структуры и структуры типа LSW. Для них понятие «магнитной решетки» в том смысле, в каком оно употреблялось раньше, не применимо. Они не имеют магнитной ячейки, а поэтому для них не имеет смысла составление таблицы каналов перехода, подобной табл. 24.

19. Определение канала перехода или звезды волнового вектора из системы магнитных рефлексов

Общая картина дифракции на магнитной структуре. Задача настоящего раздела состоит в том, чтобы показать, каким образом по системе наблюдаемых магнитных рефлексов можно определить не только звезду волнового вектора, но и канал

перехода, который полностью определяет магнитную решетку кристалла [26].

Сечение упругого магнитного рассеяния определяется общей формулой (17.10). Если воспользоваться соотношением (18.1), то выражение (17.9) для структурной амплитуды можно записать в виде

$$\mathbf{F}'(\mathbf{x}) = \sum_L \mathbf{F}^L(\mathbf{x}) \sum_n \exp(-i(\mathbf{x} - \mathbf{k}_L) \mathbf{t}_n), \quad (19.1)$$

где

$$\mathbf{F}^L(\mathbf{x}) = \sum_j \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_j) f_j(\mathbf{x}) S_{0j}^L \quad (19.2)$$

парциальная структурная магнитная амплитуда, соответствующаялучу звезды волнового вектора. Для сечения рассеяния вместо формулы (17.24), справедливой для однолучевой звезды (или, точнее сказать, для однолучевого канала), в общем случае будем иметь выражение

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma^M}{d\Omega} = (r_0 \gamma)^2 \sum_L \{ |\mathbf{F}^L(\mathbf{x})|^2 - |\mathbf{eF}^L(\mathbf{x})|^2 \} \sum_b \delta_{\mathbf{x} - \mathbf{k}_L, \mathbf{b}}, \quad (19.3)$$

аддитивное по лучевым вкладам.

В этом выражении вся информация об определении атомных спинов в пределах одной примитивной ячейки исходного кристалла сосредоточена в величинах $F^L(\mathbf{x})$, определяющих интенсивность магнитных брэгговских пиков; угловое положение пиков определяется условиями Брэгга—Вульфа:

$$\mathbf{x} = \mathbf{k}_L + \mathbf{b}. \quad (19.4)$$

Отсюда видно, что каждый луч звезды порождает систему \mathcal{K}_L магнитных рефлексов, размножаемых из некоторого данного всеми векторами обратной решетки исходного кристалла. (Возможными исказлениями кристаллической структуры при возникновении магнитного порядка мы пока пренебрегаем.) Назовем рефлекс, определяемый условием $\mathbf{x} = \mathbf{k}_L$, родоначальником этой системы \mathcal{K}_L . В общем случае рефлексов-родоначальников может быть столько, сколько лучей в звезде, однако некоторые лучевые вклады в сечении (19.3) могут быть равны нулю. Это означает, что в канале перехода данный луч не участвует. Выявление рефлексов-родоначальников позволяет таким образом найти лучи звезды $\{\mathbf{k}\}$, участвующие в переходе, т. е. установить канал перехода.

Практически это делается следующим образом. Прежде всего, индицируют магнитные рефлексы на нейтронограмме. Затем из миллеровских индексов обнаруженных рефлексов вычитают миллеровские индексы ядерных рефлексов, отвечающих векторам \mathbf{b} обрат-

ной решетки. Полученные таким способом индексы (hkl) отвечают рефлексам-родонаочальникам. Волновые векторы, которые можно записать по этим индексам рефлексов-родонаочальников, и есть участвующие в формировании магнитной структуры лучи звезды.

Для рассмотренного в предыдущем разделе примера перехода из решетки Γ_q по двухлучевой звезде $\{k_{15}\}$ с лучами (18.4) рефлексами-родонаочальниками являются $(1/2 \ 00)$ для однолучевого канала и $(1/200)$, $(0 \ 1/2 \ 0)$ — для двухлучевого. В случае центрированных решеток переход от записи рефлексов-родонаочальников в терминах миллеровских индексов к записи соответствующего волнового вектора требует определенной осторожности. Рассмотрим этот вопрос на конкретном примере.

Пример определения канала перехода. Рассмотрим магнитный фазовый переход из ГЦК-решетки по трехлучевой звезде $\{k_{10}\}$ с лучами (см. табл. 23):

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{k}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad (19.5)$$

где $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — основные векторы обратной ОЦК-решетки:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\bar{1}11), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1\bar{1}1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(11\bar{1}). \quad (19.6)$$

Прямая решетка имеет кратчайшие векторы трансляции

$$\mathbf{t}_1 = \left(0 \frac{a}{2} \frac{a}{2}\right), \quad \mathbf{t}_2 = \left(\frac{a}{2} 0 \frac{a}{2}\right), \quad \mathbf{t}_3 = \left(\frac{a}{2} \frac{a}{2} 0\right). \quad (19.7)$$

Поскольку дифракцию на центрированных решетках принято описывать в терминах соответствующей простой решетки, то будем описывать магнитную решетку в терминах ортогональных векторов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, задающих ребра ячейки Браве кубического кристалла. Решая основные уравнения (18.2), находим трансляции и анти-трансляции, образующие ячейку Браве магнитоупорядоченной фазы для каждого канала перехода. Так, при переходе по одному лучу \mathbf{k}_1 получаем

$$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \quad \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2), \quad \mathbf{a}_3 \left[\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3) \right], \quad (19.8)$$

по двум лучам \mathbf{k}_2 и \mathbf{k}_3

$$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 \left[\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \right], \quad (19.9)$$

по трем лучам $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$

$$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3. \quad (19.10)$$

Получающиеся магнитные решетки изображены на рис. 14. Там же показана картина магнитных рефлексов в пространстве обратной решетки. Светлыми кружочками обозначены узлы обратной ре-

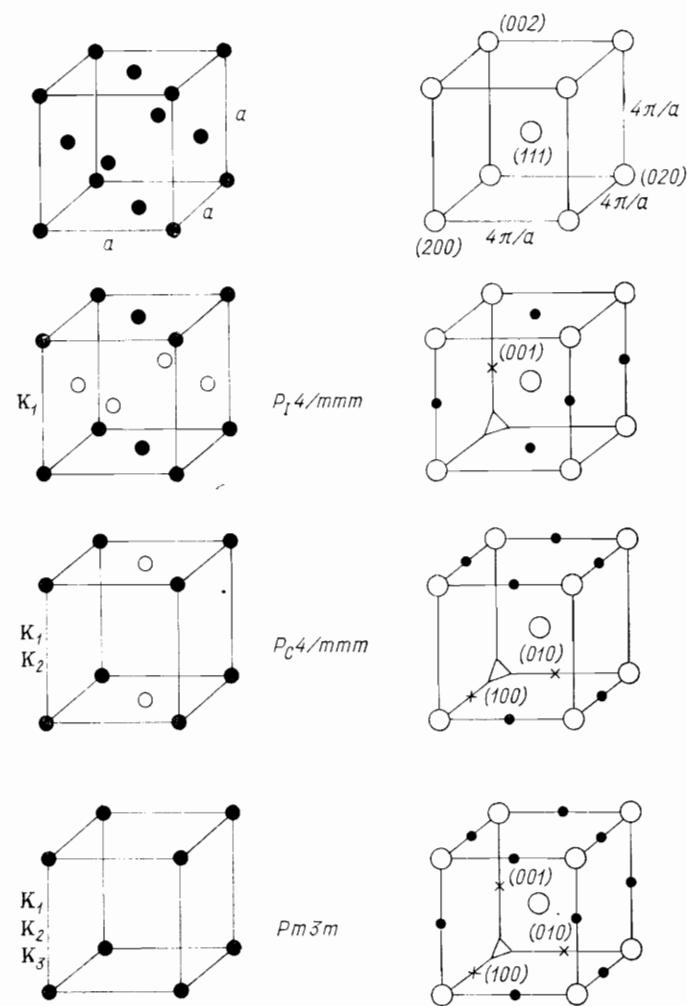


Рис. 14. Магнитные решетки, возникающие при переходах по одному, двум и трем лучам звезды $\{k_{10}\}$ из решетки Γ_c^f и соответствующая им картина магнитных рефлексов

шетки исходного кристалла и указаны их миллеровские индексы в репере соответствующей простой решетки (наличие трансляций, центрирующих грани куба исходной решетки, приводят к обычным погасаниям части ядерных рефлексов). Магнитные рефлексы показаны черными кружочками, а рефлексы-родонаочальники отмечены крестиками. Рефлексы-родонаочальники, соответствующие лучам

звезды, легко найти, если переписать выражения (19.5) с помощью формулы (19.6):

$$\mathbf{k}_1 = \frac{2\pi}{a} (001), \quad \mathbf{k}_2 = \frac{2\pi}{a} (010), \quad \mathbf{k}_3 = \frac{2\pi}{a} (100). \quad (19.11)$$

Сравнивая эти выражения с записью волнового вектора через миллеровские индексы ($\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} (hkl)$), находим, что лучам \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 и \mathbf{k}_3 соответствуют рефлексы (001), (010), (100).

Как видно, канал перехода можно установить по системе магнитных рефлексов, не рассматривая значений интенсивностей имеющихся рефлексов, но лишь в опытах на монокристаллах. При дифракции на порошках для кубического кристалла рефлексы (100), (010) и (001) неразличимы, и для установления канала перехода, т. е. магнитной решетки, необходимо сравнение интенсивностей магнитных рефлексов с учетом фактора повторяемости. Таким образом, исследование на порошках позволяет установить только звезду волнового вектора, следовательно, магнитную структуру следует представлять в виде суперпозиции спиновых функций на отдельных лучах и подбирать коэффициенты межлучевого смешивания из наилучшего совпадения с экспериментом.

Волновые векторы магнитной структуры. Рассмотренный пример показывает, каким образом каждый канал перехода связан с системой магнитных рефлексов и как по выявленной системе рефлексов \mathcal{K}_L можно найти канал перехода (в опыте на монокристалле) или, по крайней мере, звезду волнового вектора (в опыте на порошках). Такое соответствие между каналом перехода и индексами рефлексов можно найти для всех лифшицевских каналов, перечисленных в табл. 24. В последней колонке этой таблицы выписаны миллеровские индексы рефлексов-родоначальников, соответствующих магнитным решеткам, получаемым из исходного кристалла по каждому из каналов. Запись этих миллеровских индексов совпадает с записью участвующих в данном канале лучей звезды, причем именно в репере Браве обратной решетки.

Следует обратить особое внимание на правильную запись этих рефлексов в случае центрированных решеток и на неоднозначное использование понятия «волновой вектор магнитной структуры» в литературе. Нередко в этом вопросе возникает путаница вследствие того, что существует два различных языка, на которых формулируется это понятие. В практике нейтронных и рентгеновских дифракционных исследований для описания дифракции в кристаллах с центрированной решеткой (например, ГЦК или ОЦК) обычно используют обратную решетку, соответствующую нецентрированной прямой решетке с теми же ребрами ячейки Браве, формулируя различие в дифракции на центрированной решетке и на простой решетке в терминах законов погасания.

Рассмотрим, к примеру, кубическую решетку. В случае простой решетки обратная решетка тоже будет простой, и каждому рефлексу с индексами (hkl) можно сопоставить вектор обратной решетки, равный вектору рассеяния:

$$\mathbf{x} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (19.12)$$

который можно записать в форме

$$\mathbf{x} = \frac{2\pi}{a} (hkl). \quad (19.13)$$

Для ГЦК-решетки любой вектор обратной решетки можно было бы представить также в виде (19.12), где \mathbf{b}_i — основные векторы обратной ОЦК-решетки, записанные через свои декартовы проекции с помощью формул (19.6). Однако в дифракционных исследованиях такая запись не принята. Удобнее, оказывается, описывать дифракцию в ГЦК-решетке в терминах простой кубической решетки. Достигается это следующим образом.

Выберем в ГЦК-решетке кубическую ячейку (ячейку Браве). Она содержит 4 атома с координатами

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_1 &= 0, & \mathbf{x}_2 &= \frac{1}{2} (\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3), & \mathbf{x}_3 &= \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3), & \mathbf{x}_4 &= \\ & & & & & & = \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2). \end{aligned} \quad (19.14)$$

Суммирование по ним для вектора \mathbf{x} , записанного в виде (19.13), дает множитель в структурной амплитуде:

$$1 + \exp [i\pi (k + l)] + \exp [i\pi (h + k)] + \exp [i\pi (h + l)], \quad (19.15)$$

отличный от нуля только тогда, когда все три миллеровских индекса либо четны, либо нечетны.

Этот результат можно интерпретировать следующим образом. Картина дифракции на ГЦК- и на простой кубической решетке с одним и тем же ребром куба описывается одной и той же системой рефлексов, но для ГЦК-решетки часть рефлексов погасает вследствие интерференции волн, рассеянных атомами в вершинах куба и в центрах граней. Если нарисовать теперь обратную решетку простого кубического кристалла и убрать в ней узлы, отвечающие погасшим рефлексам в ГЦК-решетке, то полученная система точек образует обратную решетку ГЦК-кристалла, которая является ОЦК-решеткой (рис. 15).

Использование такого языка требует уточнения понятия волнового вектора магнитной структуры (или волнового вектора сверхструктур). Волновой вектор магнитной структуры (или совокупность волновых векторов) определяет, согласно соотношению (17.22) или (18.1), трансляционные свойства магнитной структуры и дол-

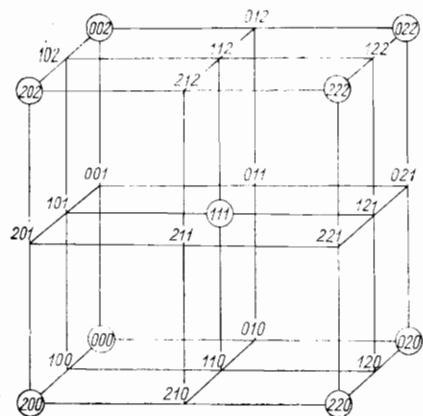


Рис. 15. Погасание части рефлексов в ГЦК-кристалле.

Обведены непогасшие рефлексы, которые отвечают узлам обратной решетки для ГЦК-кристалла

жен выражаться через основные векторы \mathbf{b}_i обратной решетки исходного кристалла:

$$\mathbf{k} = h' \mathbf{b}_1 + k' \mathbf{b}_2 + l' \mathbf{b}_3. \quad (19.16)$$

В то же время вектор \mathbf{k} находится, как мы видели в предыдущем разделе, из дифракционного условия Брэгга — Вульфа $\mathbf{x} = \mathbf{k} + \mathbf{b}$ путем выявления рефлекса-родоначальника в системе магнитных рефлексов. Пусть его миллеровские индексы будут (hkl) . Этому рефлексу можно сопоставить волновой вектор \mathbf{k} , записав его в общем случае, как принято в теории дифракции, через ребра ячейки Браве \mathbf{B}_i обратной решетки, соответствующей простой решетке исходного кристалла (разумеется, различие между векторами \mathbf{b}_i и \mathbf{B}_i имеется только для центрированных решеток):

$$\mathbf{k} = h\mathbf{B}_1 + k\mathbf{B}_2 + l\mathbf{B}_3. \quad (19.17)$$

Если волновой вектор задается просто в виде тройки чисел, то следует указывать, к какому из двух реперов эта запись относится. В работах по дифракции обычно имеется в виду запись (19.17), а при теоретико-групповом анализе необходима запись (19.16) через основные векторы \mathbf{b}_i обратной решетки. Игнорирование этого различия часто является источником ошибок при проведении симметрийного анализа (см., например, [176], где именно по этой причине неверно выполнен симметрийный анализ многих магнитных структур кристаллов с центрированными решетками).

Вернемся теперь к табл. 24. Выше уже говорилось, что последняя колонка этой таблицы содержит дифракционную запись (типа 19.17)) волновых векторов магнитной структуры, так что указанные тройки чисел представляют собой одновременно запись магнитных рефлексов-родоначальников. Пользуясь этой таблицей, экспериментатор может по обнаруженным магнитным рефлексам-родоначальникам найти звезду волнового вектора и сам канал перехода

для данной магнитной структуры. Все лифшицевские звезды были перечислены в табл. 23, где дана запись их лучей через основные векторы \mathbf{b}_i обратной решетки. В заголовках, относящихся к каждой из 14 решеток Браве в табл. 23, даны соотношения между векторами \mathbf{b}_i и \mathbf{B}_i . Пользуясь ими, можно каждый волновой вектор, записанный в репере (19.16), переписать в репере (19.17) и убедиться, что последняя колонка табл. 24 содержит запись лучей на дифракционном языке. Таким образом, табл. 23 и 24 переводят информацию о трансляционных свойствах магнитных структур с дифракционного языка на теоретико-групповой. Табл. 24 содержит исчерпывающие данные о всех возможных магнитных решетках, которые могут появиться в данном кристалле по лифшицевским звездам, и о дифракционной картине рассеяния на каждой из них.

Система магнитных рефлексов \mathcal{K}_L , описывающаяся равенством $\mathbf{x} = \mathbf{k}_L + \mathbf{b}$ и порождаемая рефлексом-родоначальником $\mathbf{x} = \mathbf{k}_L$, может быть, в свою очередь, неполной. В ней могут отсутствовать некоторые отдельные рефлексы, погасающие вследствие тех или иных *поворотных элементов* симметрии магнитной структуры (элементов ее магнитной группы). В частности, может отсутствовать первый рефлекс такой системы $\mathbf{x} = \mathbf{k}_L$. Однако, поскольку наличие той или иной поворотной симметрии не может погасить целиком всю систему \mathcal{K}_L рефлексов $\mathbf{x} = \mathbf{k}_L + \mathbf{b}$, то все высказанные выше суждения, использующие понятие рефлекса-родоначальника, остаются справедливыми.

Примеры. Иллюстрируем описанную схему определения звезды волнового вектора из системы магнитных рефлексов на некоторых шпинелях. Например, при исследовании марганцевого феррита MnFe_2O_4 с температурой Кюри 560 К были сняты нейтронограммы при гелиевой и комнатной температуре [118]. В обоих случаях наблюдался вклад магнитного рассеяния в рефлексы (111), (220), (222), (331), (422). Рефлексы (311), (400), (511), (333) и (440) оказались ядерными; магнитные вклады в них не были обнаружены. Чисто магнитных рефлексов найдено не было, что указывает на волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = 0$.

В другом случае при исследовании на порошках в MgV_2O_4 была обнаружена [184] следующая система чисто магнитных рефлексов:

$$(110), (201), (112), (310) \quad (19.18)$$

Эти рефлексы происходят из родоначальника (001) добавлением миллеровских индексов (hkl) ядерных рефлексов, которые отвечают векторам обратной ОЦК-решетки (например, $(110) = (001) + (111)$). Рефлекс (001) служит указанием на звезду $\{\mathbf{k}_{10}\}$, что можно увидеть из табл. 24 или из соотношений (19.11). Однако канал перехода установить отсюда невозможно, поскольку на порошковой нейтронограмме рефлексы (001), (010) и (100) неразличимы. Для установления канала перехода и, наконец, самой магнитной структуры не-

обходим анализ интенсивностей магнитных рефлексов, основные принципы которого будут изложены в следующем разделе. Любопытно отметить, что сам рефлекс-родонаочальник (001) на нейтронограмме отсутствует, что можно объяснить его погасанием за счет поворотных элементов магнитной группы.

Упоминавшаяся выше возможность ошибок из-за недостаточно четкого различия рефлексов b_i и B_i в записи векторов \mathbf{k} сказалась на рассматриваемом примере. Магнитная структура MgV_2O_4 (а также ZnV_2O_4), описанная в справочнике [176], была ошибочно отнесена к случаю $\mathbf{k} = 0$, по-видимому, на том основании, что в этой структуре сохраняются трансляции на ребра ячейки Браве ГЦК-кристалла. В действительности, как показано выше, переход идет здесь по ненулевой звезде $\{k_{10}\}$.

В заключение раздела следует сделать еще одно важное замечание. При практическом определении канала перехода по наблюдаемым рефлексам большое значение имеет учет (естественной и неизбежной) доменной структуры, которая появляется в магнитоупорядоченной фазе, если в фазовом переходе участвует лишь часть лучей звезды. Эта проблема будет подробно рассмотрена в разд. 23.

20. Определение магнитной структуры — второй этап нейтронографического исследования

Сокращение числа варьируемых переменных.

После установления волнового вектора магнитной структуры (точнее, канала перехода) необходимо определить ориентацию спинов на каждом атоме примитивной ячейки кристалла. В этом состоит второй этап нейтронографического исследования, в осуществлении которого оказывается чрезвычайно эффективным симметрийный анализ магнитных структур, основанный на идеях теории фазовых переходов и на математической теории представлений пространственных групп.

Опишем вначале общую схему второго этапа. Согласно результатам разд. 19 интенсивность $I_{\mathbf{x}}$ брэгговского пика, соответствующего вектору рассеяния \mathbf{x} , определяется формулой

$$I_{\mathbf{x}} \sim \{|F(\mathbf{x})|^2 - |eF(\mathbf{x})|^2\}, \quad (20.1)$$

где

$$F(\mathbf{x}) = \sum_j \exp(-i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_j) f_j(\mathbf{x}) S_{0j} \quad (20.2)$$

амплитуда магнитного рассеяния на атомах примитивной ячейки кристалла (см. формулы (19.2) и (19.3)). Здесь S_{0j} — спин j -го атома в нулевой ячейке кристалла.

Атомные векторы S_{0j} находятся из наилучшего согласия рассчитанной интенсивности с экспериментальной для всех наблюдающихся магнитных рефлексов. Покажем, каким образом на основе теории симметрии можно упростить эту *вариационную задачу*.

Используем сначала основное положение симметрийной теории фазовых переходов, что магнитная структура возникает в результате фазового перехода по одному неприводимому представлению пространственной группы кристалла. Пусть этим представлением будет d^{kv} , где \mathbf{k} — уже известный волновой вектор магнитной структуры, v — номер неприводимого представления группы G_k , который пока остается неизвестным. Вектор спина любого атома j кристалла может быть представлен как суперпозиция базисных функций этого неприводимого представления (см. формулу (10.8)):

$$S_{0j} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^v S \left(\begin{array}{c|c} kv \\ \lambda & j \end{array} \right), \quad (20.3)$$

где $S \left(\begin{array}{c|c} kv \\ \lambda & j \end{array} \right)$ — вектор из $\sigma_m N$ -мерного столбца базисной функции ψ_{λ}^{kv} , преобразующийся по λ -й строке v -го неприводимого представления, а C_{λ}^v — произвольные коэффициенты смешивания. Если подставить это соотношение в (20.2), то амплитуду $F(\mathbf{x})$ также можно представить как суперпозицию парциальных амплитуд:

$$F(\mathbf{x}) = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^v F_{\lambda}^v(\mathbf{x}), \quad (20.4)$$

где

$$F_{\lambda}^v(\mathbf{x}) = \sum_j \exp(-i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_j) f_j(\mathbf{x}) S \left(\begin{array}{c|c} kv \\ \lambda & j \end{array} \right) \quad (20.5)$$

и суммирование ведется по нулевой примитивной ячейке кристалла.

Величины $S \left(\begin{array}{c|c} kv \\ \lambda & j \end{array} \right)$ могут быть вычислены заранее с помощью формул, выведенных в разд. 10. Отсюда следует важный вывод: вместо того чтобы использовать начальные формулы (20.1) и (20.2) и варьировать $3\sigma_m$ переменных S_{0j}^{α} до наилучшего согласия с измеренными интенсивностями, можно пользоваться формулами (20.1) и (20.4) и варьировать только l_v переменных C_{λ}^v , перебирая последовательно все номера v . Проблема сводится, таким образом, к предварительному вычислению векторов $S \left(\begin{array}{c|c} kv \\ \lambda & j \end{array} \right)$, образующих базисные функции неприводимых представлений пространственной группы. Для них в разд. 10 были выписаны все необходимые рабочие формулы, а затем были даны примеры их вычисления для различных кристаллов. Коэффициенты C_{λ}^v произвольны, за исключением того, что они должны обеспечивать постоянство модуля спина на каждом атоме кристалла (точнее — на магнитных атомах одной и той же позиции группы G).

Поскольку размерности неприводимых представлений группы волнового вектора обычно невелики (не больше 6, а чаще всего не более 3), то в вариационной задаче для фиксированного испытуемого представления d^v имеется очень *небольшое число* варьируемых переменных, причем число их *не зависит* от числа магнитных атомов σ_m в примитивной ячейке кристалла. Таким образом, эффективность использования симметрийного анализа в нейтронографии магнитных структур сильно возрастает с ростом σ_m . Если при испытывании по отдельности всех неприводимых представлений, входящих в состав магнитного, не удается достичь удовлетворительного согласия с экспериментом, то следует приступить к комбинированию неприводимых представлений, предполагая, что магнитный фазовый переход происходит одновременно по нескольким представлениям. Практически такое комбинирование должно достигаться использованием вместо (20.3) выражения

$$S_{0j} = \sum_v \sum_\lambda C_\lambda^v S\left(\begin{array}{c|c} kv & \\ \hline \lambda & j \end{array}\right) \quad (20.6)$$

для атомного спина.

Выбор сочетаний неприводимых представлений в сумме по v определяется следующими соображениями. Одна из причин появления магнитных структур по некоторым неприводимым представлениям связана с принципом Кюри. Пусть переход в магнитоупорядоченное состояние происходит по одному неприводимому представлению d^v и приводит к магнитной структуре, собственная симметрия которой описывается группой магнитной симметрии M . Иногда можно найти некоторые другие (*сопутствующие*) представления $d^{v'}$, которые, искажая магнитную структуру, не меняют группы M , т. е. симметрия допускает их участие в переходе. Тогда естественно допустить, что они действительно примут участие в формировании магнитной структуры, и релевантное представление будет прямой суммой представления d^v и сопутствующих представлений $d^{v'}$. В частности, такая ситуация имеет место в тех случаях, когда неприводимое представление d^v входит в состав магнитного не один раз. Повторяющиеся представления являются автоматически сопутствующими друг другу при фазовом переходе. Как было показано на примере ортоферритов (см. разд. 13) и шпинелей (см. разд. 16), в реальной структуре довольно часто оказываются смешанными базисные моды повторяющихся представлений. Поэтому в сумме по v в выражении (20.6) следует испытать все комбинации повторяющихся представлений. Встречаются иногда и более сложные случаи, когда сопутствующими оказываются совсем другие представления.

В тех случаях, когда кристаллическая структура магнетика представляет собой слабое искажение более симметричной структуры (такая ситуация нередко встречается, она была рассмотрена на примере ортоферритов в разд. 13), следует испытать те суперпо-

зиции неприводимых представлений $\sum_v d^v$, которые отвечают одному неприводимому представлению *более симметричной группы* неискаженного кристалла.

Наконец, следует рассмотреть суперпозиции тех неприводимых представлений, которые отвечают состояниям с *одинаковой обменной энергией*. В этом случае необходимо комбинировать те представления, которые входят в один и тот же обменный мультиплет (см. разд. 12). В некоторых редких случаях возможно, конечно, и случайное сочетание представлений, не обусловленное симметрийными или физическими причинами (случайное вырождение), но мы не можем привести здесь какого-либо конкретного примера.

Таким образом, при использовании симметрийного анализа нахождению подлежат коэффициенты смешивания C_λ^v в выражении (20.3). При вычисленных базисных функциях, т. е. величинах $S\left(\begin{array}{c|c} kv & \\ \hline \lambda & j \end{array}\right)$, именно они и задают теперь магнитную структуру. Если использовать другие базисные функции, получающиеся из данных некоторым унитарным преобразованием, то исследуемая структура будет описываться, естественно, другим набором коэффициентов смешивания. Иногда при некотором выборе базисных функций магнитная структура может задаваться таким набором коэффициентов C_λ^v , в котором все коэффициенты равны нулю, кроме одного. В этом случае чистая базисная функция представляет собой реальную магнитную структуру.

При многолучевой звезде число переменных, подлежащих варьированию, возрастает, поскольку теперь вместо выражения (20.3) необходимо использовать более общее соотношение (10.12). Если нейтронографическое исследование ведется на монокристалле и канал перехода точно выявлен, то число неизвестных величин C_λ^{vkL} уменьшается, поскольку для лучей, не входящих в данный канал перехода, все $C_\lambda^{vkL} = 0$. Тогда число варьируемых переменных равно произведению числа лучей в канале на размерность неприводимого представления. Если же исследование ведется на порошке, а значит, все системы рефлексов, отвечающих различным лучам зезды, неразличимы, то число переменных максимально и равно $I_k \cdot I_v$.

Использование погасаний. Определение магнитной структуры на втором этапе представляет собой вариационную процедуру подбора параметров структуры (т. е. векторов атомных спинов или коэффициентов смешивания) из условия *наилучшего согласия* наблюдаемых и рассчитанных интенсивностей рефлексов. Если при этом использовать симметрийный анализ, то надо последовательно перебирать все неприводимые представления, имея таблицу базисных функций. Иногда отбор искомого представления можно сделать, еще не используя величин интенсивностей наблюдаемых рефлексов, а

выявляя добавочные погасания (нулевые интенсивности) магнитных рефлексов — сверх тех систематических погасаний, которые вызваны трансляционной симметрией магнитной структуры. Эти добавочные погасания могут быть также систематическими и возникают за счет поворотных элементов симметрии магнитной структуры. Подобного рода погасания можно выявить, если заранее составить таблицу парциальных магнитных амплитуд $F_\lambda^V(\mathbf{x})$, определяемых по соотношению (20.5) с помощью вычислений базисных функций. Если окажется, что некоторые рефлексы погасают в каком-либо неприводимом представлении (и только в нем!), то структура соответствует именно этому представлению. Если такое же погасание имеется и в другом представлении, то выбор между ними может быть сделан только на основании анализа интенсивности рефлексов.

В качестве простейшего примера можно привести таблицу парциальных амплитуд $F_\lambda^V(\mathbf{x})$, связанных с позицией 8 (a) в шпинели для волнового вектора $\mathbf{k} = 0$. Табл. 25 составлена с использованием базисных функций, записанных в табл. 19, и формулы (20.5), в которой магнитный форм-фактор $f(\mathbf{x})$ принят за единицу.

Указанные в табл. 25 погасшие рефлексы принадлежат набору погасающих рефлексов (hkl) , определяющихся здесь из уравнения

$$1 \pm \exp \left[i2\pi \left(\frac{h}{4} + \frac{k}{4} + \frac{l}{4} \right) \right] = 0,$$

в котором левая часть представляет собой амплитуду $F_\lambda^V(\mathbf{x})$ для представления τ_8 (нижний знак) или для τ_9 (верхний знак). Написанное равенство получается из выражения (20.5) при подстановке в него базисных функций представлений τ_8 и τ_9 из табл. 19. Таким образом, для представления τ_8 погасают все рефлексы с $h+k+l=4n$, а для τ_9 — все рефлексы с $h+k+l=4n+2$. Это различие в погасаниях вполне определяет неприводимое представление.

Другим примером подобного рода погасаний может служить отмечавшееся в предыдущем разделе отсутствие рефлекса-родоначальника для системы магнитных рефлексов в шпинели MgV_2O_4 . В разд. 16 было показано, что магнитная структура этой шпинели получается по неприводимому представлению τ'_2 звезды $\{\kappa_{10}\}$. Вычисление парциальных амплитуд $F_\lambda^V(\mathbf{x})$ для этого представления с помощью выражения (20.5) и табл. 19 показывает, что они равны нулю для рефлексов-родоначальников (001), (010), (100) и для некоторых других рефлексов, например (221) и (003). Эти рефлексы не были обнаружены на нейтронограмме (см. формулу (19.18)), что и указывает на полную согласованность нейтронографического исследования шпинели MgV_2O_4 с симметрийным анализом ее магнитной структуры.

Обсуждавшимся выше добавочным систематическим погасанием рефлексов можно дать иную трактовку, если считать, что они

Таблица 25. Магнитные структурные амплитуды $F_\lambda^V(\mathbf{x})$ для позиции 8 (a) в шпинели ($\mathbf{k} = 0$)

(hkl)	τ_8			τ_9		
	$F_1^V(\mathbf{x})$	$F_2^V(\mathbf{x})$	$F_3^V(\mathbf{x})$	$F_1^V(\mathbf{x})$	$F_2^V(\mathbf{x})$	$F_3^V(\mathbf{x})$
(200)	200	020	002	0	0	0
(111)	$(1+i)00$	$0(1+i)0$	$00(1+i)$	$(1-i)00$	$0(1-i)0$	$00(1-i)$
(220)	0	0	0	200	020	002
(222)	200	020	002	0	0	0

вызваны теми или иными элементами симметрии магнитной структуры, т. е. элементами шубниковской магнитной группы. Все погасания, вызываемые различными трансляционными и поворотными элементами магнитных шубниковских групп, были табулированы в работе [47]. Однако этот путь анализа погасаний следует признать менее удобным в практическом отношении, особенно если учсть, что исследуемая магнитная структура далеко не всегда может описываться шубниковскими группами (см. разд. 6). Развиваемый здесь подход, основанный на представлениях, тем выгодно и отличается от пути магнитной симметрии, что он непосредственно имеет дело с величинами, варьируемыми при расшифровке нейтронограмм.

21. Особенности рассеяния на модулированных структурах

Нелифшицевские звезды. Рассмотрим, какими особенностями обладает рассеяние нейтронов на магнитных структурах с волновыми векторами, принадлежащими нелифшицевским звездам. Остановимся вначале на некоторых общих свойствах этих звезд.

Трансляционные свойства магнитных структур определяются в самом общем случае соотношением

$$\mathbf{S}_{nj} = \sum_L \exp(i\mathbf{k}_L \mathbf{t}_n) \mathbf{S}_{0j}^L, \quad (21.1)$$

в котором векторы лучевого вклада \mathbf{S}_{0j}^L в общем случае комплексны, а истинные векторы атомных спинов \mathbf{S}_{nj} должны быть вещественными. Возможность вещественного выбора векторов \mathbf{S}_{nj} обеспечивается самой структурой звезд, которая существенно зависит от того, есть ли в кристалле центр инверсии.

Если в кристалле есть центр инверсии, то лучи \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ входят в одну звезду. Это утверждение довольно очевидно, поскольку могут встретиться лишь два случая: а) инверсия не принадлежит к группе волнового вектора $G_{\mathbf{k}}$; тогда действие ее на луч \mathbf{k} порождает луч $-\mathbf{k}$, и он, по определению, входит в звезду $\{\mathbf{k}\}$; б) инверсия входит в группу $G_{\mathbf{k}}$, а это означает, что вектор $-\mathbf{k}$ является эквивалентным вектору \mathbf{k} .

Из этого утверждения, как следствия, вытекают два других: 1) в звездах с четным числом лучей для каждого луча \mathbf{k} имеется и другой луч $-\mathbf{k}$; 2) в звездах с нечетным числом лучей векторы \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ обязательно эквивалентны.

Таким образом, при наличии центра инверсии выражение (21.1) можно переписать, разбив его на пары слагаемых с комплексно сопряженными экспонентами:

$$\mathbf{S}_{nj} = \sum_L' (e^{i\mathbf{k}_L t_n} \mathbf{S}_{0j}^{\mathbf{k}_L} + e^{-i\mathbf{k}_L t_n} \mathbf{S}_{0j}^{-\mathbf{k}_L}), \quad (21.2)$$

если лучи \mathbf{k}_L и $-\mathbf{k}_L$ неэквивалентны (штрих означает суммирование по половине лучей звезды). В случае эквивалентности лучей \mathbf{k}_L и $-\mathbf{k}_L$ выражение (21.1) можно представить также в виде

$$\mathbf{S}_{nj} = \sum_L \frac{1}{2} (e^{i\mathbf{k}_L t_n} + e^{-i\mathbf{k}_L t_n}) \mathbf{S}_{0j}^{\mathbf{k}_L}. \quad (21.3)$$

Вещественность выражения (21.2) требует выполнения условия

$$\mathbf{S}_{0j}^{\mathbf{k}_L} = (\mathbf{S}_{0j}^{-\mathbf{k}_L})^*, \quad (21.4)$$

а вещественность выражения (21.3) требует вещественности векторов $\mathbf{S}_{0j}^{\mathbf{k}_L}$:

$$\mathbf{S}_{0j}^{\mathbf{k}_L} = (\mathbf{S}_{0j}^{\mathbf{k}_L})^*. \quad (21.5)$$

Условия (21.4) и (21.5) вещественности векторов атомных спинов приводят к тому, что магнитная структура может быть задана набором только $l_{\text{км}}$ вещественных векторов вместо такого же числа исходных комплексных векторов $\mathbf{S}_{0j}^{\mathbf{k}_L}$.

Мы рассмотрели случай, когда в кристалле есть центр инверсии. Приведенные формулы (21.2)–(21.5) относятся и к кристаллам, не имеющим центра инверсии. В последнем случае следует иметь в виду, что лучи \mathbf{k}_L и $-\mathbf{k}_L$ могут принадлежать к разным звездам. Пример такой ситуации показан на рис. 16, где изображены две звезды для кристалла, в точечной группе которого есть один элемент симметрии — ось второго порядка. Вектор \mathbf{k}_2 , перпендикулярный к оси симметрии, образует двухлучевую звезду, а вектор \mathbf{k}_1 , параллельный оси симметрии, образует однолучевую звезду. Вектор $-\mathbf{k}_1$ образует отдельную однолучевую звезду. В кристалле с центром ин-

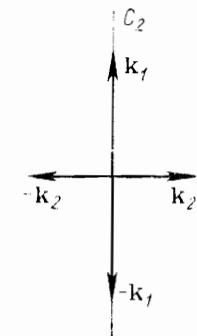


Рис. 16. Пример, иллюстрирующий структуру звезд в кристаллах, не содержащих центра инверсии:

\mathbf{k}_2 и $-\mathbf{k}_2$ образуют двухлучевую звезду; \mathbf{k}_1 и $-\mathbf{k}_1$ образуют две однолучевые звезды

версии такая звезда должна содержать четное число лучей, поэтому всегда можно представить магнитную структуру в виде (21.2) с дополнительным условием (21.4) для лучевых вкладов. Мы уже видели на нескольких примерах в разд. 15 и 16, что суперпозиция двух лучевых вкладов с \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ описывает несоизмеримые по магнитному и кристаллическому периодам структуры типа TSW , LSW или SS .

В кристаллах без центра инверсии, как уже отмечалось выше, могут возникать ситуации, когда \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ принадлежат к разным звездам. В этом случае при произвольном текущем параметре звезды невозможно построить вещественную магнитную структуру, привлекая лишь одну звезду. Вещественная структура могла бы быть получена при переходе по двум звездам $\{\mathbf{k}\}$ и $\{-\mathbf{k}\}$, что противоречило бы концепции магнитного фазового перехода по одному неприводимому представлению. И действительно, среди кристаллов без центра инверсии, исследованных к настоящему времени, нет ни одного (по данным справочника [176]), где наблюдались бы магнитные структуры типа SS , LSW , TSW и т. д., соответствующие нелифшицевским звездам.

Рассеяние нейтронов на модулированных структурах. Рассмотрим рассеяние нейтронов на магнитных структурах, получающихся по нелифшицевской звезде $\{\mathbf{k}\}$ с волновыми векторами $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$, $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}$, являющимися ее лучами. Такая структура может быть задана общим соотношением:

$$\mathbf{S}_n = \mathbf{S}_0^{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}t_n} + \mathbf{S}_0^{\mathbf{k}*} e^{-i\mathbf{k}t_n}, \quad (21.6)$$

где $\mathbf{S}_0^{\mathbf{k}}$ — некоторый вектор, заданный в нулевой ячейке для каждого атома (индекс атома опущен). Это выражение является частным случаем более общего выражения (21.2), отвечающим двухлучевому каналу.

Рассмотрим сначала модулированные магнитные структуры чистых редкоземельных металлов (см. рис. 5). Из разд. 15 известно, что в зависимости от явного вида комплексного вектора $\mathbf{S}_0^{\mathbf{k}}$ выражение (21.6) описывает одну из следующих длиннопериодических (если

$|\mathbf{k}| \ll |\mathbf{b}_i|$) магнитных структур: продольную спиновую волну LSW , если

$$\mathbf{S}_0^k = \frac{1}{2} S_0 \mathbf{m}; \quad (21.7)$$

поперечную спиновую волну TSW , если

$$\mathbf{S}_0^k = \frac{1}{2} S_0 (\cos \psi \mathbf{m}_1 + \sin \psi \mathbf{m}_2); \quad (21.8)$$

простую спираль SS , если

$$\mathbf{S}_0^k = \frac{1}{2} S_0 (\mathbf{m}_1 + i \mathbf{m}_2) \quad (21.9)$$

и эллиптическую спираль ES , если

$$\mathbf{S}_0^k = \frac{1}{2} S_0 (\mathbf{m}_1 + i p \mathbf{m}_2). \quad (21.10)$$

Здесь \mathbf{m}_1 , \mathbf{m}_2 и \mathbf{m} — три взаимно перпендикулярных единичных аксиальных вектора, из которых \mathbf{m} направлен вдоль волнового вектора \mathbf{k} магнитной структуры, а S_0 — величина атомного спина.

Сечение магнитного рассеяния на структурах, описываемых выражением (19.6), согласно общей формуле (19.3), имеет вид

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma^M}{d\Omega} = \sum_b I_{\mathbf{x}} (\delta_{\mathbf{x}-\mathbf{k}, \mathbf{b}} + \delta_{\mathbf{x}+\mathbf{k}, \mathbf{b}}), \quad (21.11)$$

где $I_{\mathbf{x}}$ — сечение в отдельном брэгговском пике:

$$I_{\mathbf{x}} = N (r_0 \gamma)^2 \{ |F^k(\mathbf{x})|^2 - |e F^k(\mathbf{x})|^2 \}. \quad (21.12)$$

Отсюда следует, что около каждого ядерного пика, характеризуемого вектором обратной решетки \mathbf{b} , должны быть два магнитных пика, называемых *сателлитами*. Если $|\mathbf{k}| \ll |\mathbf{b}|$, то интенсивности сателлитов должны быть практически одинаковы.

Вычислим сечение (21.12) для кристалла с одним атомом на примитивную ячейку для всех четырех случаев магнитных структур, описываемых формулами (21.7)–(21.10):

$$LSW : I_{\mathbf{x}} = I_{\mathbf{x}}^0 \{ 1 - (e \mathbf{m})^2 \}, \quad (21.13)$$

$$TSW : I_{\mathbf{x}} = I_{\mathbf{x}}^0 \{ 1 - [\cos \psi (e \mathbf{m}_1) + \sin \psi (e \mathbf{m}_2)]^2 \}, \quad (21.14)$$

$$SS : I_{\mathbf{x}} = I_{\mathbf{x}}^0 \{ 1 + (e \mathbf{m})^2 \}, \quad (21.15)$$

$$ES : I_{\mathbf{x}} = I_{\mathbf{x}}^0 \{ 1 + (e \mathbf{m})^2 + (p^2 - 1) [1 - (e \mathbf{m}_2)^2] \}, \quad (21.16)$$

где

$$I_{\mathbf{x}}^0 = N (r_0 \gamma)^2 \frac{1}{4} S_0^2 f^2(\mathbf{x}). \quad (21.17)$$

Из этих выражений видно, что все четыре структуры имеют различную зависимость интенсивности сателлитов от ориентации вектора рассеяния \mathbf{e} , благодаря чему возможно их определение из нейтронограмм. Так, например, в случае сателлитов, лежащих вблизи вектора обратной решетки, который отвечает плоскости кристалла, содержащей векторы \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 , вектор рассеяния \mathbf{e} практически параллелен вектору \mathbf{m} , поэтому интенсивности сателлитов для структур LSW , TSW , SS и ES относятся приблизительно как $0 : 1 : 2 : 2$ (если считать, что для структуры ES $|p^2 - 1| \ll 1$).

До сих пор мы определенно имели в виду модулированные структуры редкоземельных металлов. Обратимся теперь к более общему случаю модулированных магнитных структур в кристаллах разных сингоний. При этом, как будет видно ниже, недостаточными оказываются сами условные обозначения SS , LSW , TSW , ES , вводившиеся для редкоземельных металлов.

Все винтовые магнитные структуры в кристаллах обладают общей закономерностью, которая состоит в следующем: при движении по кристаллу вдоль некоторого направления, задаваемого волновым вектором \mathbf{k} (который можно назвать также *вектором распространения*), спин каждого последующего атома получается из спина предыдущего с помощью операции вращения $R_{\mathbf{m}, \phi}$, где \mathbf{m} — единичный вектор вдоль оси вращения, а ϕ — угол вращения. Вектор \mathbf{m} , по определению, называется *вектором спирали*. Сами же спины атомов могут быть при этом направлены как угодно; в частности, они могут лежать в плоскости, перпендикулярной к вектору спирали \mathbf{m} , могут быть параллельны ему и, наконец, могут быть ориентированы под углом к нему. Точно так же может быть различной взаимная ориентация векторов \mathbf{k} и \mathbf{m} . Угол между ними будем обозначать θ .

В частности, могут быть структуры с $\mathbf{m} \parallel \mathbf{k}$, $\mathbf{m} \perp \mathbf{k}$ и с произвольной ориентацией их.

Таким образом, для задания произвольной винтовой структуры в кристалле необходимо задавать два вектора \mathbf{k} и \mathbf{m} , угол вращения спина ϕ и направление спина S_0 атома, принятого за исходный. (В рассматривавшихся выше магнитных структурах редкоземельных металлов вектор \mathbf{m} был параллелен вектору \mathbf{k} .) Сами же спины в них либо лежат в перпендикулярной к вектору \mathbf{k} плоскости (как для структур SS , ES , TSW), либо направлены вдоль оси \mathbf{k} (как для LSW), либо составляют с \mathbf{k} некоторый угол (как для FS или CS).

Более общего типа структуру с вектором \mathbf{m} , не параллельным \mathbf{k} , можно получить из SS общим поворотом на некоторый угол от оси \mathbf{k} . Подобного типа спираль, наблюдающаяся в кристалле $TbMn_2$, была подробно обсуждена в разд. 16. Для такой структуры $\mathbf{k} \parallel [110]$, $\mathbf{m} \parallel [001]$ и $S_0 \perp \mathbf{m}$ запись атомных спинов в пределах примитивной ячейки дается формулой (16.19).

Аналогичным образом могут быть получены новые структуры, если векторы (21.7) или (21.8), определяющие структуры LSW и TSW , повернуть относительно волнового вектора \mathbf{k} . Каждая из получающихся магнитных структур может рассматриваться как суперпозиция двух типов структур LSW и TSW . Будем обозначать далее винтовую структуру, получаемую из SS указанным преобразованием, \tilde{SS} . Для модулированной полуупорядоченной структуры, получаемой этим преобразованием из LSW или TSW , введем обозначение SW ; все спины в ней коллинеарны и ориентированы косо по отношению к вектору распространения \mathbf{k} .

До сих пор имелись в виду магнитные структуры, получаемые по нелифшицевским волновым векторам \mathbf{k} , длина которых много меньше длины векторов обратной решетки. Такие структуры можно рассматривать как модуляцию структур с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$, а магнитные сателлиты располагаются тогда вблизи узлов обратной решетки, т. е. вблизи ядерных пиков. В общем случае следует говорить о *модуляции* магнитной структуры, отвечающей некоторой лифшицевской звезде с волновым вектором \mathbf{k}^0 ; тогда волновой вектор \mathbf{k} модулированной структуры, отвечающей нелифшицевской звезде, может быть представлен в виде

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}^0 + \delta\mathbf{k}. \quad (21.18)$$

Вместо соотношения (19.6) получаем более общее выражение для лучевого вклада в магнитную структуру:

$$\mathbf{S}_n = [\mathbf{S}_0^k \exp(i\mathbf{k}^0 t_n)] \exp(i\delta\mathbf{k} t_n) + [\mathbf{S}_0^k \exp(i\mathbf{k}^0 t_n)]^* \exp(-i\delta\mathbf{k} t_n), \quad (21.19)$$

в котором фазовый множитель $\exp(i\mathbf{k}^0 t_n)$ определяет решетку шубниковской симметрии, а фактор $\exp(i\delta\mathbf{k} t_n)$ — ее модуляцию.

Симметрийный анализ модулированных магнитных структур. В кристаллах с центром инверсии всегда можно построить магнитную структуру одного из трех типов: SS , LSW , TSW (или \tilde{SS} , SW), комбинируя базисные функции для лучей \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ нелифшицевской звезды. Примеры такого построения из конкретных базисных функций неприводимых представлений были даны в разд. 15 и 16.

В настоящее время обнаружено много структур такого типа. Описание их можно найти в справочнике [176], по данным которого составлены табл. 26 и 27. В табл. 26 сведены данные по магнитным структурам редкоземельных металлов. Во многих таких металлах модулированные структуры того или иного типа являются отдельными фазами в каскаде магнитных фазовых переходов, происходящих при изменении температуры. В последней колонке табл. 26 указаны те неприводимые представления пространственной группы D_{6h}^4 , которые отвечают наблюдаемой структуре. оказывается, что это всегда можно сделать, т. е. магнитные структуры редкоземельных металлов (винтовые и коллинеарные) могут быть

Таблица 26. Экспериментальные сведения по магнитным структурам гексагональных редкоземельных металлов

Вещество	Тип структуры	Звезда	Вектор \mathbf{k} в решете Браве \mathbf{B}_i	Представления
Dy, Tb, Ho	SS	$\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3$	[00μ]	τ_5
Ho, Er	FS	$\begin{cases} \mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3 \\ \mathbf{k} = 0 \end{cases}$	[00μ] 0	τ_5 τ_3
Tb, Dy	F	$\mathbf{k} = 0$	0	τ_9
Gd	F	$\mathbf{k} = 0$	0	$T > T_f: \tau_9 + \tau_3$ $T < T_f: \tau_3$
Er	CS	$\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3$	[00μ]	$\tau_2 + \tau_5$
Er, Tm	LSW	$\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3$	[00μ]	τ_2
Nd	LSW SW $\mathbf{S}_0 \parallel [1\bar{1}0]$	$\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_2$ $\mathbf{k} = -\mu\mathbf{b}_2$	[0μ0] [0μ0]	$\tau_1 + \tau_3$ $\tau_2 + \tau_2'$

успешно описаны базисными функциями неприводимых представлений парамагнитной группы $D_{6h}^4 \times 1'$. Таким образом, парамагнитная фаза является исходной фазой для любого магнитного состояния редкоземельного металла. Для многих из них структура возникает в результате перехода по одному неприводимому представлению группы симметрии исходной фазы. Для Nd и Gd пары представлений входят в состав одного обменного мультиплета.

Для описания магнитных структур редкоземельных металлов достаточно указать лишь тип структуры и направление ее волнового вектора \mathbf{k} . Добавочного описания требует лишь структура SW в Nd, для которой $\mathbf{k} \parallel [010]$, а поляризация спиновой волны имеет направление $[1\bar{1}0]$, т. е. под углом к вектору \mathbf{k} , так что SW представляет собой промежуточную структуру между TSW ($\mathbf{S}_i \perp \mathbf{k}$) и LSW ($\mathbf{S}_i \parallel \mathbf{k}$).

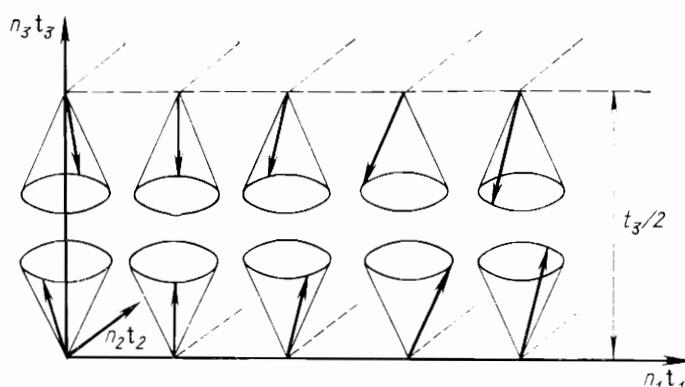
В табл. 27 приведены данные по модулированным структурам в кристаллах других сингоний. Во многих случаях в этих кристаллах реализуются те же типы магнитных структур, что и для редкоземельных металлов (SS , LSW , TSW , FS), так что для их описания достаточно указать направление волнового вектора \mathbf{k} (для структур SS и FS вектор \mathbf{t} параллелен вектору \mathbf{k}), а для структур

Таблица 27. Экспериментальные сведения по модулированным магнитным структурам

Группа	Вещество	Тип структуры	Звезда	Вектор κ в репере Браве B_i	Ориентация m, S_0
O_h^1	SrFeO ₃	SS	$\kappa = \mu(b_1 + b_2 + b_3)$	[μμμ]	
O_h^5	TbD ₂ , NpP, NpAs	LSW	$\kappa = \mu(b_1 + b_2)$	[00μ]	
O_h^7	CoCr ₂ O ₄ , HgCr ₂ S ₄ , ZnCr ₂ Se ₄	SS	$\kappa = \mu(b_1 + b_2)$	[00μ]	
	FeCr ₂ O ₄	FS	$\begin{cases} \kappa = \mu(b_1 + b_2 + 2b_3) \\ \kappa = 0 \end{cases}$	[μμ0] 0	
	TbMn ₂	SS	$\kappa = \mu(b_1 + b_2 + 2b_3)$	[μμ0]	$m \parallel [001]$ $S_0 \perp m$
O_h^9	α -Cr	TSW LSW	$\kappa = \mu(b_1 + b_2 - b_3)$	[00μ]	
	Eu	SS	$\kappa = \mu(b_1 + b_2 - b_3)$	[00μ]	
C_{3i}^2	FeCl ₃	SS	$\kappa = \mu_1 b_1 + \mu_2 b_2$	[μ ₁ μ ₂ 0]	
D_{3d}^2	Cr ₅ S ₆	SS	$\kappa = \mu b_3$	[00μ]	
D_{3d}^3	MnI ₂	SS	$\kappa = \mu_1 b_1 + \mu_3 b_3$	[μ ₁ 0μ ₃]	
D_{3d}^5	Ce ₂ Fe ₁₇	SS	$\kappa = \mu(b_1 + b_2 + b_3)$	[μμμ]	
D_{2h}^9	ReMn ₂ O ₅ Re=Er, Ho, Y, Tb, Nd	SS	$\kappa = \frac{1}{2} b_1 + \mu b_3$	$\left[\frac{1}{2} 0 \mu \right]$ $m \parallel [001]$ $S_0 \perp m$	

Продолжение табл. 27

Группа	Вещество	Тип структуры	Звезда	Вектор κ в репере Браве B_i	Ориентация m, S_0
D_{2h}^{16}	CrAs, FeAs, FeP, MnP	Двойная SS	$\kappa = \mu b_3$	[00μ]	
	Cr ₂ BeO ₄	SS	$\kappa = \mu b_2$	[0μ0]	$m \parallel [100]$ $S_0 \perp m$
	Tb ₃ Co	LSW	$\kappa = \mu b_1$	[μ00]	
D_{2h}^{17}	MnSO ₄		$\begin{cases} \kappa = \mu(b_1 - b_2) \\ \kappa = 0 \end{cases}$	[μ00]	$m \parallel [001]$
D_{2h}^{25}	Mn ₃ B ₄	SS	$\kappa = \mu(b_1 - b_2 + b_3)$	[0μ0]	
D_{2h}^{28}	TbZn ₂	TSW	$\kappa = \mu(b_1 + b_2 - b_3)$	[00μ]	$S_0 \parallel [010]$
D_{4h}^{14}	β -MnO ₂ , VF ₂	SS	$\kappa = \mu b_3$	[00μ]	
D_{4h}^{17}	DyAg ₂ , DyAu ₂ , TbAu ₂	TSW	$\kappa = \mu(-b_1 + b_2 + b_3)$	[μ00]	$S_0 \parallel [001]$
	ErAu ₂ , HoAu ₂	TSW	$\kappa = \mu(-b_1 + b_2 - b_3)$	[μ00]	$S_0 \parallel [010]$
	DyC ₂	Двойная TSW	$\kappa = \mu(-b_1 + b_2 + b_3)$	[μ00]	$S_0 \parallel [001]$
	ErC ₂	Двойная TSW	$\kappa = \mu(-b_1 + b_2 + b_3)$	[μ00]	$S_0 \parallel [010]$
	HoAg ₂	LSW TSW	$\kappa = \mu(-b_1 + b_2 + b_3)$ $\kappa = \mu(-b_1 - b_2 + b_3)$	[μ00]	
	HoC ₂ , TbC ₂	Двойная SS	$\kappa = \mu(-b_1 + b_2 + b_3)$	[μ00]	
	MnAu ₂	SS	$\kappa = \mu(b_1 + b_2 - b_3)$	[00μ]	
D_{4h}^{19}	Mn ₃ O ₄	SS	$\kappa = \mu(-b_1 + b_2 + b_3)$	[μ00]	

Рис. 17. Схематическое изображение магнитной структуры MnSO_4 [176].

TSW — еще и направление поляризации поперечной спиновой волны.

Остальные модулированные структуры имеют другой тип, и для их описания необходима добавочная информация, которая и приведена в последней колонке табл. 27. Это структуры типа $\tilde{S}S$, двойные спирали и, наконец, сложный тип магнитной структуры MnSO_4 (рис. 17). Ферромагнитная спираль в табл. 26 и 27 представлена как суперпозиция простой спирали SS с некоторым волновым вектором \mathbf{k} и ферромагнитной составляющей вдоль вектора спирали \mathbf{m} , которая отвечает, естественно, волновому вектору $\mathbf{k} = 0$. Точно так же двумя волновыми векторами можно описать и сложную спираль CS в Eg , но для более точного симметрийного описания ее необходимы точные экспериментальные данные о том, по какому именно закону меняется при продвижении вдоль вектора \mathbf{k} угол раствора конуса (см. рис. 5).

Примеры симметрийного описания модулированных структур в кубических кристаллах (шпинелях) были даны в разд. 16, где было показано, что они могут быть описаны базисными функциями либо одного (но дважды встречающегося) неприводимого представления, либо двух, как в TbMn_2 , но входящих в один обменный мультиплет. Магнитная структура MnSO_4 отвечает суперпозиции двух звезд, а именно комбинации базисных функций двух одномерных неприводимых представлений τ_1 и τ_4 звезды $\mathbf{k} = \mu (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$ и представления τ_7 звезды $\mathbf{k} = 0$. Оба представления двухлучевой звезды входят в один мультиплет.

Как видно из табл. 26 и 27, обычно возникает модуляция магнитной структуры, соответствующей звезде $\mathbf{k} = 0$, т. е. при $\mu \rightarrow 0$ волновые векторы модулированных структур обращаются в нуль. Обычно $\mu \ll 1$, так что $|\mathbf{k}| \ll 1$, и реализуются именно длинно-периодические структуры. Исключение составляют кристаллы

ReMn_2O_5 , для которых $\mathbf{k} = \mathbf{k}^0 + \delta \mathbf{k}$ и волновой вектор \mathbf{k}^0 модулируемой структуры отличен от нуля: $\mathbf{k}^0 = 1/2\mathbf{b}_1$.

Из анализа табл. 26, 27 следует еще одна особенность модулированных структур: такие структуры встречаются в кристаллах с различными пространственными группами, принадлежащими к разным сингониям, но не известно ни одного случая реализации их в кристаллах без центра инверсии. Это, вероятно, связано с тем, что в кристаллах без центра инверсии сопряженные лучи \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ могут принадлежать к разным звездам, а стало быть, структуры должны были бы возникать по существенно разным представлениям.

Из проведенного рассмотрения следует общий вывод: модулированные магнитные структуры можно построить из базисных функций неприводимых представлений пространственной группы исходной парамагнитной фазы, используя при этом два сопряженных луча \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ нелифшицевской звезды волнового вектора; для построения наблюдаемой магнитной структуры достаточно брать базисные функции либо одного неприводимого представления, либо некоторого набора представлений, которые входят в один и тот же обменный мультиплет.

Мульти- \mathbf{k} -структуры. Все модулированные магнитные структуры, перечисленные в табл. 27, соответствуют двухлучевым каналам, включающим лучи \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$. Условно такие структуры можно назвать $1\mathbf{k}$ -структурами; примерами их являются SS -, SW -, LSW -структуры. Недавно при нейтронографических исследованиях были обнаружены более сложные магнитные структуры, которые были интерпретированы как мульти- \mathbf{k} -структуры. Они отвечают каналам перехода с двумя или более парами лучей \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$.

Одна из таких структур обнаружена в CeAl_2 [109] с $T_N = 3,85$ К. Это соединение принадлежит к ГЦК-фазам Лавеса с пространственной группой O_h^7 . Первые нейтронографические исследования на порошках [68] показали существование сателлита с $\mathbf{k} = \left(\frac{1}{2} + \mu, \frac{1}{2} - \mu, \frac{1}{2}\right)$ при $\mu = 0,112$. Этот волновой вектор можно представить как небольшое отклонение на $\delta \mathbf{k}$ от лифшицевской точки \mathbf{k}^0 :

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}^0 + \delta \mathbf{k}, \quad \mathbf{k}^0 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad \delta \mathbf{k} = \mu (1\bar{1}0). \quad (21.20)$$

Первоначально магнитная структура была расшифрована [68] как синусоидальная модуляция в направлении, перпендикулярном к плоскости $(1\bar{1}0)$. В этой плоскости лежат спины двух атомов Ce, принадлежащих к примитивной ячейке, с координатами 8 (a): 1 (000), 2 (1/4 1/4 1/4). Они ориентированы антипараллельно и лежат вдоль пространственной диагонали куба:

$$\mathbf{S}_{01} = [111], \quad \mathbf{S}_{02} = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]. \quad (21.21)$$

Таким образом, имеется антиферромагнитное упорядочение спинов, характеризующееся волновым вектором \mathbf{k}^0 , и дополнительная модуляция, описываемая вектором $\delta\mathbf{k}$. Такая структура может быть характеризована базисными функциями неприводимых представлений группы $G_{\mathbf{k}}$. Звезда вектора \mathbf{k} — 24-лучевая. Концы трех ее лучей

$$\begin{aligned}\mathbf{k}_1 &= \left(\frac{1}{2} + \mu, \frac{1}{2} - \mu, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{k}_2 = \left(\frac{1}{2} - \mu, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \mu \right), \\ \mathbf{k}_3 &= \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \mu, \frac{1}{2} - \mu \right),\end{aligned}\quad (21.22)$$

группирующиеся вокруг узла $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, размножаются восьмикратно. Другие тройки группируются вокруг узлов $(-1/2, 1/2, 1/2)$, $(1/2 - 1/2, 1/2)$ и т. д. Строго говоря, такую магнитную структуру следовало бы анализировать в терминах базисных функций неприводимых представлений группы волнового вектора \mathbf{k} . Однако, учитывая малость отклонения \mathbf{k} от \mathbf{k}^0 , вычислим базисные функции на атомах примитивной ячейки для волнового вектора \mathbf{k}^0 , а на остальных атомах получим спины с помощью формулы (18.1), в которую подставим истинный волновой вектор \mathbf{k} . Таким образом, трансляционные свойства будут учтены точно, а в вычисления мод на атомах примитивной ячейки будет внесена малая погрешность порядка $\exp(i\delta\mathbf{k}\mathbf{r}_i) - 1$.

Звезда \mathbf{k}^0 — четырехлучевая, а ее группа волнового вектора имеет шесть неприводимых представлений: четыре τ_1, \dots, τ_4 одномерных и два τ_5, τ_6 — двумерных. Магнитное представление налуче \mathbf{k}^0 имеет следующий состав:

$$d_m^{\mathbf{k}^0} = \tau_2 + \tau_3 + \tau_5 + \tau_6. \quad (21.23)$$

Базисные функции входящих в него неприводимых представлений выписаны в табл. 28. Из нее видно, что магнитная структура (21.21) описывается представлением τ_2 группы вектора \mathbf{k}^0 . Группа волнового вектора \mathbf{k} менее симметрична, однако одномерное представление τ_2 не может в ней расщепиться. В этой группе базисные функции, отвечающие трем разным лучам $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$, должны различаться, но на указанный выше малый фактор, которым можно преебречь.

Таким образом, предлагаемая в работе [68] магнитная структура является модулированной в направлении [110] антиферромагнитной структурой и описывается представлением τ_2 группы волнового вектора $\mathbf{k}^0 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

Вопрос о магнитной структуре CeAl_2 можно было бы считать законченным, если бы нейтронографические исследования, выполненные позднее на монокристалле, не показали более сложную картину дифракции. Около точки \mathbf{k}^0 было обнаружено не два, как можно было бы ожидать, а шесть сателлитов, отвечающих волновым

Таблица 28. Базисные функции магнитного представления для кристалла CeAl_2 при волновом векторе $\mathbf{k}^0 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ ($\varepsilon = e^{i2\pi/3}$)

τ_v	Атомы Ce	
	1	2
τ_2	111	$\bar{1} \bar{1} \bar{1}$
	111	111
τ_3	$1 \ \varepsilon^2 \ \varepsilon$	$\bar{\varepsilon} \bar{1} \bar{\varepsilon}^2$
	$\varepsilon \ 1 \ \varepsilon^2$	$\bar{1} \bar{\varepsilon}^2 \bar{\varepsilon}$
τ_5	$1 \ \varepsilon^2 \ \varepsilon$	$\varepsilon \ 1 \ \varepsilon^2$
	$\varepsilon \ 1 \ \varepsilon^2$	$1 \ \varepsilon^2 \ \varepsilon$
τ_6		

векторам $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ и \mathbf{k}_3 (см. выражения (21.22)). Дополнительные сателлиты могут указывать на 3 \mathbf{k} -структуре, если исследуемый образец однодоменный, или быть результатом рассеяния на 1 \mathbf{k} -структуре, разбитой на домены. Поскольку выбор между этими двумя возможностями сделать трудно, исследовались различные детали в картине рассеяния. Так, было обнаружено, что наряду с тремя сателлитами, отвечающими волновым векторам $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ и \mathbf{k}_3 , имеется слабый сателлит с волновым вектором $\mathbf{k}_0 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, причем температурная зависимость его интенсивности иная, чем для основных сателлитов. Если интенсивность основных сателлитов меняется вблизи T_N как $(T_N - T)^{2\beta}$, то интенсивность дополнительного сателлита меняется как $(T_N - T)^{6\beta}$. Появление этого сателлита и его особую температурную зависимость можно объяснить, если предположить, что в свободной энергии магнетика имеется четверной член, составленный из параметров магнитного порядка \mathbf{S}^k :

$$\mathbf{S}^{\mathbf{k}_1} \mathbf{S}^{\mathbf{k}_2} \mathbf{S}^{\mathbf{k}_3} \mathbf{S}^{\mathbf{k}_0}. \quad (21.24)$$

(Параметрами магнитного порядка служат некоторые симметризованные комбинации из векторов лучевых вкладов S_{0i}^L . В наших рассуждениях векторные индексы параметров порядка несущественны, поэтому будем использовать упрощенную запись и указывать только индексы лучей.) С точки зрения трансляционной симметрии такой инвариант допустим, поскольку имеет место следующая связь между волновыми векторами: $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_0$; сумма всех волновых векторов в выражении (21.24), равная $2\mathbf{k}_0$, представляет собой вектор обратной решетки. Минимизация энергии, содержащей член (21.24), приводит к связи между параметрами порядка $\mathbf{S}^{\mathbf{k}_0} \sim \mathbf{S}^{\mathbf{k}_1} \mathbf{S}^{\mathbf{k}_2} \mathbf{S}^{\mathbf{k}_3}$, что дает $\mathbf{S}^{\mathbf{k}_0} \sim (T_N - T)^{3\beta}$, если $\mathbf{S}^{\mathbf{k}^L} \sim (T_N - T)^\beta$; это и объясняет наблюдаемое различие в темпе-

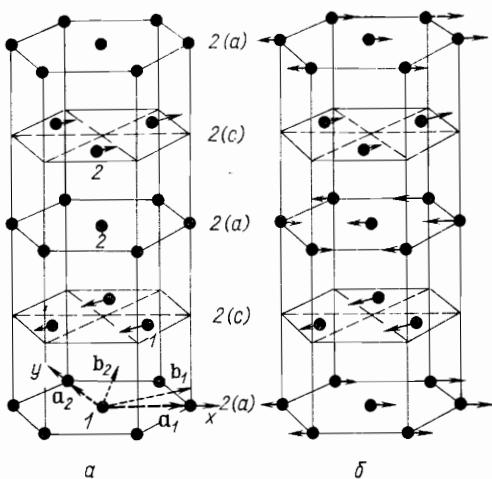


Рис. 18. Магнитная структура неодима в двух температурных интервалах:
 $a - 7,5 < T < 19 \text{ К}; \quad b - T < 7,5 \text{ К}$
[203]

ратурной зависимости основных и дополнительного сателлита. Поскольку инвариант (21.24) может быть только в случае Зк-структур, то наблюдение дополнительного сателлита может рассматриваться как веский аргумент в пользу мульти-к-структуры в CeAl₂.

Другим веществом, в котором, возможно, существует мульти-к-структура, является Nd. Магнитные структуры тяжелых редкоземельных металлов были описаны в разд. 15; эти металлы имеют ГПУ-структуру с заполнением позиции 2 (c) в группе $D_{\bar{6}h}^4$. Легкие же редкоземельные элементы, к которым относится Nd, имеют двойную ГПУ-структуру, в которой атомы занимают позиции 2 (c) и 2 (a) той же группы (рис. 18).

При нейтронографических исследованиях монокристалла Nd [161, 203] были определены магнитные структуры двух магнитоупорядоченных фаз с $T_{N1} = 19 \text{ К}$ и $T_{N2} = 7,5 \text{ К}$. При $T < T_{N1}$ наблюдались 6 магнитных сателлитов, отвечающих шестилучевой звезде $\{\kappa_5\}$:

$$\left. \begin{array}{l} \kappa_1 = \mu b_1, \quad \kappa_2 = \mu b_2, \quad \kappa_3 = \mu (b_2 - b_1), \\ \kappa_4 = -\mu b_1, \quad \kappa_5 = -\mu b_2, \quad \kappa_6 = -\mu (b_2 - b_1). \end{array} \right\} \quad (21.25)$$

Высказано предположение, что эти сателлиты возникают от трех типов магнитных доменов, в каждом из которых реализуется магнитная структура, характеризуемая парой сопряженных волновых векторов \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$. Поскольку интенсивности сателлитов одинаковы, предполагается, что ориентация доменов по трем возможным направлениям равновероятна. В каждом домене реализуется структура LSW с волновым вектором, направленным вдоль b_1 , b_2 или $b_2 - b_1$. При этом предполагалась следующая модель маг-

нитной структуры Nd. Ниже T_{N1} спины упорядочиваются только на атомах позиции 2 (c), образуя структуру LSW с волновым вектором вдоль b_1 , причем спины на атомах 1 и 2 антипараллельны. Этую структуру можно задать следующими соотношениями:

$$\mathbf{S}_{ni}^c = \mathbf{S}_{0i}^c \cos(\mu b_1 t_n), \quad \mathbf{S}_{01}^c = -\mathbf{S}_{02}^c = [100], \quad (21.26)$$

Ниже T_{N2} магнитное упорядочение на атомах 2 (c) остается прежним, а на атомах 2 (a) возникает также структура типа LSW, но с иной ориентацией спинов: они лежат в базисных плоскостях, образуя угол 30° с направлением вектора b_1 :

$$\mathbf{S}_{ni}^a = \mathbf{S}_{0i}^a \cos(\mu b_1 t_n), \quad \mathbf{S}_{01}^a = -\mathbf{S}_{02}^a = (\cos 30^\circ, -\sin 30^\circ, 0). \quad (21.27)$$

Волновой вектор также направлен вдоль b_1 , но имеет другую величину, чем на атомах позиции 2 (c). Описанная магнитная структура показана на рис. 18.

Магнитные структуры Nd для обоих температурных интервалов описываются базисными функциями неприводимых представлений группы волнового вектора $\mathbf{k} = \mu b_1$. Эта группа имеет 4 одномерных неприводимых представления τ_1, \dots, τ_4 . Магнитное представление имеет состав

$$d_m^k(2c) = 2\tau_2 + 2\tau_3 + 2\tau_4, \quad d_m^k(2a) = \tau_1 + 2\tau_2 + 2\tau_3 + \tau_4. \quad (21.28)$$

Нетрудно показать, что магнитная структура Nd для $T_{N2} < T < T_{N1}$ описывается неприводимым представлением τ_2 , а магнитное упорядочение на атомах 2 (a), возникающее при $T < T_{N2}$, — неприводимыми представлениями $\tau_1 + \tau_3$, причем оба представления τ_1 и τ_3 входят в один и тот же обменный мультиплет.

Как отметили авторы работы [161], предложенная модель не согласуется со всеми деталями нейтронограммы. В частности, модель не дает сателлитов вблизи положений $(h00)$ (и эквивалентных), поскольку спины направлены вдоль волнового вектора. Однако на нейтронограмме [161] наблюдаются слабые сателлиты, указывающие на наличие некоторой перпендикулярной к волновому вектору составляющей магнитных моментов. Кроме этого, ниже T_{N2} наблюдается расщепление сателлитов, связанных с рассеянием на атомах позиции 2 (c) (рис. 19), никак не учтенное в модели.

Недавно были проведены новые нейтронографические исследования монокристалла Nd [66], подтвердившие, в основном, более раннюю работу [161]. В дополнение были тщательно измерены слабые сателлиты, не учитываемые в описанной модели магнитной структуры [161]. Оказалось, что интенсивность одного из таких сателлитов $(h - \mu, 0, 0)$ имеет другую температурную зависимость, чем интенсивность «основных» сателлитов, пропорциональная $(T_{N1} - T)^{2\beta}$ (температура зависимость их указывает на непрерывное изменение параметров порядка вблизи T_{N1} , т. е. на фазовый

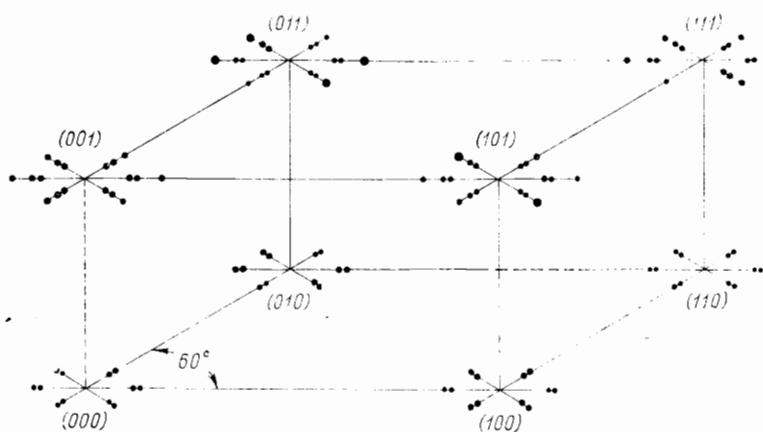


Рис. 19. Распределение интенсивности когерентного магнитного рассеяния в Nd в пространстве обратной решетки при $T < 7,5$ К [165]. В интервале $7,5 < T < 19$ К дальние сателлиты исчезают, а расщепленные сливаются; в остальном картина рассеяния не меняется

переход II рода). Интенсивность же слабого сателлита ($h = \mu, 0, 0$) меняется по закону, близкому к $(T_{N1} - T)^{4\beta}$.

Эти два новых установленных факта — фазовый переход II рода и особая температурная зависимость сателлита ($h = \mu, 0, 0$) — были использованы авторами работы [66] как подтверждение гипотезы о мульти- \mathbf{k} -структуре в Nd, отвечающей переходу по шестилучевому каналу звезды (21.25). Существенными здесь оказались соображения, вытекающие из феноменологической теории Ландау фазовых переходов II рода. Анализ разложения свободной энергии по степеням параметра порядка для Nd показал, что магнитный фазовый переход II рода возможен как в 1 \mathbf{k} -структуре, так и в 3 \mathbf{k} -структуре — в зависимости от соотношений между коэффициентами при членах четвертого порядка в энергии. Однако анализ фазового перехода с учетом взаимодействия флуктуаций в критической области с помощью метода ренорм-группы [66] показал, что существует только одна стабильная фиксированная точка, отвечающая области значений коэффициентов в энергии, где должна реализоваться 3 \mathbf{k} -структура. Поскольку экспериментально было установлено, что переход в магнитоупорядоченную фазу в Nd является переходом II рода, то эта структура с неизбежностью является 3 \mathbf{k} -структурой. Эти рассуждения являются примером того, каким образом можно получать информацию о возможном магнитном состоянии кристалла, привлекая соображения современной теории фазовых переходов II рода.

Каким образом экспериментально может быть сделан выбор между 1 \mathbf{k} - и 3 \mathbf{k} -структурами? Для решения этого вопроса была

принята во внимание особая температурная зависимость сателлита ($h = \mu, 0, 0$). Авторы работы [66] предположили, что этот сателлит имеет не магнитную, а ядерную природу и возникает в результате подстройки кристаллической структуры под магнитный порядок, характеризуемый волновыми векторами (21.25). Взаимодействие магнитных S^k и структурных U^k параметров порядка, описываемое членами типа $S^{k_1}S^{k_2}U^{k_3}$, отличными от нуля только в мульти- \mathbf{k} -структуре, приводит к очевидной связи между ними: $U^{k_3} \sim S^{k_1}S^{k_2}$, а она приводит, в свою очередь, к особой температурной зависимости интенсивности структурного сателлита $U^k \sim (T_{N1} - T)^{4\beta}$, наблюдавшейся в опытах.

Таким образом, установление ядерной природы сателлита ($h = \mu, 0, 0$) должно было бы стать подтверждением гипотезы о мульти- \mathbf{k} -структуре в Nd. Специально выполненный [165] поляризационный анализ этого пика показал, что пик имеет чисто магнитную природу. К настоящему времени нет какого-либо экспериментального подтверждения гипотезы о 3 \mathbf{k} -структуре Nd. Ясно только, что она более сложна, чем ее модель, предложенная в работе [161].

22. Рассеяние поляризованных нейтронов на магнитных структурах

Полезную информацию при расшифровке магнитной структуры кристаллов методом нейтронной дифракции позволяют получить поляризованные нейтроны. При этом может рассматриваться два вида эффектов: зависимость сечения рассеяния в брэгговских пиках от вектора поляризации падающего нейтронного пучка и изменение вектора поляризации пучка после рассеяния его на магнитоупорядоченном кристалле. Рассмотрим последовательно оба эти явления.

Сечение упругого рассеяния поляризованных нейтронов. Для рассеяния поляризованных нейтронов характерна *интерференция* ядерного и магнитного рассеяний, которая отсутствует для неполяризованных нейтронов. В связи с этим в общем выражении (17.6) для дифференциального сечения упругого рассеяния следует учитывать и ядерное, и магнитное взаимодействия нейтрона с кристаллом. Амплитуду рассеяния запишем в виде двух слагаемых:

$$V_{kk_0} = \sum_l b_l \exp(-i \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_l) - \frac{4\pi\hbar^2}{m} r_0 \gamma \frac{1}{2} \sum_l f_l(\mathbf{x}) \exp(-i \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_l) \times \\ \times \{\mathbf{S}_l, \sigma - (\mathbf{e}\sigma)\mathbf{e}\}. \quad (22.1)$$

В первом из них суммирование ведется по всем атомам кристалла, а во втором — только по магнитным. Обозначение аксиального вектора спина нейтрона \mathbf{s}_n , использованное в разд. 17, здесь заме-

нено на его точное квантовомеханическое выражение $1/2\sigma$, где σ — матрица Паули, поскольку усреднение (17.6) для поляризованных нейtronов надо выполнять особо. Удобно разбить суммирование по атомам кристалла на сумму по примитивным ячейкам и сумму по атомам внутри одной ячейки. Тогда выражение (22.1) преобразуется:

$$\begin{aligned} V_{kk_0} = & \sum_s b_s \exp(-i\kappa r_s) \sum_n \exp(-i\kappa t_n) - \frac{4\pi\hbar^2}{m} r_0 \gamma \frac{1}{2} \times \\ & \times \sum_j \exp(-i\kappa r_j) f_j(\kappa) \sum_n \exp(-i\kappa t_n) \{S_{nj}, \sigma - (e\sigma) e\}. \end{aligned} \quad (22.2)$$

Пусть магнитная структура характеризуется звездой волнового вектора $\{\kappa\}$ с лучами κ_L . Атомный спин n -й ячейки можно выразить через лучевые составляющие спина атома нулевой ячейки с помощью соотношения (18.1), используя которое, представим амплитуду (22.2) в виде

$$\begin{aligned} V_{kk_0} = & F^y(\kappa) N \sum_b \delta_{\kappa, b} - \frac{4\pi\hbar^2}{m} r_0 \gamma \frac{1}{2} \sum_L \{F^L(\kappa), \sigma - (e\sigma) e\} N \times \\ & \times \sum_b \delta_{\kappa-\kappa_L, b}. \end{aligned} \quad (22.3)$$

Здесь

$$F^y(\kappa) = \sum_s b_s \exp(-i\kappa r_s)$$

структурная амплитуда ядерного рассеяния, а $F^L(\kappa)$ — парциальная лучевая структурная амплитуда магнитного рассеяния (19.2).

Состояние поляризации падающего пучка нейtronов задается матрицей спиновой плотности

$$\rho_\sigma = \frac{1}{2} (1 + p_0 \sigma), \quad (22.4)$$

где $1/2\sigma$ — оператор спина нейтрана, а $p_0 = \text{Sp}(\rho_\sigma \sigma)$ — вектор поляризации, равный удвоенному среднему значению спина нейтрана в падающем пучке. Отдельные компоненты вектора σ суть матрицы Паули, подчиняющиеся перестановочным соотношениям

$$\sigma_\alpha \sigma_\beta - \sigma_\beta \sigma_\alpha = 2i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\sigma_\gamma; \quad \sigma_\alpha \sigma_\beta + \sigma_\beta \sigma_\alpha = 2\delta_{\alpha\beta}. \quad (22.5)$$

Как видно из соотношений (17.6), (22.3) и (22.4), вычисление сечения рассеяния поляризованных нейtronов в магнетике приводит к необходимости вычислять шпуры от операторов

$$L = (\mathbf{F}, \sigma - (e\sigma) e) \quad (22.6)$$

в произведении с другими такими же операторами и с матрицами Паули.

Пользуясь формулами (22.5) и (22.8) из [24] и общим выражением для сечения упругого рассеяния

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \text{Sp}(\rho_\sigma V_{kk_0}^* V_{kk_0}), \quad (22.7)$$

находим теперь явное его выражение:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{d\sigma_\kappa}{d\Omega} = & N \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} |F^y(\kappa)|^2 \sum_b \delta_{\kappa, b} - N \frac{m}{2\pi\hbar^2} r_0 \gamma \times \\ & \times \sum_L \{F^{y*}(\kappa) (\mathbf{M}_\kappa^L p_0) + F^y(\kappa) (\mathbf{M}_\kappa^{L*} p_0)\} \delta_{\kappa_L, 0} \sum_b \delta_{\kappa, b} + \\ & + N(r_0 \gamma)^2 \sum_L \{(\mathbf{M}_\kappa^{L*} \mathbf{M}_\kappa^L) + i[\mathbf{M}_\kappa^{L*} \times \mathbf{M}_\kappa^L]\} p_0 \} \sum_b \delta_{\kappa-\kappa_L, b}, \end{aligned} \quad (22.8)$$

в котором

$$\mathbf{M}_\kappa^L = \mathbf{F}^L(\kappa) - (e \mathbf{F}^L(\kappa)) e. \quad (22.9)$$

Первый и последний члены в этом выражении дают сечение ядерного и магнитного рассеяний, соответственно; второй член описывает их интерференцию. При $p_0 = 0$ выражение (22.8) переходит в ранее полученное выражение (19.3) для неполяризованных нейtronов.

Замечательно, что интерференция ядерного и магнитного рассеяния возникает только на магнитной структуре, описывающейся звездой волнового вектора $\kappa = 0$, поскольку только в этом случае брэгговские пики ядерного и магнитного рассеяний накладываются. В этом случае сечение рассеяния, отвечающее брэгговскому пику $\kappa = b$, дается формулой

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\kappa=b}}{d\Omega} = & N \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} |F^y(\kappa)|^2 - N \frac{m}{2\pi\hbar^2} r_0 \gamma \{F^{y*}(\kappa) (\mathbf{M}_\kappa p_0) + \\ & + F^y(\kappa) (\mathbf{M}_\kappa^* p_0)\} + N(r_0 \gamma)^2 \{(\mathbf{M}_\kappa^* \mathbf{M}_\kappa) + i[\mathbf{M}_\kappa^* \times \mathbf{M}_\kappa]\} p_0 \}, \end{aligned} \quad (22.10)$$

где \mathbf{M}_κ — сокращенное обозначение вектора \mathbf{M}_κ^L для луча $\kappa_L = 0$. Для любой другой звезды сечение в магнитном брэгговском пике, отвечающем лучу κ_L , равно

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\kappa=\kappa_L+b}}{d\Omega} = N(r_0 \gamma)^2 \{(\mathbf{M}_\kappa^{L*} \mathbf{M}_\kappa^L) + i[\mathbf{M}_\kappa^{L*} \times \mathbf{M}_\kappa^L]\} p_0. \quad (22.11)$$

Как и для неполяризованных нейtronов, сечение магнитного рассеяния определяется целиком комплексным вектором \mathbf{M}_κ^L . Его комплексность обусловлена либо комплексностью векторов S_{0j}^L , определяющих лучевые вклады в выражение для спина, либо фазовыми факторами в структурной магнитной амплитуде (20.2), когда имеется несколько магнитных атомов в примитивной ячейке.

Рассмотрим несколько частных случаев.

Для ферромагнетика с одним магнитным атомом на примитивную ячейку вектор $\mathbf{M}_\mathbf{x} = \mathbf{S} - (\mathbf{e}\mathbf{S})\mathbf{e}$ (где \mathbf{S} — спин любого атома) является вещественным, и формула (22.10) сводится к хорошо известному выражению:

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\mathbf{x}=\mathbf{b}}}{d\Omega} = N \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} |F^\text{a}(\mathbf{x})|^2 - N \frac{m}{2\pi\hbar^2} r_0 \gamma 2\text{Re} F^\text{a}(\mathbf{x}) (\mathbf{M}_\mathbf{x} \mathbf{p}_0) + N (r_0 \gamma)^2 \mathbf{M}_\mathbf{x}^2, \quad (22.12)$$

в котором учтена интерференция магнитного и ядерного рассеяний. Однако антиферромагнитная структура, у которой магнитная и химическая ячейки совпадают, также приводит к интерференции обоих рассеяний, если только вектор $\mathbf{M}_\mathbf{x}$ отличен от нуля. Такой кристалл, очевидно, должен содержать более одного атома на ячейку. Ниже будет показано, что если по каким-то причинам вектор $\mathbf{M}_\mathbf{x}$ оказывается либо вещественным, либо мнимым, то дифракционные свойства такой магнитной структуры могут быть очень необычными.

В качестве второго примера рассмотрим винтовую структуру с одним магнитным атомом на ячейку. Ориентация атомных спинов в ней задается выражением

$$\mathbf{S}_n = \mathbf{S}_0 \exp(i \mathbf{k}_0 \mathbf{t}_n) + \mathbf{S}_0^* \exp(-i \mathbf{k}_0 \mathbf{t}_n), \quad (22.13)$$

которое является частным случаем более общего выражения (18.1) для двух лучей \mathbf{k}_0 и $-\mathbf{k}_0$ звезды волнового вектора (звезда может при этом иметь и другие лучи). \mathbf{S}_0 — комплексный вектор вида

$$\mathbf{S}_0 = \frac{1}{2} S (\mathbf{m}_1 + i \mathbf{m}_2), \quad (22.14)$$

где \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 — два единичных взаимно перпендикулярных аксиальных вектора, а S — величина атомного спина. Выражение (22.13) вместе с (22.14) определяет структуру простой спирали SS с атомными спинами, лежащими в плоскости векторов \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 , и с волновым вектором \mathbf{k}_0 .

Рассеяние нейтронов на такой структуре определяется двумя векторами: $\mathbf{M}_\mathbf{x}^{\mathbf{k}_0} = \{\mathbf{S}_0 - (\mathbf{e}\mathbf{S}_0)\mathbf{e}\} f(\mathbf{x})$ и $\mathbf{M}_{-\mathbf{x}}^{\mathbf{k}_0} = \mathbf{M}_\mathbf{x}^{\mathbf{k}_0*}$. Подставив их в общее выражение (22.8), получим сечение рассеяния на структуре SS :

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{d\sigma_\mathbf{x}}{d\Omega} &= N \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} |F^\text{a}(\mathbf{x})|^2 \sum_b \delta_{\mathbf{x}, b} + N (r_0 \gamma)^2 S^2 f^2(\mathbf{x}) \frac{1}{4} \times \\ &\times \sum_b \{ [1 + (\mathbf{e} \mathbf{m})^2 + 2(\mathbf{e} \mathbf{m})(\mathbf{e} \mathbf{p}_0)] \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{b}+\mathbf{k}_0} + \\ &+ [1 + (\mathbf{e} \mathbf{m})^2 - 2(\mathbf{e} \mathbf{m})(\mathbf{e} \mathbf{p}_0)] \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{b}-\mathbf{k}_0} \}. \end{aligned} \quad (22.15)$$

Вошедший сюда вектор спиралы

$$\mathbf{m} = [\mathbf{m}_1 \times \mathbf{m}_2] \quad (22.16)$$

перпендикулярен к плоскости, в которой лежат спины. Выражение (22.15) показывает, что интенсивность обоих магнитных сателлитов зависит от поляризации падающего пучка, причем если один из пиков увеличивается при изменении поляризации, то другой уменьшается на ту же величину. В частности, для полностью поляризованных нейтронов, когда \mathbf{e} близко к \mathbf{m} , один из пиков практически исчезает, тогда как другой достигает наибольшей интенсивности [23, 178].

Заметим, что зависимость сечения рассеяния на винтовой структуре от поляризации связана с наличием псевдовектора \mathbf{m} , характеризующего эту магнитную структуру.

Изменение поляризации при рассеянии. Согласно общим положениям квантовой механики, вектор поляризации \mathbf{p} нейтронного пучка, испытавшего рассеяние с амплитудой $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0}$, определяется формулой

$$\mathbf{p} = \frac{\text{Sp} \{ \rho_\sigma V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0}^* \sigma V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0} \}}{\text{Sp} \{ \rho_\sigma V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0}^* V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0} \}}. \quad (22.17)$$

Знаменатель этого выражения представляет собой вычисленное выше сечение рассеяния. При вычислении числителя достаточно использовать соотношения (22.8) в работе [24].

Нетрудно теперь показать, что

$$\begin{aligned} \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \text{Sp} \{ \rho_\sigma V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0}^* \sigma V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0} \} &= N^2 \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} |F^\text{a}(\mathbf{x})|^2 \mathbf{p}_0 \sum_b \delta_{\mathbf{x}, b} - \\ &- N^2 \frac{m}{2\pi\hbar^2} r_0 \gamma \sum_L \{ F_{\mathbf{x}}^*(\mathbf{x}) (\mathbf{M}_\mathbf{x}^L + i[\mathbf{M}_\mathbf{x}^L \times \mathbf{p}_0]) + F^\text{a}(\mathbf{x}) (\mathbf{M}_\mathbf{x}^{L*} - \\ &- i[\mathbf{M}_\mathbf{x}^{L*} \times \mathbf{p}_0]) \} \delta_{\mathbf{k}_L, 0} \sum_b \delta_{\mathbf{x}, b} + N^2 (r_0 \gamma)^2 \sum_L \{ -i[\mathbf{M}_\mathbf{x}^{L*} \times \mathbf{M}_\mathbf{x}^L] + \\ &+ \mathbf{M}_\mathbf{x}^{L*} (\mathbf{M}_\mathbf{x}^L \mathbf{p}_0) + \mathbf{M}_\mathbf{x}^L (\mathbf{M}_\mathbf{x}^{L*} \mathbf{p}_0) - (\mathbf{M}_\mathbf{x}^{L*} \mathbf{M}_\mathbf{x}^L) \mathbf{p}_0 \} \sum_b \delta_{\mathbf{x}-\mathbf{k}_L, b}. \end{aligned} \quad (22.18)$$

Выражения (22.8), (22.17) и (22.18) определяют вектор поляризации \mathbf{p} рассеянного пучка. Видно, что он определяется тем же вектором $\mathbf{M}_\mathbf{x}^L$, что и сечение рассеяния поляризованных нейтронов. Это открывает принципиальную возможность *привлекать измерение вектора поляризации* при рассеянии для эффективного определения магнитной структуры кристаллов.

Рассмотрим сначала частные случаи. Если магнитная структура имеет волновой вектор $\mathbf{k}_L = 0$, то вектор поляризации \mathbf{p} рассеянного пучка должен определяться формулой (при $\mathbf{x} = \mathbf{b}$)

$$\begin{aligned}
 p = & \left\{ \sigma_x^y p_0 - \sqrt{\sigma_x^y \sigma_x^m} \times \right. \\
 & \times \frac{F^{y*}(\boldsymbol{x})(M_x + i[M_x \times p_0]) + F^y(\boldsymbol{x})(M_x^* - i[M_x^* \times p_0])}{|F^y(\boldsymbol{x})||M_x|} + \\
 & + \sigma_x^m \left(\frac{-i[M_x^* \times M_x] + M_x^*(M_x p_0) + M_x(M_x^* p_0)}{|M_x|^2} - p_0 \right) \times \\
 & \times \left\{ \sigma_x^y - \sqrt{\sigma_x^y \sigma_x^m} \frac{F^{y*}(\boldsymbol{x})(M_x p_0) + F^y(\boldsymbol{x})(M_x^* p_0)}{|F^y(\boldsymbol{x})||M_x|} + \right. \\
 & \left. + \sigma_x^m \left(1 + i \frac{[M_x^* \times M_x]}{|M_x|^2} p_0 \right) \right\}^{-1}. \quad (22.19)
 \end{aligned}$$

Здесь σ_x^y и σ_x^m — сечения ядерного и магнитного рассеяния нейтронов, соответствующие брэгговскому пику:

$$\sigma_x^y = \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} |F^y(\boldsymbol{x})|^2, \quad \sigma_x^m = (r_0 \gamma)^2 |M_x|^2. \quad (22.20)$$

Видно, что при рассеянии неполяризованного пучка на такой магнитной структуре возникает спонтанная поляризация нейтронов в брэгговском пике с вектором поляризации

$$p = -\frac{\sqrt{\sigma_x^y \sigma_x^m}}{\sigma_x^y + \sigma_x^m} \frac{F^{y*}(\boldsymbol{x}) M_x + F^y(\boldsymbol{x}) M_x^*}{|F^y(\boldsymbol{x})||M_x|}. \quad (22.21)$$

В случае ферромагнитного кристалла с одним атомом на ячейку это выражение переходит в хорошо известную формулу Халлера — Джонсона [113]:

$$p = -\frac{2\sqrt{\sigma_x^y \sigma_x^m}}{\sigma_x^y + \sigma_x^m} \frac{M_x}{|M_x|}. \quad (22.22)$$

(В случае, если сечение ядерного и магнитного рассеяний совпадают, эта формула дает 100%-ную поляризацию рассеянного пучка в направлении вектора M_x). Из общей формулы (22.21) следует неожиданная возможность поляризации пучка при рассеянии на антиферромагнитной структуре, для которой магнитная ячейка совпадает с химической. Это вполне естественный результат, поскольку брэгговское рассеяние нейтронов на таком кристалле можно рассматривать как отражение от параллельных ферромагнитных кристаллографических плоскостей, отстоящих друг от друга на рас-

стояние, меньшее кратчайшего расстояния между одинаковыми кристаллографическими плоскостями этого типа. По этой причине в структурной магнитной амплитуде $F(\boldsymbol{x})$ возникает фазовый фактор, приводящий к отличному от нуля значению комплексного вектора M_x . Примером кристаллов, где могли бы наблюдаваться эти эффекты, являются коллинеарные двухподрешеточные антиферромагнетики с $\mathbf{k} = 0$ (CrCl_2 , FeF_2 , GdFeO_3 и т. п.), а также слабые ферромагнетики, магнитная структура которых представляет собой слабоискаженную за счет необменных взаимодействий антиферромагнитную структуру с непременным совпадением магнитной и химической ячеек. На таком кристалле должна возникать спонтанная поляризация нейтронов, обусловленная главным образом «антиферромагнитным вектором» L магнитной структуры, тогда как вклад в поляризацию от «ферромагнитного вектора» M в этом случае должен быть очень мал.

Рассмотрим теперь магнитную структуру с $\mathbf{k} \neq 0$. Вектор поляризации в направлении рассеяния, соответствующем брэгговскому пику с $\boldsymbol{x} = \mathbf{k}_L + \mathbf{b}$, как следует из общего выражения (22.18), равен

$$p = \frac{-i[M_x^{L*} \times M_x^L] + M_x^{L*}(M_x^L p_0) + M_x^L(M_x^{L*} p_0) - (M_x^{L*} M_x^L) p_0}{(M_x^{L*} M_x^L) + i[M_x^{L*} \times M_x^L] p_0}. \quad (22.23)$$

Отсюда видно, что изменение вектора поляризации p_0 при рассеянии сводится к некоторому повороту этого вектора и появлению дополнительной поляризации. Для первоначально неполяризованного пучка возникает спонтанная поляризация при комплексных значениях вектора M_x^L :

$$p_{sp} = \frac{-i[M_x^{L*} \times M_x^L]}{(M_x^{L*} M_x^L)}. \quad (22.24)$$

В частности, для рассмотренной выше магнитной структуры типа SS спонтанная поляризация, возникающая в направлении сателлитов с $\boldsymbol{x} = \mathbf{b} \pm \mathbf{k}_0$, соответственно, равна [24]

$$p_{sp} = \mp \frac{2(e_m)}{1 + (e_m)^2} e. \quad (22.25)$$

Если спины лежат в отражающей плоскости, то $e = m$, и формула (22.25) описывает 100%-ную поляризацию нейтронов в направлении, перпендикулярном к этой плоскости.

Как показывает формула (22.24), в общем случае в любом брэгговском магнитном пике возникает спонтанная поляризация нейтронного пучка, которая несет информацию о самой магнитной струк-

туре и может быть использована для расшифровки магнитной структуры кристалла.

Использование поляризационных эффектов для расшифровки магнитных структур. Мы видели, что сечение рассеяния поляризованных нейтронов и вектор поляризации рассеянного пучка определяются для каждого брэгговского пика $\mathbf{x} = \mathbf{b} + \mathbf{k}_L$ комплексным вектором $\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^L$. Разложим $\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^L$ на действительную и минимую части: $\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^L = \mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L + i\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L$. Тогда комбинации векторов $\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^L$ и $\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^{L*}$, которые входят в выражение для сечения и поляризации, можно представить в виде

$$\begin{aligned} (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^{L*} \mathbf{M}_{\mathbf{x}}^L) &= (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L)^2 + (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L)^2, \\ [\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^{L*} \times \mathbf{M}_{\mathbf{x}}^L] &= 2i [\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L \times \mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L]. \end{aligned} \quad (22.26)$$

Полезно теперь в этих терминах переписать выражения (22.11) и (22.23), отвечающие чисто магнитному брэгговскому пику с $\mathbf{x} = \mathbf{b} + \mathbf{k}_L$ ($\mathbf{k}_L \neq 0$):

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\mathbf{x}}}{d\Omega} &= N(r_0\gamma)^2 [(\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L)^2 + (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L)^2 - 2[\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L \times \mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L] \mathbf{p}_0], \quad (22.27) \\ \mathbf{p} = & \\ &= \frac{2[\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L \times \mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L] + 2\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L \mathbf{p}_0) + 2\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L \mathbf{p}_0) - [(\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L)^2 + (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L)^2] \mathbf{p}_0}{(\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L)^2 + (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L)^2 - 2[\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L \times \mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L] \mathbf{p}_0}. \end{aligned} \quad (22.28)$$

Отсюда получаем выражения для сечения неполяризованных нейтронов $d\sigma_{\mathbf{x}}^0/d\Omega$ и вектора спонтанной поляризации рассеянного пучка:

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\mathbf{x}}^0}{d\Omega} = N(r_0\gamma)^2 [(\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L)^2 + (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L)^2], \quad (22.29)$$

$$\mathbf{p}_{sp} = 2 \frac{[\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L \times \mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L]}{(\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L)^2 + (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L)^2}. \quad (22.30)$$

Через них можно выразить сечение и поляризацию для поляризованных нейтронов:

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\mathbf{x}}}{d\Omega} = \frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\mathbf{x}}^0}{d\Omega} (1 - \mathbf{p}_{sp} \mathbf{p}_0), \quad (22.31)$$

$$\mathbf{p}_{sp} = \frac{2\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L \mathbf{p}_0) + 2\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L \mathbf{p}_0)}{(\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L)^2 + (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L)^2} - \mathbf{p}_0 \quad (22.32)$$

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{p}_{sp} + \frac{2\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L \mathbf{p}_0) + 2\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L \mathbf{p}_0)}{(\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L)^2 + (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L)^2} - \mathbf{p}_0}{1 - \mathbf{p}_{sp} \mathbf{p}_0}.$$

Обсудим теперь, какую информацию можно получить о магнитной структуре, если измерять сечение рассеяния поляризованного пучка и вектор поляризации для нейтронов, рассеянных в направлении магнитного брэгговского пика. По причине аддитивности лучевых вкладов в выражениях (22.8) или (22.29) для сечения рассеяния нейтронов проблема расшифровки всей магнитной структуры сводится к нахождению векторов \mathbf{S}_{0j}^L , связанных с отдельным лучом, т. е. со всей системой магнитных рефлексов, определяемой одним рефлексом-родоначальником. Можно предложить несколько аспектов использования эффектов поляризации для нахождения векторов \mathbf{S}_{0j}^L [129].

1. Измерение сечения рассеяния неполяризованного пучка нейтронов только для одного брэгговского пика не может дать определенные сведения о магнитной структуре кристалла даже в простейшем случае, когда имеется лишь один магнитный атом в примитивной ячейке. Рассмотрим для примера ферромагнитную структуру, для которой интенсивность брэгговского пика определяется, согласно формуле (17.20), фактором $\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^2 \sim [1 - (\mathbf{em})^2]$. Это выражение инвариантно относительно вращения вектора \mathbf{m} вокруг некоторого вектора \mathbf{e} , а поэтому измерение интенсивности магнитного рассеяния для некоторого фиксированного вектора рассеяния \mathbf{e}_1 позволяет найти лишь проекцию вектора спонтанного магнитного момента \mathbf{m} на вектор рассеяния \mathbf{e}_1 . Измерение второго брэгговского пика, отвечающего вектору рассеяния \mathbf{e}_2 , тоже еще не дает однозначного определения вектора \mathbf{m} (рис. 20). И только измерение трех пиков полностью определяет ориентацию вектора \mathbf{m} по отношению к осям кристалла.

Для сложной магнитной структуры информация, заложенная в одном брэгговском пике, является еще более неопределенной. Поэтому при использовании неполяризованных пучков необходим некоторый набор магнитных рефлексов, относящихся к одному лучу звезды. Минимальное число рефлексов определяется числом коэффициентов смешивания базисных функций неприводимого представления, ответственного за магнитную структуру, т. е. размерностью этого представления. Эта высокая степень неопределенности возникает из-за того, что выражение (22.29) для сечения неполяризованных нейтронов зависит лишь от модулей векторов $\mathbf{M}_{\mathbf{x}}'^L$ и $\mathbf{M}_{\mathbf{x}}''^L$. В то же время сечение (22.27) рассеяния поляризованных нейтронов содержит дополнительное слагаемое, зависящее от вектора поляризации \mathbf{p}_0 , который можно варьировать в эксперименте, и в пределах одного и того же брэгговского рефлекса можно иметь несколько различных значений интенсивности в зависимости от ориентации вектора \mathbf{p}_0 . Если провести измерение интенсивности для трех взаимно перпендикулярных положений вектора поляризации \mathbf{p}_0 , а затем для деполяризованного пучка, то указанных четырех измерений,

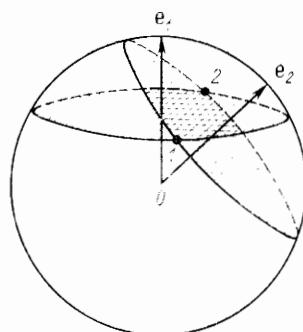


Рис. 20. Возможность определения вектора m из величины (ϵm), заданной для различных направлений вектора e .

Для окончательного выбора между двумя векторами m , отвечающими точкам 1 и 2, необходимо задание m еще для одного вектора e .

как правило, достаточно, чтобы определить лучевой вклад в магнитную структуру, поскольку размерности неприводимых представлений пространственных групп (точнее, групп G_k) редко бывают больше трех. Таким образом, использование поляризованных нейтронов и симметрийного анализа позволяет определять лучевой вклад в магнитную структуру часто только по одному магнитному рефлексу.

2. Другой аспект связан с измерением спонтанной поляризации рассеянного нейтронного пучка первоначально неполяризованных нейтронов. Ее измерение, согласно выражению (22.30), дает три уравнения для определения коэффициентов смешивания, так что в сочетании с измерением интенсивности брэгговского пика получаем снова четыре уравнения, вполне определяющих лучевой вклад в магнитную структуру. Из сравнения выражений (22.27) и (22.30) легко видеть, что информация о магнитной структуре, содержащаяся в сечении поляризованных нейтронов векторе спонтанной поляризации, эквивалентна. Действительно, измеряя сечение поляризованных нейтронов при трех взаимно перпендикулярных положениях вектора поляризации p_0 , можно, согласно выражению (22.27), восстановить вектор $[M_x'{}^L \times M_x''{}^L]$, который и определяет по формуле (22.30) вектор спонтанной поляризации p_{sp} .

Еще одна возможность применения поляризованных нейтронов для расшифровки магнитных структур основывается на измерении поляризации рассеянного пучка поляризованных нейтронов (см. [129]).

Таким образом, лучевой вклад в любую магнитную структуру может быть, в принципе, найден по одному магнитному рефлексу, если использовать рассмотренные эффекты рассеяния поляризованных нейтронов. Для полного определения магнитной структуры необходимо исследовать по одному магнитному рефлексу для каждой системы, порождаемой одним рефлексом-родоначальником. В общем случае число необходимых рефлексов, очевидно, равно числу

лучей звезды I_k . Если для некоторых лучей на нейтронограмме не обнаруживается соответствующих им рефлексов (это означает, что в канале перехода участвуют не все лучи), то минимальное число необходимых рефлексов оказывается меньше I_k . В случае однолучевого перехода магнитная структура может быть полностью восстановлена по одному рефлексу.

Из приведенных рассуждений следует, что использование поляризованных нейтронов для исследования магнитной структуры особенно целесообразно в тех случаях, когда имеется лишь небольшое число магнитных рефлексов (из-за быстрого углового спадания магнитного форм-фактора или из-за добавочных погасаний). Другая ситуация — если при использовании неполяризованного пучка получается несколько вариантов магнитной структуры, между которыми трудно сделать выбор. Тогда измерение сечения рассеяния поляризованного пучка для какого-нибудь брэгговского пика или измерение спонтанной поляризации рассеянного пучка может устранить подобную неоднозначность. При этом заранее легко вычислить поляризационные эффекты для каждой из возможных магнитных структур.

При анализе возможностей применения поляризованных нейтронов атомные магнитные форм-факторы предполагались известными. Если они недостаточно известны, то определение их одновременно с магнитной структурой может быть гораздо более эффективным с помощью поляризованных нейтронов, так как позволяет включать в подгоночную процедуру большее число измеренных величин.

23. Роль доменной структуры при нейтронографическом исследовании магнетиков

На примере исследования магнитной структуры CeAl_2 и Nd (см. разд. 21) были продемонстрированы трудности, возникающие при интерпретации нейтронограмм от монокристалла, если он разбит на домены. Они состоят в том, что по рассеянию на многодоменном образце трудно установить канал перехода, так как дифракционная картина рассеяния на однодоменном образце с многолучевой магнитной структурой совпадает в главных чертах с картиной рассеяния на многодоменном образце с однолучевой структурой. Должны, однако, существовать тонкие различия в картинах рассеяния, возникающих в этих двух случаях, по которым можно было бы различить магнитные структуры с однолучевым и многолучевым каналами.

Симметрийное описание доменов. Известно (см., например, [53a]), что если в кристалле с пространственной группой G происходит фазовый переход в менее симметричную фазу с группой

G_D (G_D — подгруппа группы G), то возможно появление доменов. Происходит это благодаря наличию нескольких кристаллографически эквивалентных вариантов выборки элементов из группы G , причем во всех этих вариантах набор сохраняющихся элементов образует собой одну и ту же группу G_D , но с различной ориентацией ее осей симметрии. Число различных доменов n равно индексу подгруппы G_D в группе G и определяется равенством

$$n = \frac{n(G)}{n(G_D)} = \frac{n(G^0)}{n(G_D^0)} \frac{n(\mathcal{T})}{n(\mathcal{T}_D)} \equiv n_0 t, \quad (23.1)$$

где G^0 и G_D^0 — соответствующие точечные, а \mathcal{T} и \mathcal{T}_D — трансляционные группы фаз. Числа n_0 и t показывают, во сколько раз прореживаются поворотные элементы и целые трансляции, соответственно.

Рассмотрим сначала второй сомножитель в соотношении (23.1). Исчезновение, например, целой трансляции $\{1 | t_1\}$ означает, что в группе G_D не могут сохраняться одновременно элемент $\{h | \tau_h\}$ нулевого блока и элемент $\{h | \tau_h + t_1\}$ первого блока группы G . В новой фазе может сохраняться либо $\{h | \tau_h\}$, либо $\{h | \tau_h + t_1\}$. Это служит причиной возникновения так называемых *трансляционных доменов*, различающихся симметрией не по поворотным элементам, а лишь по набору сопровождающих трансляций, т. е. по фазе:

1-й домен: $| \{h | \tau_h\}, \{h | \tau_h + 2t_1\}, \{h | \tau_h + 4t_1\}, \dots$

2-й домен: $\{h | \tau_h + t_1\}, \{h | \tau_h + 3t_1\}, \{h | \tau_h + 5t_1\}, \dots$

Такие домены называют еще *антифазными*. Известно, что наличие антифазных доменов никак не влияет на дифракционную картину, если не принимать во внимание некогерентный вклад от антифазных границ, занимающих пренебрежимо малый объем. Поэтому этот тип доменов мы не будем рассматривать.

Рассмотрим первый сомножитель в выражении (23.1). Если новая фаза возникает при переходе по одному лучу многолучевой звезды $\{\mathbf{k}\}$, то из-за различного выбора единственного луча и кристаллографической эквивалентности всех $l_{\mathbf{k}}$ лучей возможно появление $l_{\mathbf{k}}$ различных доменов, различающихся ориентацией волнового вектора новой структуры. Назовем такие домены *лучевыми*. (Конечно, лучевые домены появятся и в том случае, если в переходе участвуют, скажем, пара лучей многолучевой ($l_{\mathbf{k}} > 2$) звезды, но ниже в теоретических рассмотрениях и в приводимых примерах ограничимся случаем перехода в многодоменное состояние именно по одному лучу). Удобно нумеровать такие домены номером луча L . Ясно, что такие домены различаются лишь ориентацией, так что поворотными элементами симметрии, связывающими лучевые домены, являются

поворотные части h_L разложения (2.28) точечной группы G^0 по точечной группе $G_{\mathbf{k}}^0$. Число лучевых доменов равно, следовательно,

$$l_{\mathbf{k}} = \frac{n(G^0)}{n(G_{\mathbf{k}}^0)}. \quad (23.2)$$

Группа $G_{\mathbf{k}}$ может, в частности, совпадать с G_D . Тогда $l_{\mathbf{k}} = n_0$ и общее число различающихся ориентацией доменов равно $l_{\mathbf{k}}$, т. е. существуют только лучевые домены.

Если же группа $G_{\mathbf{k}}$ не совпадает с G_D , то она может быть только ее надгруппой: $G_D \subset G_{\mathbf{k}}$. В самом деле, число доменов n_0 не может быть меньше $l_{\mathbf{k}}$. Из неравенства $n_0 \geq l_{\mathbf{k}}$ следует, что $n(G_D) \leq n(G_{\mathbf{k}})$. Если $G_{\mathbf{k}}$ — надгруппа G_D , то внутри одного лучевого домена с фиксированным лучом $\mathbf{k}L$ может возникать, в свою очередь, дополнительная доменная структура, в которой различаются ориентации элементов группы G_D относительно всей группы $G_{\mathbf{k}}$. Такие домены будем называть *поворотными*. Их число определяется соотношением, аналогичным (23.1) и (23.2):

$$m = n(G_{\mathbf{k}}^0)/n(G_D^0). \quad (23.3)$$

Полное число доменов, различающихся ориентировкой, равно $n_0 = l_{\mathbf{k}} m$.

Пусть в одном из таких *ориентационных* доменов имеется атом с номером l и со спином S_l^1 . Если бы этот атом был в ориентационном домене с номером d , его спин был бы S_l^d . Очевидно, направления этих спинов связаны между собой поворотным преобразованием h_d , не зависящим от номера l :

$$S_l^d = h_d S_l^1. \quad (23.4)$$

Из сказанного следует, что поворотные элементы h_d связаны с элементами-представителями разложений группы G^0 по подгруппе $G_{\mathbf{k}}^0$ и группы $G_{\mathbf{k}}$ по подгруппе G_D^0 :

$$G^0 = \sum_d h_d G_D^0, \quad (23.5)$$

$$G^0 = \sum_L h_L G_{\mathbf{k}}^0, \quad G_{\mathbf{k}}^0 = \sum_{\eta} h_{\eta} G_D^0. \quad (23.6)$$

Отсюда вытекает связь элементов-представителей: $h_d = h_L h_{\eta}$.

Дифракционная картина от многодоменного образца. Вычислим магнитную структурную амплитуду (17.9), разбив сумму по всем атомам кристалла на сумму по ориентационным доменам и внутри домена:

$$F'(\mathbf{x}) = \sum_l \exp(-i \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_l) f_l(\mathbf{x}) S_l = \sum_d \sum_{ni} \exp(-i \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_{ni}) f_i(\mathbf{x}) S_{ni}^d. \quad (23.7)$$

Поскольку домены имеют макроскопические размеры, на каждом из них возникает когерентное рассеяние, следовательно, можно

перейти в формуле (23.7) к пределу, устремив число ячеек N_d , попавших в каждый ориентационный домен, к бесконечности. Ко-герентный характер рассеяния позволяет перейти к усредненной амплитуде $\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle$, нормированной на одну ячейку:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{ni} \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{x}) \sum_d p_d h_d \mathbf{S}_{ni}^1, \quad (23.8)$$

где p_d — относительная доля доменов сорта d (использовано также соотношение (23.4)). Теперь учтем, что в каждом домене реализуется однолучевая магнитная структура, так что

$$\mathbf{S}_{ni}^1 = \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{t}_n) \mathbf{S}_{0i}^1. \quad (23.9)$$

Подействуем на обе части этого равенства поворотным элементом $h_d = h_L h_\eta$. Учтем, что h_η принадлежит к группе $G_{\mathbf{k}_1}^0$ и что $h_L \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_L$:

$$h_d \mathbf{S}_{ni}^1 = \exp(i\mathbf{k}_L \mathbf{t}_n) h_L h_\eta \mathbf{S}_{0i}^1. \quad (23.10)$$

Подставим это соотношение в (23.8) и представим p_d в виде $p_L p_\eta$. Заменяя сумму по d в выражении (23.8) суммой по L и η , получаем окончательное выражение для усредненной амплитуды:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle = \sum_L p_L \sum_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{x}) h_L \left(\sum_\eta p_\eta h_\eta \mathbf{S}_{0i}^1 \right) \sum_b \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}. \quad (23.11)$$

Нашей главной целью здесь является сравнение дифракционной картины от однолучевой (и, следовательно, многодоменной по L) и полнолучевой (однодоменной по L) магнитных структур в одном и том же кристалле. При этом отвлечемся от факта наличия поворотных (по η) доменов и будем считать для простоты, что их нет, т. е. что $n_\eta = l_\eta$. Тогда формула (23.11) преобразуется

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle = \sum_L p_L \sum_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{x}) h_L \mathbf{S}_{0i}^1 \sum_b \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}. \quad (23.12)$$

Сравнение с полнолучевой структурой. В полнолучевом варианте все лучевые вклады \mathbf{S}_{0i}^L отличны от нуля. Тогда магнитная структурная амплитуда $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ имеет вид

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \sum_L \sum_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{x}) \mathbf{S}_{0i}^L \sum_b \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}. \quad (23.13)$$

Для сравнения формул (23.12) и (23.13) используем выражение (20.3) лучевых вкладов через базисные функции, а также выражения (10.17) для базисной функции на произвольном луче. Тогда

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle &= \sum_L \sum_\lambda p_L C_\lambda^{v1} \sum_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{x}) h_L \mathbf{S} \left(\frac{\mathbf{k}_1 \mathbf{v}}{\lambda} \middle| i \right) \times \\ &\quad \times \sum_b \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}, \end{aligned} \quad (23.14)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \sum_L \sum_\lambda C_\lambda^{vL} \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{g}_L \mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{x}) h_L \mathbf{S} \left(\frac{\mathbf{k}_1 \mathbf{v}}{\lambda} \middle| i \right) \sum_b \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}. \quad (23.15)$$

Из сравнения соотношений (23.14) и (23.15) видно, что при рассеянии на многодоменном образце возникают брэгговские рефлексы, отвечающие всем лучам звезды $\{\mathbf{k}_L\}$, как если бы структура характеризовалась полнолучевым каналом. Однако имеются в общем случае два различия в интенсивностях рефлексов в этих двух ситуациях: во-первых, различаются фазовые факторы, а во-вторых, различна структура коэффициентов C_λ^{vL} и $p_L C_\lambda^{v1}$. Роль фазовых факторов наиболее ярко проявляется в случае одномерного представления τ_V :

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle = \sum_L p_L \sum_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{x}_L) h_L \mathbf{S}_{0i}^1 \sum_b \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}, \quad (23.16)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \sum_L C^L \sum_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{g}_L \mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{x}) h_L \mathbf{S}_{0i}^1 \sum_b \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}. \quad (23.17)$$

Однако роль фазовых факторов будет подавлена, если примитивная ячейка кристалла содержит один магнитный атом (тогда можно положить $\mathbf{r}_1 = 0$):

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle = \sum_L f(\mathbf{x}) \sum_\lambda p_L C_\lambda^{v1} h_L \mathbf{S} \left(\frac{\mathbf{k}_1 \mathbf{v}}{\lambda} \middle| 1 \right) \sum_b \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}, \quad (23.18)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \sum_L f(\mathbf{x}) \exp(-i\mathbf{x}\tau_L) \sum_\lambda C_\lambda^{vL} h_L \mathbf{S} \left(\frac{\mathbf{k}_1 \mathbf{v}}{\lambda} \middle| 1 \right) \sum_b \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}, \quad (23.19)$$

Отсюда видно, что интенсивности брэгговских пиков в обоих случаях описываются похожими выражениями, отличие состоит в структуре численных коэффициентов $p_L C_\lambda^{v1}$ и C_λ^{vL} . В случае равновероятного присутствия всех лучевых доменов p_L не зависит от L , в то время как коэффициенты C_λ^{vL} могут различаться для разных L . Если при обработке нейтронограмм по двум разным формулам (23.18) и (23.19) наилучшее согласие с экспериментом достигается при разных коэффициентах для различных L , то невозможно определить, имеет место многолучевая структура или однодоменная с неравными объемами доменов разных типов. Поскольку при небольших размерах доменов наиболее вероятно их одинаковое присутствие в образце, следовало бы отдать предпочтение многолучевому каналу.

Таким образом, как в частных рассмотренных случаях (одномерное представление, один атом на ячейку), так и в общем случае интенсивности брэгговских пиков для полнолучевого и однолуче-

вого вариантов различаются и, в принципе, возможно различение этих ситуаций при расшифровке нейтронограмм.

Распространенность многолучевых магнитных структур. Простой перебор структур, приведенных в справочниках [174, 176], показывает, что в большинстве случаев магнитные структуры вещества расшифрованы как структуры с одним волновым вектором \mathbf{k} или, в случае нелифициевских звезд, с одной парой лучей \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$. Встречаются, однако, и многолучевые. Их примерами служат, во-первых, рассмотренный выше кристалл CeAl_2 , рассматривающееся в следующем разделе соединение UO_2 , соединение CrN , магнитная структура которого подробно рассматривается в разд. 28, соединения FeTa_2O_6 , CaMnSnS_4 и некоторые другие.

В то же время совершенно ясно, что если ответственной за переход является многолучевая звезда, то сама расшифровка магнитных нейтронограмм должна с самого начала производиться в предположении как однолучевой структуры, так и многолучевой. Сами формулы расчетных интенсивностей будут при этом разными. Лучшее согласие расчетных интенсивностей с экспериментальными автоматически обусловит выбор между этими каналами. Если же расшифровка ведется в тривиальном предположении единственного вектора распространения (по-видимому, чаще всего исследователи так и делают), то вполне вероятно, что в некоторых случаях многолучевые типы магнитных структур окажутся не испытанными на наилучшее согласие с экспериментом. Впрочем, предполагая однолучевую структуру, следует помнить об автоматически возможной лучевой доменной структуре, которую тоже следует учитывать в расчетных интенсивностях. Теоретические разработки в этом направлении еще не сделаны.

24. Магнитное рассеяние нейtronов в структурно искаженных кристаллах

До сих пор предполагалось, что возникновение магнитного упорядочения не искажает исходного кристалла. В то же время известно, что в ряде случаев оно сопровождается искажением кристалла в результате подстройки кристаллического порядка к магнитному. Некоторые симметрийные аспекты этой подстройки уже обсуждались в разд. 6. В тех нейтронографических исследованиях, где кристаллические искажения были замечены, они оказывались всегда малыми, поэтому систематическое исследование этого вопроса методами нейтронографии еще не предпринималось, тем более что оно требует экспериментов с особо высоким разрешением.

Можно отметить два направления нейтронографических исследований в вопросе о взаимодействии магнитного и кристаллического

порядков. Первое — изучение магнитной структуры в кристаллах, в которых еще раньше (в смысле температуры) произошел некоторый структурный фазовый переход дисторсионного типа. Примерами таких переходов являются случаи спонтанного возникновения несогласимых сверхструктур в идеальных кристаллах (обзор таких случаев можно найти в работах [37, 63]). Второе направление — это изучение искажения кристаллической структуры в кристалле при возникновении в нем магнитного упорядочения. В обоих случаях естественно опираться на группу симметрии исходной фазы кристалла: и при описании возникающей магнитной структуры, и при анализе дифракционной картины рассеяния на этой структуре. Ниже детально обсудим оба эти случая и приведем пока еще немногочисленные примеры таких исследований.

Модуляция кристаллических структур. Вначале рассмотрим чисто ядерное рассеяние нейтронов на кристалле, в котором возникла модуляция структуры, описываемая звездой волнового вектора $\{\mathbf{q}\}$, лучи которой будем обозначать \mathbf{q}_m ($m = 1, 2, \dots, l_q$).

Смещение \mathbf{u}_{ni} атома номер i в n -й ячейке, связанное со спонтанной модуляцией, является в общем случае суперпозицией лучевых вкладов \mathbf{u}_{0i}^m , задаваемых в нулевой ячейке:

$$\mathbf{u}_{ni} = \sum_{m=1}^{l_q} \mathbf{u}_{0i}^m \exp(i\mathbf{q}_m t_n). \quad (24.1)$$

В случае кристаллов с центром инверсии (ограничившимся именно такими) наряду с лучом \mathbf{q}_m нелифициевская звезда содержит и луч $-\mathbf{q}_m$, поэтому соотношение (24.1) может быть переписано в виде

$$\mathbf{u}_{ni} = \sum_{m=1}^{l_q/2} \{ \mathbf{u}_{0i}^m \exp(i\mathbf{q}_m t_n) + \mathbf{u}_{0i}^{m*} \exp(-i\mathbf{q}_m t_n) \}, \quad (24.2)$$

где уже использовано условие вещественности смещения: $\mathbf{u}_{0i}^{-\mathbf{q}_m} = \mathbf{u}_{0i}^{\mathbf{q}_m*}$. Если разложить лучевой вклад на вещественную и минимую части

$$\mathbf{u}_{0i}^m = \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i^m + i\mathbf{w}_i^m), \quad (24.3)$$

то выражение (24.2) для смещений примет вид

$$\mathbf{u}_{ni} = \sum_{m=1}^{l_q/2} \{ \mathbf{v}_i^m \cos(\mathbf{q}_m t_n) - \mathbf{w}_i^m \sin(\mathbf{q}_m t_n) \}. \quad (24.4)$$

Этим выражением воспользуемся для вычисления структурной амплитуды ядерного рассеяния на модулированной решетке:

$$F^a(\mathbf{x}) = \sum_{n_i} b_i \exp[-i\mathbf{x}(\mathbf{r}_i + \mathbf{t}_n + \mathbf{u}_{ni})]. \quad (24.5)$$

Использование известных соотношений

$$\begin{aligned}\exp(i z \sin \varphi) &= \sum_{p=-\infty}^{\infty} \exp(ip\varphi) J_p(z), \\ \exp(i z \cos \varphi) &= \sum_{p=-\infty}^{\infty} \exp\left[ip\left(\varphi + \frac{\pi}{2}\right)\right] J_p(z)\end{aligned}\quad (24.6)$$

позволяет преобразовать $F^a(\mathbf{x})$ к виду

$$\begin{aligned}F^a(\mathbf{x}) &= \sum_i b_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) \sum_{\substack{\dots p_m \dots s_m \dots \\ \dots}} \sum_{m=1}^{l_q/2} \prod_{m=1}^{l_q/2} \left\{ \exp\left(-i \frac{\pi}{2} s_m\right) \times \right. \\ &\quad \left. \times J_{s_m}(\mathbf{x}\mathbf{v}_i^m) J_{p_m}(\mathbf{x}\mathbf{w}_i^m) \right\} \sum_n \exp\left\{-i \left[\mathbf{x} - \sum_m (p_m - s_m) \mathbf{q}_m\right] \mathbf{t}_n\right\}.\end{aligned}\quad (24.7)$$

Суммирование по целым трансляциям исходного кристалла приводит к следующей общей формуле для $F^a(\mathbf{x})$:

$$\begin{aligned}F^a(\mathbf{x}) &= \sum_i b_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) N \sum_b \sum_{\substack{\dots p_m \dots s_m \dots \\ \dots}} \sum_{m=1}^{l_q/2} \left\{ \exp\left(-i \frac{\pi}{2} s_m\right) \times \right. \\ &\quad \left. \times J_{s_m}(\mathbf{x}\mathbf{v}_i^m) J_{p_m}(\mathbf{x}\mathbf{w}_i^m) \right\} \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{b} + \sum_m (p_m - s_m) \mathbf{q}_m}.\end{aligned}\quad (24.8)$$

Модуляция решетки проявляется в системе сателлитных пиков, отстоящих от основных узлов обратной решетки исходного кристалла на векторы, кратные \mathbf{q}_m . Набор чисел $\{p_m, s_m\}$ определяет сателлит, характеризуемый вектором рассеяния

$$\mathbf{x} = \mathbf{b} + \sum_m (p_m - s_m) \mathbf{q}_m. \quad (24.9)$$

При анализе формулы (24.8) рассмотрим сначала случай, когда модуляция структуры представляет собой простую волну, описывающуюся одним членом в выражении (24.4), содержащим синус или косинус. Возьмем для определенности синус ($\mathbf{v}_i^m = 0$). До сих пор мы использовали разложения (24.6) в бесконечные ряды. Учтем, однако, что модуляция исходной структуры (амплитуды смещений атомов по сравнению с межатомными расстояниями) невелика, т. е. учтем малость величин $|\mathbf{v}_i^m|$. Известно, что функции Бесселя при малых значениях аргументов обладают свойствами

$$J_p(z) = \frac{z^p}{2^p p!} + \dots, \quad J_0(z) = 1 - \frac{z^2}{4} + \dots, \quad (24.10)$$

благодаря которым формула (24.8) сводится при $\mathbf{v}_i^m = 0$ к следующей

$$F^a(\mathbf{x}) = \sum_i b_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) N \sum_{\substack{\dots p_m \dots \\ \dots}} \prod_{m=1}^{l_q/2} J_{p_m}(\mathbf{x}\mathbf{w}_i^m) \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{b} + \sum_m p_m \mathbf{q}_m}. \quad (24.11)$$

Сателлит, характеризуемый вектором рассеяния

$$\mathbf{x} = \mathbf{b} + \sum_m p_m \mathbf{q}_m \quad (24.12)$$

с определенным набором чисел $\{p_m\}$, имеет интенсивность

$$I_{\{p_m\}}(\mathbf{x}) \sim \left| \sum_i b_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{r}_i) \prod_{m=1}^{l_q/2} J_{p_m}(\mathbf{x}\mathbf{w}_i^m) \right|^2. \quad (24.13)$$

Если все $p_m = 0$, получаем основной рефлекс $\mathbf{x} = \mathbf{b}$; интенсивность его будет, однако, меньше, чем в исходном немодулированном кристалле в силу второго из соотношений (24.10). Если одно из чисел p_m равно 1, а остальные—нулю, возникает сателлит первого порядка с $\mathbf{x} = \mathbf{b} + \mathbf{q}_m$ и с интенсивностью, пропорциональной квадрату функции $J_1(\mathbf{x}\mathbf{w}_i^m) \sim (\mathbf{x}\mathbf{w}_i^m)$. Количество таких сателлитов равно числу лучей в канале, т. е. определяется числом отличных от нуля значений $\{\mathbf{w}_i^m\}$. В случае однолучевого канала (точнее, канала с \mathbf{q} и $-\mathbf{q}$) имеется пара сопряженных сателлитов с $\mathbf{x} = \mathbf{b} \pm \mathbf{q}$ ($p = \pm 1$), имеющих одинаковую интенсивность в силу свойства бесселевых функций:

$$J_{-p}(z) = (-1)^p J_p(z). \quad (24.14)$$

Если какое-либо $p_m = 2$, а остальные $p_m = 0$, возникает сателлит второго порядка с $\mathbf{x} = \mathbf{b} + 2\mathbf{q}_m$. Его интенсивность определяется квадратом функции $J_2(\mathbf{x}\mathbf{w}_i^m) \sim (\mathbf{x}\mathbf{w}_i^m)^2$ и, следовательно, будет слабее. В силу первого из соотношений (24.10) интенсивность сателлитов высших порядков убывает как соответствующая степень величины $(\mathbf{x}\mathbf{w}_i^m)^2$.

Особый интерес представляет случай, когда модуляция характеризуется многолучевым каналом и включает, например, лучи \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 одной звезды. В случае $p_1 = \pm 1$ и $p_2 = \pm 1$ должны наблюдаться сателлиты с $\mathbf{x} = \mathbf{b} \pm \mathbf{q}_1 \pm \mathbf{q}_2$. Хотя интенсивность их слаба, как и для сателлитов второго порядка (она пропорциональна квадрату функции $J_1(\mathbf{x}\mathbf{w}_i^{\pm}) J_1(\mathbf{x}\mathbf{w}_i^{\pm}) \sim (\mathbf{x}\mathbf{w}_i^{\pm})^2$), их наблюдение принципиально важно, так как помогает установить канал перехода. Как уже говорилось в предыдущем разделе, по числу наблюдаемых рефлексов (в данном случае сателлитов первого порядка) даже при исследовании на монокристалле невозможно установить канал перехода, если существует доменная структура модуляционных иска-

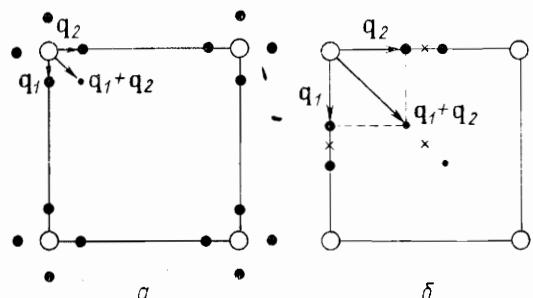


Рис. 21. Сателлиты первого порядка, возникающие при модуляции структуры по двухлучевому каналу (на самом деле — четырехлучевому, если учитывать наряду с лучом \mathbf{q} и лучом $-\mathbf{q}$):

a — случай малых \mathbf{q} ; сателлиты группируются вокруг узлов обратной решетки (000), (100), (001), (110), которым отвечают основные брэгговские пики; *б* — случай больших \mathbf{q} : сателлиты группируются вокруг положений в обратной решетке (1/200), (01/20), отвечающих лифшицевской звезде, которым не соответствуют брэгговские пики

жений кристалла. Однако если наблюдаются слабые сателлиты с $\mathbf{x} = \mathbf{b} \pm \mathbf{q}_1 \pm \mathbf{q}_2$, не совпадающие с положениями сателлитов второго порядка с $\mathbf{x} = \mathbf{b} + 2\mathbf{q}_1$, $\mathbf{b} + 2\mathbf{q}_2$, то это указывает на двухлучевой канал даже в том случае, когда образец неоднодоменый.

Итак, максимальное число сателлитов первого порядка, окружающих узел обратной решетки, определяет число лучей в канале (в однодоменном образце). Чаще всего вектор модуляции \mathbf{q} много меньше основных векторов \mathbf{b}_i обратной решетки исходного кристалла (длинноволновые модуляции). Однако если \mathbf{q} сравним с \mathbf{b}_i , то сателлиты могут группироваться вокруг некоторых «пустых» мест в зоне Бриллюэна, которые отвечают лучам лифшицевской звезды и которым не соответствуют брэгговские пики рассеяния. На нейтронограмме в этом случае наблюдалась бы группа слабых пиков почти одинаковой интенсивности, между которыми нет брэгговского пика, соответствующего рассеянию в неискаженной исходной решетке (рис. 21, *a*). Если бы в этом случае наблюдались сателлиты второго порядка (с волновыми векторами $2\mathbf{q}_i$), они располагались бы ближе к узлам обратной решетки (см. рис. 21, *б*), чем сателлиты первого порядка.

Мы обсудили модуляцию типа простой волны. Если имеется модуляция типа спирали, для которой оба вектора \mathbf{v}_i^M и \mathbf{w}_i^M отличны от нуля, вклад в сателлит первого порядка с $\mathbf{x} = \mathbf{b} + \mathbf{q}$ будут давать все члены соотношений (24.7) с $p_m - s_m = 1$, так что в наименьшем порядке по величинам \mathbf{xv}_i^M и \mathbf{xw}_i^M получим

$$I_{\{p_m - s_m = 1\}}(\mathbf{x}) \sim \left| \sum_i \exp(-i\mathbf{xr}_i) [J_1(\mathbf{xw}_i^M) - iJ_1(\mathbf{xv}_i^M)] \right|^2. \quad (24.15)$$

Таким образом, по различию интенсивности сателлитов, описываемых выражением (24.15) с $\mathbf{v}_i^M \neq 0$ и $\mathbf{v}_i^M = 0$, можно различить модуляцию типа спирали и простой волны.

Магнитная структура в модулированной кристаллической решетке. Предположим теперь, что в модулированном кристалле возникла магнитная структура, характеризуемая звездой волнового вектора $\{\mathbf{k}_L\}$ с $L = 1, 2, \dots, l_k$. Благодаря смещениям магнитных атомов, подверженных модуляции со звездой волнового вектора $\{\mathbf{q}\}$, возникает модуляция фазы в выражении (17.11) для структурной магнитной амплитуды

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}) = \sum_{ni} \exp(-i\mathbf{xR}_{ni}) f_i(\mathbf{x}) [\mathbf{S}_{ni} - (\mathbf{eS}_{ni}) \mathbf{e}], \quad (24.16)$$

определяющей, согласно соотношению (17.10), сечение упругого рассеяния. Подставим сюда известное выражение \mathbf{S}_{ni} через векторы лучевых вкладов (21.1) и учтем, что в модулированном кристалле $\mathbf{R}_{ni} = \mathbf{r}_i + \mathbf{t}_n + \mathbf{u}_{ni}$. Тогда выражение (24.16) перепишется в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\mathbf{x}) = & \sum_L \sum_i \exp(-i\mathbf{xr}_i) f_i(\mathbf{x}) [\mathbf{S}_{0i}^L - (\mathbf{eS}_{0i}^L) \mathbf{e}] \times \\ & \times \sum_n \exp[-i(\mathbf{x} - \mathbf{k}_L) \mathbf{t}_n - i\mathbf{xu}_{ni}]. \end{aligned}$$

Воспользовавшись теперь соотношениями (24.4) и (24.5), представим магнитную амплитуду в виде, аналогичном выражению (24.8) для амплитуды ядерного рассеяния:

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}) = N \sum_b \sum_L \sum_{\dots p_m \dots} \sum_{\dots s_m \dots} F_{\{p_m, s_m\}}^L(\mathbf{x}) \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{b} + \mathbf{k}_L + \sum_m (p_m - s_m) \mathbf{q}_m}, \quad (24.17)$$

где

$$\begin{aligned} F_{\{p_m, s_m\}}^L(\mathbf{x}) = & \sum_i f_i(\mathbf{x}) [\mathbf{S}_{0i}^L - (\mathbf{eS}_{0i}^L) \mathbf{e}] \exp(-i\mathbf{xr}_i) \times \\ & \times \prod_{m=1}^{l_q/2} \left\{ (-i)^{s_m} J_{s_m}(\mathbf{xv}_i^M) J_{p_m}(\mathbf{xw}_i^M) \right\} \end{aligned} \quad (24.18)$$

магнитная амплитуда, отвечающая лучевому вкладу в магнитную структуру.

Полученные формулы показывают, что наряду с магнитным брэгговским пиком $\mathbf{x} = \mathbf{b} + \mathbf{k}_L$ в искаженной решетке имеются сателлиты разного порядка с

$$\mathbf{x} = \mathbf{b} + \mathbf{k}_L + \sum_m (p_m - s_m) \mathbf{q}_m. \quad (24.19)$$

Магнитный рефлекс нулевого порядка ($p_m = 0, s_m = 0$) оказывается ослабленным в меру малости отклонения функции $J_0(z)$ от 1. Интенсивность сателлитных пиков определяется соответствующими степенями параметров (\mathbf{xv}_i^M) и (\mathbf{xw}_i^M) . Эти эффекты имеют такую же природу, как и описанные выше эффекты ядерного рассеяния.

ния на модулированном кристалле, а именно сателлиты (24.19) возникают только в магнитоупорядоченном состоянии структурно искаженного кристалла. Сателлиты основного магнитного рефлекса располагаются вблизи него (при малых волновых векторах \mathbf{q}). Если $\mathbf{k}_L \neq 0$, то они имеют чисто магнитную природу, а если $\mathbf{k}_L = 0$, то эти сателлиты накладываются на сателлиты ядерного рассеяния, описанные выше. Отметим также возможный случай, когда магнитная структура отвечает некоторой лифшицевской звезде, например с волновым вектором $\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_i$ (\mathbf{b}_i — один из основных векторов обратной решетки). Если имеется подстройка кристаллической решетки с тем же самым волновым вектором $\mathbf{q} = \mathbf{k}$, то сателлиты первого порядка магнитного рефлекса, характеризуемые волновым вектором $\mathbf{q} \pm \mathbf{k}$, накладываются на ядерные рефлексы. Таким образом, на пиках ядерного рассеяния может возникнуть компонента магнитного (точнее, магнитно-структурного) рассеяния, что может быть ложно истолковано как признак магнитной структуры, описывающейся наряду с основным волновым вектором $\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_i$ также и вектором $\mathbf{k} = 0$.

В заключение следует обратить внимание на то, что сателлиты возрастающих порядков в магнитном рассеянии с математической точки зрения возникают за счет модуляции фазы, т. е. показателя экспоненты в выражении для магнитной структурной амплитуды (24.16), и тем самым они обязаны своим происхождением именно структурной модуляции кристалла. В то же время они не могут в принципе появиться за счет предэкспоненциального множителя в $\mathcal{F}(\mathbf{x})$, так что при любом типе магнитной структуры невозможно появление сателлитов более чем первого порядка в магнитном рассеянии на структурно немодулированном кристалле.

Пример. Ситуация, описанная в этом разделе, наблюдалась, по-видимому, в BaMnF_4 [193]. В этом соединении имеется два фазовых перехода — структурный (при $T_C = 247\text{K}$) и магнитный (при $T_N = 26\text{ K}$). Ниже T_C при исследовании на монокристалле [193] обнаружены сателлиты в направлениях $[\mu 1/21/2]$ и $[\mu 00]$ зоны Бриллюэна базоцентрированного ромбического кристалла (пространственная группа $A2_1am$):

$$\begin{aligned}\mathbf{q}_1 &= \left(\pm 0,392, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{q}_2 = \left(\pm 0,216, 0, 0 \right), \\ \mathbf{q}_3 &= \left(\pm 0,176, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right).\end{aligned}\quad (24.20)$$

Эти сателлиты указывают на возникновение некоторой несоизмеримой сверхструктуры. Удивительными оказываются соотношения, выполняющиеся между приведенными к первой зоне Бриллюэна векторами (24.20): $\mathbf{q}_2 = 2\mathbf{q}_1$, $\mathbf{q}_3 = 3\mathbf{q}_1$, откуда следует, что исходным вектором сверхструктуры является вектор \mathbf{q}_1 . Это подтверж-

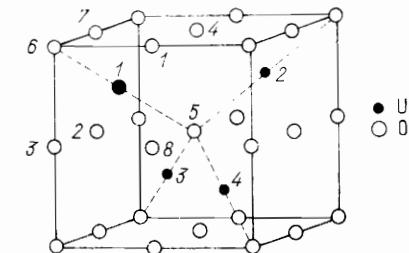


Рис. 22. Элементарная ячейка UO_2 .

Пronумерованы все 4 атома U и 8 атомов O, входящих в элементарную ячейку

дается тем, что выше T_C наблюдается критическое рассеяние только вблизи вектора \mathbf{q}_1 .

При температуре меньшей T_N обнаружены магнитные брэгговские пики, отвечающие волновому вектору $\mathbf{k}_0 = (0, \pm 1/2, \pm 1/2)$. Это означает, что магнитная ячейка удваивается по двум направлениям вдоль осей b и c (так же, как в BaNiF_4 и BaFeF_4). Наблюдаемые интенсивности согласуются с предположением, что магнитные моменты направлены вдоль оси b .

Добавочные магнитные рефлексы, исчезающие при $T > 26\text{ K}$, с волновыми векторами

$$\mathbf{k}_1 = (\pm 0,39, 0, 0), \quad \mathbf{k}_2 = \left(\pm 0,22, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right), \quad (24.21)$$

были обнаружены в магнитоупорядоченной фазе. Эти рефлексы можно рассматривать как сателлиты первого порядка магнитного рефлекса \mathbf{k}_0 , обусловленные структурными искажениями кристалла, описывающимися волновыми векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 , соответственно, поскольку $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_1$, $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_2$. Таким образом, появление этих сателлитов следует интерпретировать не как следствие модулирования магнитной структуры (т. е. возникновение структур типа LSW , SS и т. д.), а как результат смещения магнитных атомов Mn в предшествующем структурном фазовом переходе.

Подстройка кристаллической структуры под магнитную. Обсудим теперь вопрос о том, каким образом при расшифровке магнитной структуры должны учитываться возможные искажения кристаллической структуры и как определить их из данных нейтронограммы одновременно с неизвестной магнитной структурой. Этую проблему лучше всего обсудить на конкретном примере нейтронографического исследования антиферромагнетика UO_2 .

Кристалл UO_2 имеет ГЦК-решетку, его пространственная группа $O_h^5 = Fm\bar{3}m$, атомы урана и кислорода занимают позиции U — 4 (a), O — 8 (c). Таким образом, в примитивной ячейке содержится один атом U и два атома O с координатами

$$\text{U}: 1(000); \quad \text{O}: 1\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right), 2\left(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}\right)$$

Нейтронографическое исследование UO_2 проводилось в разное время [98, 101, 124], и в каждом эксперименте обнаруживалась система магнитных рефлексов с родонаучальниками типа (100), что, согласно табл. 24, указывает на звезду $\{\mathbf{k}_{10}\}$. Лучи этой трехлучевой звезды даются выражениями (19.5). Хотя с точки зрения определения звезды между работами [98, 101, 124] нет противоречия, однако в каждой из них предлагается различная магнитная структура. В первой работе [124] предлагалась коллинеарная магнитная структура, соответствующая упорядочению типа I в ГЦК-решетке (см. разд. 28) с ориентацией магнитных моментов вдоль пространственной диагонали куба. В работе [101] предлагалась модель типа I, но с ориентацией спинов вдоль ребра куба.

Как показано в разд. 28, упорядочение типа I в ГЦК-кристалле означает удвоение магнитной ячейки по одному из ребер куба и соответствует однолучевому каналу звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$. В недавнем нейтронографическом исследовании [98], проведенном на монокристалле, были обнаружены все три типа магнитных рефлексов с родонаучальниками (100), (010) и (001), что указывает на трехлучевую канал звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$, если это не является результатом доменной структуры. Однако, как будет видно из дальнейшего, в этой работе были обнаружены дополнительные детали в дифракционной картине рассеяния, которые позволили утверждать, что в UO_2 может существовать неколлинеарная трехлучевая магнитная структура с ориентацией спинов на четырех атомах урана, принадлежащих к кубической ячейке, вдоль пространственных диагоналей куба.

Эти дополнительные детали связаны с обнаружением смещения атомов кислорода при возникновении магнитного порядка; при этом расшифровка нейтронограммы требует одновременного предположения о магнитной структуре и о структурном искажении. Предположение о том, что в UO_2 имеются атомные смещения, возникло из несоответствия в области больших углов зависимости от χ интенсивности магнитных рефлексов, рассчитанных с помощью магнитного форм-фактора урана (вычисленного с достаточно высокой точностью [98]), с наблюдаемыми значениями. Это различие было отнесено за счет предполагаемого искажения кислородной решетки, описывающегося той же звездой волнового вектора, что и магнитная структура. В этом случае на магнитные пики должны накладываться сверхструктурные ядерные пики, интенсивность которых пропорциональна квадрату смещений атомов кислорода из положений, занимаемых ими в парамагнитной фазе. В пользу этого предположения говорит тот факт, что разность между наблюданной интенсивностью сверхструктурного пика и интенсивностью, вычисленной в предположении о чисто магнитной природе этого пика, возрастает с увеличением угла рассеяния. Это не может быть объяснено с помощью чисто магнитного рассеяния, ослабляемого на больших углах из-за убывающего форм-фактора.

В результате указанного подхода к интерпретации нейтронограммы в работе [98] была предложена четырехподрешеточная модель неколлинеарной магнитной структуры с ориентацией спинов атомов урана по пространственным диагоналям куба. Для структурных искажений кислородной подрешетки предложена некоторая модель коллинеарных смещений атомов кислорода вдоль одного из ребер куба. Предлагаемая картина кислородных смещений не согласуется, однако, с кубической симметрией кристалла UO_2 ниже температуры магнитного упорядочения; такая симметрия установлена с высокой степенью точности в рентгеноструктурном исследовании [219]. Эти обстоятельства требуют дополнительного нейтронографического исследования кристалла UO_2 , при проведении которого следует руководствоваться результатами симметрийного анализа, излагаемого ниже.

Звезда $\{\mathbf{k}_{10}\}$ имеет три луча

$$\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 = h_5 \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3 = h_9 \mathbf{k}_1, \quad (24.22)$$

для каждого из которых вычислим базисные функции магнитного d_m^k и механического d_m^k представлений по формулам (9.15) и (9.12) (табл. 29). Механическое представление следует вычислять лишь на атомах кислорода. Как обычно, вычислим базисные функции только для атома урана 1 и кислорода 1 и 2, входящих в примитивную ячейку кристалла. Для остальных атомов (см. рис. 22), атомные спины \mathbf{S}_n на уране и атомные смещения \mathbf{u}_n на кислороде определяются с помощью знаков, выписанных в табл. 30, т. е. они находятся из фазовых соотношений

$$\mathbf{S}_n = \mathbf{S}_0^L \exp(i\mathbf{k}_L t_n), \quad \mathbf{u}_n = \mathbf{u}_0^L \exp(i\mathbf{k}_L t_n).$$

Из табл. 29 видно, что наблюдавшаяся коллинеарная магнитная структура [101] соответствует однолучевому каналу звезды и описывается базисными функциями двумерного представления t_9 .

Рассмотрим теперь трехлучевой канал. Если взять тип (CCC) межлучевого смешивания, то можно построить несколько магнитных структур, которые запишем, задавая спины на четверке атомов (табл. 31). Атомные смещения кислородной подрешетки для атомов 1, 3, 5, 7 показаны также в этой таблице. На атомах 2, 4, 6, 8 смещения определяются соотношениями

$$\mathbf{u}_2 = \pm \mathbf{u}_1, \quad \mathbf{u}_4 = \pm \mathbf{u}_3, \quad \mathbf{u}_6 = \pm \mathbf{u}_5, \quad \mathbf{u}_8 = \pm \mathbf{u}_7, \quad (24.23)$$

где верхний знак берется в случае представлений t_4 и t_{10} , а нижний — t_1 и t_9 .

В работе [97] были исследованы возможные типы магнитного упорядочения и сопровождающие смещения кислородных атомов в UO_2 с помощью минимизации свободной энергии Ландау. Ими оказались как раз магнитные структуры и смещения, записанные в отдельных строках табл. 31. В частности, магнитная структура,

Таблица 29. Базисные функции магнитного и механического представлений для звезды (κ_{10}) кристалла UO_2

Представление	Лучи звезды					
	κ_1		κ_2		κ_3	
	Атомы урана					
	1		1		1	
τ_3	001		010		100	
	1 $\bar{1}$ 0		$\bar{1}01$		01 $\bar{1}$	
τ_9	110		101		011	
Атомы кислорода						
	1	2	1	2	1	2
τ_1	001	00 $\bar{1}$	010	0 $\bar{1}$ 0	100	$\bar{1}00$
τ_4	001	001	010	010	100	100
τ_9	110	$\bar{1}\bar{1}0$	101	$\bar{1}0\bar{1}$	011	$0\bar{1}\bar{1}$
	$\bar{1}10$	1 $\bar{1}0$	10 $\bar{1}$	$\bar{1}01$	0 $\bar{1}1$	01 $\bar{1}$
τ_{10}	110	110	101	101	011	011
	$\bar{1}10$	$\bar{1}10$	10 $\bar{1}$	10 $\bar{1}$	0 $\bar{1}1$	01 $\bar{1}$

Таблица 30. Взаимная ориентация атомных компонент спиновых S_n^k и структурных u_n^k мод на атомах элементарной ячейки кристалла UO_2

Лучи	S_1^k, u_1^k, u_2^k	S_2^k, u_3^k, u_4^k	S_3^k, u_5^k, u_6^k	S_4^k, u_7^k, u_8^k
κ_1	+	-	-	+
κ_2	+	-	+	-
κ_3	+	+	-	-

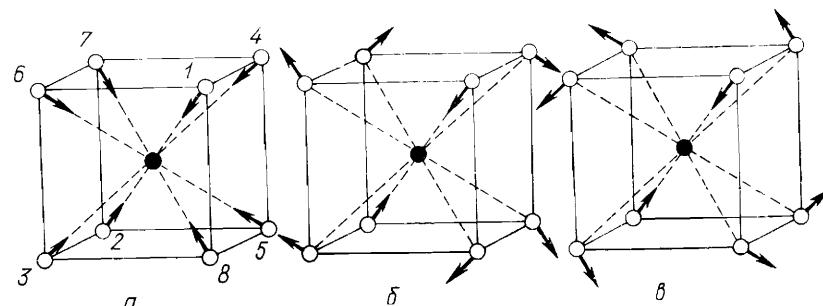


Рис. 23. Смещение атомов кислорода в UO_2 согласно предсказаниям термодинамической теории Ландау:
а — для представления τ_4 ; б и в — для представления τ_{10} (см. табл. 31)

Таблица 31. Допустимые магнитные структуры и структурные искажения кислородной подрешетки в UO_2 , имеющие кубическую симметрию (вторая и третья строки отвечают суперпозиции базисных функций двумерных представлений: $\Psi_1 \pm \Psi_2$)

Пред- ставление	Магнитные структуры				Атомные смещения				
	Атомы урана				Пред- ставление	Атомы кислорода			
	1	2	3	4		1	3	5	7
τ_3	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	τ_1, τ_4	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
τ_9	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	τ_9, τ_{10}	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
τ_{10}	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	τ_9, τ_{10}	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$

соответствующая одномерному неприводимому представлению τ_3 , должна сопровождаться структурными искажениями, описывающими представлением τ_4 (τ_1 следует отбросить, так как оно не обладает симметрией относительно инверсии, рис. 23). Таким образом, в UO_2 должна реализоваться одна из неколлинеарных магнитных структур кубической симметрии с ориентацией спинов на атомах U по пространственным диагоналям куба.

Модели магнитной структуры, предложенные в работах [16, 97] и удовлетворяющие полученной дифракционной картине, описываются одной из двух строк в табл. 31, соответствующих двумерному представлению τ_9 . Выбор между ними может быть, по-видимому, сделан после пересчета интенсивностей с учетом сопровождающей магнитное упорядочение подстройки кислородной подрешетки. Эта подстройка, как видно из табл. 31, должна отвечать также трехлучевому каналу и согласовываться с кубической симметрией магнитоупорядоченного кристалла UO_2 . Есть все основания ожидать, что в UO_2 реализуется трехлучевая магнитная структура.

Интенсивность магнитных отражений

Рассмотрим вопросы, связанные с интенсивностью магнитного когерентного рассеяния нейтронов. Они касаются расчетов интенсивности максимумов из известной атомной и магнитной структуры и, наоборот, определения параметров магнитной структуры из нейtronографического эксперимента. Под параметрами магнитной структуры понимаются величина магнитных моментов каждого атома и их ориентация в кристалле: положение атомов и их тепловые колебания принимаются известными из независимого эксперимента (ядерного рассеяния нейтронов или рассеяния рентгеновских лучей).

Связь геометрических характеристик магнитной структуры с магнитной структурной амплитудой рассмотрена в разд. 17. Эту главу начнем с анализа атомной амплитуды магнитного рассеяния, входящей в выражения для магнитной структурной амплитуды. Далее обсудим влияние различных факторов, связанных с макро- и микроскопическими свойствами исследуемого кристалла, на интенсивность рассеяния, например влияние поглощения, экстинкции и т. п. Многое из этого уже рассмотрено в т. 1 (гл. 3), однако некоторые явления имеют чисто (или преимущественно) магнитную природу. Рассмотрим также вопросы экспериментального отделения магнитного рассеяния от ядерного как важного этапа магнитной нейtronографии кристаллов.

25. Атомный форм-фактор магнитного рассеяния

Основные положения. В разд. 11 т. 1 было показано, что в структурной нейtronографии при расчете ядерного когерентного рассеяния нейтронов интенсивность отражения hkl может быть представлена произведением ряда факторов. Аналогичное выражение может быть записано также в магнитной нейtronографии. Важными в этом случае представляются: $\mathcal{F}^2(hkl)$ — структурный фактор, T — температурный фактор, L — геометрический фактор интегральности (множитель Лоренца), A — множитель пропускания, ρ — множитель повторяемости, $y^{1/2}$ —

поправка на экстинкцию. Интенсивность отражения есть произведение указанных величин и инструментальной постоянной K :

$$I(hkl) = K \mathcal{F}^2(hkl) T(hkl) L A \rho y^{1/2}. \quad (25.1)$$

Смысл и физическая сущность некоторых факторов в структурной и магнитной нейtronографии несколько различны. В первую очередь это касается структурной амплитуды. В разд. 17 было показано, что $\mathcal{F}(hkl)$ является векторной величиной, и это должно учитываться при ее вычислении (см. выражение (17.11)). Кроме того, вместо не зависящей от угла рассеяния амплитуды b в $\mathcal{F}(hkl)$ входит атомная амплитуда или атомный форм-фактор $f(\mathbf{x})$. Он представляет собой довольно быстро меняющуюся функцию вектора рассеяния \mathbf{x} , или, что то же самое, функцию угла рассеяния θ . Поэтому весьма значительна роль форм-фактора для углового распределения рассеянных нейтронов, т. е. для численных значений интенсивности брэгговских магнитных рефлексов.

В этом разделе приведем основные положения, связанные с теоретическим расчетом атомного форм-фактора и его особенностей, а также дадим рекомендации по его практическому использованию. В разд. 27 будут рассмотрены остальные влияющие на интенсивность факторы.

Поскольку длина волны тепловых нейтронов на несколько порядков больше размера ядер, амплитуда ядерного рассеяния b не зависит от вектора рассеяния \mathbf{x} ($|b| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ при когерентном упругом рассеянии) и, соответственно, от угла рассеяния θ . Спиновая же плотность, определяющая магнитное рассеяние нейтронов (или при участии орбиты — плотность намагничения), связана с электронной оболочкой и имеет характеристические размеры, соизмеримые с длиной волны нейтронов. Именно поэтому возникает внутриатомная интерференция, приводящая к сильной зависимости интенсивности магнитного рассеяния атомом от \mathbf{x} . Такая ситуация качественно вполне аналогична внутриатомной интерференции рентгеновских волн, которая описывается известными атомными амплитудами $f(\mathbf{x})$ (называемыми часто также просто f -кривыми). Проблемы, возникающие при расчетах f -кривых, рассмотрены в гл. 7 т. 1 (см. также [57]). Применительно к нейтронам f -кривую обычно называют форм-фактором.

Спиновая плотность распределена в атоме (свободном и связанном) иначе, чем зарядовая. Поэтому расчет форм-фактора магнитного рассеяния нейтронов представляет самостоятельную задачу.

Надо отметить, что обобщение данных по экспериментальному определению форм-факторов атомов различных элементов из магнитного рассеяния нейтронов проводится Комиссией по дифракции нейтронов Международного союза кристаллографов [174].

В магнитной нейtronографии можно сформулировать две главные задачи. Одна из них (назовем ее прямой) заключается в расчете

интенсивности магнитного рассеяния для предложенной модели магнитной структуры. Для этого необходимо знать функцию $f(\mathbf{x})$. Ниже будет обсуждено состояние вопроса априорного расчета кривых $f(\mathbf{x})$ из атомных волновых функций либо свободного атома, либо атома, находящегося в кристаллическом поле определенной симметрии. Существует и обратная задача расчета кривых $f(\mathbf{x})$ и, далее, распределения плотности намагничения в кристалле по экспериментально измеренным интенсивностям. В данной книге такая задача не рассматривается, можно рекомендовать читателю обзоры [21, 102, 103, 179, 192] и книги [24, 64, 134, 151].

Анализ выражений (17.2), (17.4), (17.10) и др., определяющих интенсивность магнитного рассеяния, показывает, что часть сомножителей зависит только от свойств атома, входящего в исследуемое вещество. Если выделить их, можно ввести атомную амплитуду магнитного рассеяния атома:

$$p(\mathbf{x}) = 2(e^2/m_0c^2)\gamma S f(\mathbf{x}) = 2 \cdot 0,54 S f(\mathbf{x}) \cdot 10^{-14} \text{ м}, \quad (25.2)$$

где S — эффективное спиновое квантовое число. (Эффективным оно называется потому, что для атома в кристалле оно практически всегда в большей или меньшей степени отличается от значения для свободного атома.) Приведенное выражение справедливо для магнетиков, атомный магнитный момент которых обусловливается только спином электронов. Если в магнетизме участвует также орбитальное движение электронов, $p(\mathbf{x})$ определяется так:

$$p(\mathbf{x}) = (e^2/m_0c^2)\gamma g J f(\mathbf{x}) = 0,54 g J f(\mathbf{x}) \cdot 10^{-14} \text{ м}, \quad (25.2')$$

где g — фактор Ланда, J — полное внутреннее квантовое число атома. Выражение g для различных атомов в различном состоянии обсуждается в книге [64].

Скалярный вид $p(\mathbf{x})$ вполне достаточен для описания рассеяния нейтронов на свободном атоме, распределение зарядовой и спиновой плотности которого не имеет фиксированной ориентации в пространстве. Но такая ориентация становится существенной при переходе к рассмотрению рассеяния атомами, находящимися в кристалле, и тогда вместо S (или J) должен фигурировать вектор спина \mathbf{S} (или \mathbf{J}). Соответственно, атомная амплитуда магнитного рассеяния также будет вектором, который можно обозначить $\mathbf{p}(\mathbf{x})$.

С помощью атомной магнитной амплитуды выражения для магнитной структурной амплитуды $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ и $\mathcal{F}(\mathbf{x})$, использованные в гл. 4, можно записать через $\mathbf{p}(\mathbf{x})$. Так, выражение (17.9) представляется в виде

$$\mathbf{F}'(\mathbf{x}) = \sum_i \mathbf{p}(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (25.3)$$

и отличается от первого тем, что постоянный коэффициент $e^2\gamma/m_0c^2 = r_0\gamma$ входит в $\mathbf{p}(\mathbf{x})$. Соотношения (17.10) и (17.11)

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{F}(\mathbf{x}) - (e\mathbf{F}(\mathbf{x}))\mathbf{e}, \quad |\mathcal{F}(\mathbf{x})|^2 = |\mathbf{F}(\mathbf{x})|^2 - |e\mathbf{F}(\mathbf{x})|^2 \quad (25.4)$$

справедливы с той же оговоркой независимо от того, ведется суммирование в выражении (25.3) по всем атомам кристалла или по атомам примитивной ячейки. Для коллинеарных магнетиков такая запись приводит к известной формуле

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}) = M \sum_i [\pm p_i(\mathbf{x})] \exp(-i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}_i), \quad (25.5)$$

в которой взаимная ориентация моментов учитывается знаком.

Магнитные структурные амплитуды приведены теперь в тех же единицах (10^{-14} м), что и ядерные. Значения интенсивности магнитных рефлексов могут быть теперь нормированы по ядерному рассеянию переведены в эти абсолютные единицы.

Как уже говорилось в разд. 17, первый этап нейтронографического исследования магнитной структуры заключается в обнаружении и индицировании брэгговских пиков магнитного рассеяния. Он существенно зависит от способов выделения магнитного рассеяния из общей картины нейтронного рассеяния, но не нуждается в анализе интенсивности. Второй этап исследования, наоборот, основывается главным образом на анализе интенсивности магнитных максимумов: сравнение теоретически рассчитанной и экспериментально измеренной интенсивностей отражений позволяет сделать выбор конкретной модели магнитной структуры, а по абсолютной интенсивности максимумов можно установить величину спинов (магнитных моментов) атомов (эффективных квантовых чисел S или J). На конечном этапе структурного анализа это делается обычно минимизацией функционала вида

$$\Phi = (n-m)^{-1} \sum_{hkl} w(hkl) |\mathbf{k}| |\mathcal{F}_o(hkl)|^2 - |\mathcal{F}_p(hkl)|^2, \quad (25.6)$$

где k — масштабный множитель, w — весовой множитель, $\mathcal{F}_o(hkl)$ и $\mathcal{F}_p(hkl)$ — экспериментально измеренные и теоретически рассчитанные магнитные структурные амплитуды отражения hkl , n — число магнитных отражений (число членов суммы (25.6)), m — число параметров, подлежащих определению. Если экспериментальные амплитуды переведены в абсолютную шкалу, масштабный фактор k равен единице. Весовой множитель w зависит от степени достоверности измерения каждого магнитного рефлекса, его подверженности трудно поддающейся оценке экстинкции, иногда поглощения и др. Для процесса минимизации фактор $(n-m)^{-1}$ несуществен, однако он важен для оценки стандартных отклонений. Так что для достижения меньших значений Φ и большей точности в параметрах, описывающих магнитную структуру, надо стремиться к тому, чтобы получить большее число магнитных отражений n и свести к минимуму число уточняемых параметров m . Так в разд. 20 с помощью базисных функций задача определения магнитной структуры сведена к нахождению небольшого числа коэффициентов смешивания.

При фиксированной модели магнитной структуры структурная амплитуда $\mathcal{F}_p(hkl)$ зависит от атомных характеристик исследуемого вещества (т. е. от \mathbf{r}_i — радиус-векторов всех магнитных моментов в элементарной ячейке, а также от их рассеивающей способности $\mathbf{p}_i(\mathbf{x})$). Отсюда следует, что на достоверность и точность определения магнитной структуры существенное влияние оказывает точность определенных ранее (рентгенографически или по ядерному рассеянию нейтронов) позиционных и тепловых параметров структуры (см. т. 1 гл. 3). Еще большее значение имеет надежность закладываемых в расчет кривых форм-фактора $f(\mathbf{x})$. Обычно используемый для минимизации Φ -метод наименьших квадратов приводит к тому, что неточности в одних параметрах немедленно вызывают неточности определения других, и наоборот. В главной мере это касается форм-фактора. Аналогичная проблема расчета f -кривых в рентгенографии и взаимная корреляция позиционных и тепловых параметров обсуждаются в гл. 7 т. 1.

Получение f -кривых (рентгеновских и нейтронных) из известного распределения электронной (в том числе и спиновой) плотности не представляет принципиальной трудности. Так, может быть получен форм-фактор для свободного атома. Это приближение, ранее широко используемое, в настоящее время все более уточняется учетом влияния кристаллического поля. Однако оно до сих пор не утратило своего значения.

В рамках одноэлектронной теории, в которой состояние электронов описывается ортогональными хартри-фоковскими волновыми функциями, общую электронную плотность атома можно разбить на аддитивную сумму плотностей каждой отдельной электронной оболочки (см. т. 1 гл. 7). Из этого следует, что суммарный форм-фактор $f(\mathbf{x})$ также может быть представлен в виде суммы парциальных кривых $f_p(\mathbf{x})$, соответствующих рассеянию на каждой электронной оболочке:

$$f(\mathbf{x}) = \sum_p c_p f_p(\mathbf{x}), \quad (25.7)$$

где коэффициент c_p учитывает вклад каждой из оболочек. $f_p(\mathbf{x})$ представляет собой фурье-компоненту электронной плотности p -й оболочки:

$$f_p(\mathbf{x}) = \int |\varphi_p(\mathbf{r})|^2 e^{i \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (25.8)$$

Здесь $\varphi_p(\mathbf{r})$ — волновая функция электрона из p -й оболочки с квантовым числом $p = \{n, l\}$ (n — главное квантовое число, l — орбитальное). Выразим $\varphi_p(\mathbf{r})$ в виде произведения радиальной $R_{nl}(r)$ и угловой $Y_{lm}(\theta, \phi)$ частей и подставим в выражение (25.8). Разложим экспоненту в ряд по сферическим функциям Бесселя и,

интегрируя по углам θ, ϕ , получим следующее представление форм-фактора отдельной электронной оболочки:

$$f_p(\mathbf{x}) = \sum_{k=0}^{\infty} i^k (2k+1) C^k(l_p m_p; l_p m_p) \langle j_k(\mathbf{x}) \rangle, \quad (25.9)$$

где величины

$$\langle j_k(\mathbf{x}) \rangle = \int_0^{\infty} r^2 R_{nl}^2(r) j_k(xr) dr \quad (25.10)$$

носят название радиальных интегралов и характеризуют радиальное распределение электронной плотности; $j_k(xr)$ — сферические функции Бесселя. Коэффициенты $C^k(l_p m_p; l_p m_p)$ возникают от интегрирования произведений трех сферических функций и табулированы [89]. Таким образом, расчет форм-фактора — рентгеновского и нейтронного — для свободных атомов сводится к нахождению соответствующих радиальных интегралов (25.10), кривых $f_p(\mathbf{x})$ (25.9) и затем суммарной $f(\mathbf{x})$ (25.7). Так были подсчитаны и табулированы, например, $\langle j_k \rangle$ и $f(\mathbf{x})$ для всех 3 d -элементов для нейтральных атомов и для всех возможных степеней их ионизации [214]. Для 3 d -оболочки имеется три ненулевых радиальных интеграла $\langle j_k \rangle$ с $k = 0, 2, 4$.

Для описания магнитного рассеяния нейтронов 3 d -элементами в большинстве случаев достаточно учесть только 3 d -спиновый магнитный момент, тогда как 3 d -орбитальный момент в кристалле чаще всего заморожен. В результате суммарный форм-фактор $f(\mathbf{x})$ (25.7) представляется одним членом $f_{3d}(\mathbf{x})$, который, в свою очередь, конструируется с помощью уравнения (25.9) из трех радиальных интегралов $\langle j_k \rangle$ (25.10). На рис. 24 приведены для примера радиальные интегралы $\langle j_k \rangle$ для атома железа.

У некоторых 3 d -элементов и у многих f -элементов магнитный момент определяется суммой спинового и орбитального движения электрона. Зависимость $f(\mathbf{x})$ в этом случае впервые была определена в работе [212]. Кроме спиновых радиальных интегралов (24.10) были введены орбитальные радиальные интегралы:

$$\langle g_h(\mathbf{x}) \rangle = \int_0^{\infty} r^2 R_{nl}^2(r) g_h(xr) dr, \quad (25.11)$$

где

$$g_h(x) = (2/x^2) \int_0^x y j_h(y) dy, \quad (25.12)$$

а j — ток, связанный с орбитальным движением электрона. Величины $\langle j_h(\mathbf{x}) \rangle$ и $\langle g_h(\mathbf{x}) \rangle$ были рассчитаны в работе [80].

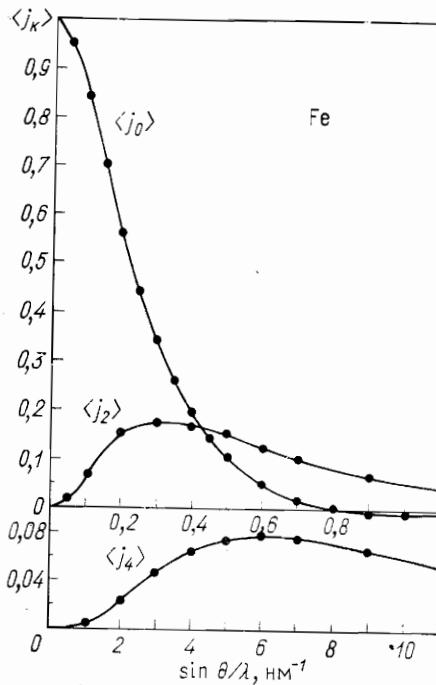
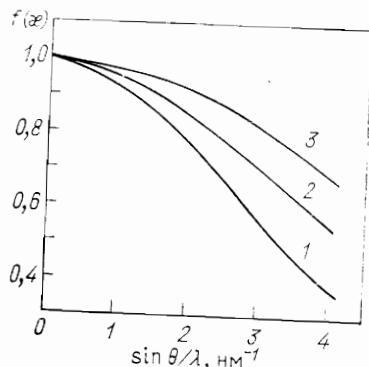


Рис. 24. Радиальные интегралы $\langle j_k(x) \rangle$ для атома железа [214]

Рис. 25. Сравнение расчетных данных по форм-фактору иона Nd³⁺ с экспериментальными [143]:

1 — чисто спиновый; 2 — чисто орбитальный; 3 — суммарный форм-фактор $1,75f_0 - 0,75f_s$; экспериментальная кривая совпадает с кривой 3



На рис. 25 представлен пример соответствия экспериментально измеренного [143] и рассчитанного теоретически [80] форм-фактора для иона Nd³⁺. Приведены кривые для чисто спинового (a), чисто орбитального (b) форм-фактора и комбинации $1,75f_0 - 0,75f_s$ (c). Последняя кривая совпала с экспериментом (в пределах экспериментальных погрешностей).

Позднее в работах [149, 150] была показана взаимозависимость двух видов радиальных интегралов

$$\langle g_{k-1} \rangle - \frac{k}{k+1} \langle g_{k+1} \rangle = \frac{2}{k+1} [\langle j_{k-1} \rangle + \langle j_{k+1} \rangle], \quad (25.13)$$

так что форм-факторы орбитального движения электрона $f_0(x)$ и спина $f_s(x)$ удалось выразить через одни и те же радиальные интегралы $\langle j_k(x) \rangle$.

Когда магнитный момент атома определяется одновременно и спином, и орбитой, то суммарный форм-фактор $f(x)$ складывается из спиновой и орбитальной частей: f_s и f_0 . Для свободного атома с рассеяль-саундеровской связью их вклад в $f(x)$ определяется обычно из векторной модели квантовыми числами S, L, J :

$$f(x) = wf_0(x) + (1-w)f_s(x) = \\ = \frac{\{J(J+1)+L(L+1)-S(S+1)\}f_0(x) + 2\{J(J+1)-L(L+1)+S(S+1)\}f_s(x)}{3J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)} \quad (25.14)$$

где w — весовой множитель, учитывающий относительный вклад спина и орбиты в магнитный момент.

До сих пор рассматривался форм-фактор атома в свободном состоянии. Видно, что выражения (25.7)–(25.10) зависят только от модуля вектора рассеяния $|x|$.

Представление форм-фактора суммой радиальных интегралов (25.9) позволяет подойти также к учету асимметрии электронного распределения атома в кристалле и, соответственно, его форм-фактора [218]. При этом каждый из радиальных интегралов $\langle j_k(x) \rangle$, зависящий только от радиальной части атомной волновой функции (25.10), является сферически-симметричным, а асферичность форм-фактора определяется вкладом каждого из них в общее рассеяние. Этот вклад регулируется дополнительным геометрическим множителем, вводимым в уравнение (25.9), зависящим от направления вектора x . Асферичность форм-фактора должна отражать местную симметрию того положения в кристалле, в которое этот атом помещен. Ниже при обсуждении форм-фактора железа это будет иллюстрировано примером.

Картина еще более усложняется тем, что при образовании кристалла в его магнетизме принимают участие не одни только электроны переходных оболочек. Попадая в поле, создаваемое локализованными атомными магнитными моментами, делокализованные s -электроны «подмагничиваются», поляризуются и тоже принимают участие в магнитном рассеянии нейтронов. Так как внешние s -электроны распределены по всему кристаллу непрерывно (см., например, [103, 164, 189, 199]) форм-фактор этого рассеяния резко падает с углом θ . Кроме того, под действием локализованных атомных магнитных моментов поляризуются внутренние электроны атомных остовов [215].

Соответственно суммарный форм-фактор представляется суммой (см. например, [88])

$$f(x) = \frac{2}{g} (1+\alpha) f_s^{3d}(x) - \alpha \delta(x) + \frac{g-2}{g} f_0(x) + f_c(x). \quad (25.15)$$

Здесь f_s , f_0 и f_c — слагаемые, соответствующие спину, орбите и электронному остову, g — фактор Ланде. Первый член описывает магнитное рассеяние на спиновой плотности $3d$ -оболочки. При этом доля такого рассеяния зависит от g -фактора и от α , учитывающей переход части d -электронов в зону проводимости. Второй член обусловлен постоянной намагниченностью, непрерывно и равномерно распределенной по кристаллу; возникает рассеяние, описываемое

δ -функцией, отличной от нуля при $\kappa \simeq 0$. Вклад этот определяется коэффициентом α . Так как этот тип рассеяния дает вклад в рассеяние в прямом направлении от $\kappa \simeq 0$, то он влияет преимущественно на так называемую нормировку форм-фактора на единицу (имеется в виду, что $f(0) = 1$). Третий член представляет рассеяние от орбиты. Если орбитальное движение не заморожено полностью, g -фактор отличается от 2, и третий член имеет заметную величину. Иногда необходимо учитывать также поляризацию электронного остова (последний член), которая дает вклад (преимущественно при больших κ).

Описанные выше физические представления имеют, тем не менее, ряд недостатков. Во-первых, используется радиальная функция $R(r)$, свойственная свободному атому, и очень мало известно о том, насколько она меняется в кристалле. Во-вторых, для конструирования суммарного форм-фактора из радиальных интегралов $\langle j_\kappa \rangle$ необходимо знать распределение электронов по состояниям в атоме, находящемся в данном конкретном соединении, чтобы определить конкретные весовые множители в выражении (25.7). При исследовании соединения, в котором атомы находятся в ионном состоянии, есть основания предположить соответствующее электронное распределение. Но и в этом случае влияние химической связи (ковалентности) искажает электронную плотность и, следовательно, форм-фактор. При исследовании металлов распределение электронов по локализованным и делокализованным состояниям не известно, и поэтому рассчитать априори форм-фактор с достаточной степенью точности пока невозможно.

В результате в магнитной нейтронографии при исследовании какого-либо вещества часто используется форм-фактор, измеренный ранее экспериментально или рассчитанный теоретически для атома в свободном состоянии или иона в близком по характеру соединении, а иногда для атома другого элемента с близкой электронной структурой. Однако в более прецизионных работах все чаще форм-фактор рассчитывают непосредственно для данного атома (иона) в данном кристалле в определенном квантовом состоянии. Безусловно, это дает более надежные результаты в отношении определения магнитной структуры (см., например, [83]). Кроме того, это позволяет сделать определенные выводы о состоянии магнитного атома в кристалле.

Форм-факторы переходных 3d-металлов. Марганец. Ситуация с маргандцем (в металлическом состоянии и в химических соединениях) хорошо иллюстрирует сделанные выше утверждения. На рис. 26 приведены зависимости форм-фактора от вектора рассеяния κ . Приведены экспериментальные результаты ранней работы [201] по нейтронографическому исследованию магнитной структуры MnO , MnF_2 , Mn_2Sb и $Mn(La_{0,65}Ca_{0,35})O_3$. В этих соединениях марганец присутствует в виде иона Mn^{2+} и, возможно, Mn^{3+} . Видно,

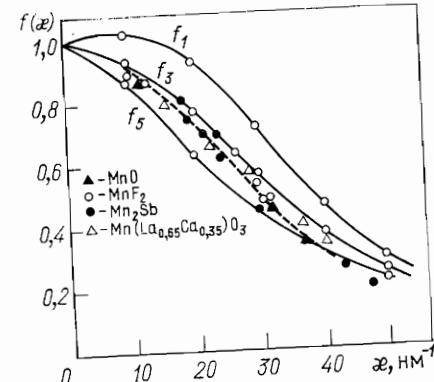


Рис. 26. Магнитный форм-фактор марганца. Экспериментальные точки [201]:

△ — MnO ; ○ — MnF_2 ; ● — Mn_2Sb ; △ — $Mn(La_{0,65}Ca_{0,35})O_3$. Пунктирная кривая рассчитана для иона Mn^{2+} ; сплошные кривые — форм-фактор для металлического марганца [223]

что в пределах погрешностей эксперимента при исследовании соединений с ионами Mn^{2+} можно пользоваться единым форм-фактором. Аналогичные результаты получены в работах [122, 135] с другими соединениями марганца.

Ситуация существенно усложняется при исследовании металлического марганца. α -Марганец обладает сложной ОЦК-атомной структурой с 58 атомами в элементарной ячейке. Имеется четыре типа атомов в структуре, находящихся в различных по симметрии положениях: два атома находятся в позиции с симметрией $\bar{4}3m$ (I), восемь — в позиции $3m$ (II), двадцать четыре — в позиции m (III) и оставшиеся двадцать — в аналогичной позиции m (IV). Магнитная структура α -Mn исследовалась ранее в работах [139, 200], в которых было установлено наличие магнитного упорядочения при низкой температуре. В более позднем исследовании [223] установлено, что все атомы марганца в структуре несут магнитный момент, однако спины атомов типа I и II существенно больше, чем спины атомов типа III и IV; кроме того, положения III и IV расщепляются на два каждое. Использовать приведенный на рис. 26 для иона Mn^{2+} экспериментально полученный форм-фактор в данном случае можно лишь в первом приближении. Поэтому были использованы f -кривые, рассчитанные по изложенному выше методу [214]. Так как распределение электронов в металлическом марганце не известно, экспериментальные данные обрабатывали с использованием пяти f -кривых, соответствующих пяти произвольно выбранным вариантам распределения электронов по $3d$ и $4s$ -состояниям:

$$\begin{aligned} f_1 &= (1/0,8) \quad (f_{3d} = 0,2f_{4s}), \\ f_2 &= (1/0,9) \quad (f_{3d} = 0,1f_{4s}), \\ f_3 &= f_{3d}, \\ f_4 &= (1/1,1) \quad (f_{3d} + 0,1f_{4s}), \\ f_5 &= (1/1,2) \quad (f_{3d} + 0,2f_{4s}). \end{aligned} \quad (25.16)$$

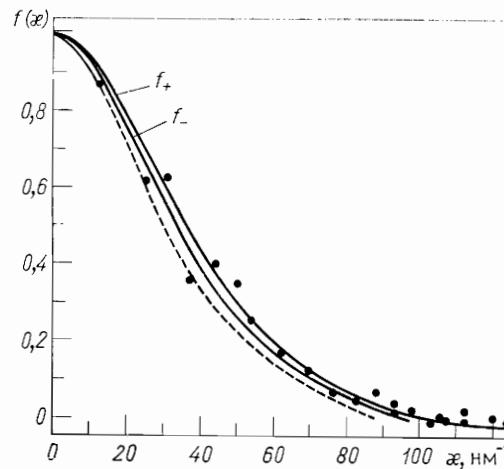


Рис. 27. Форм-фактор магнитного рассеяния металлического железа и иона Fe^{3+} . Экспериментальные точки — данные работы [202]; сплошные кривые — результаты расчета [222] для свободного атома при пяти 3d-электронах со спином, параллельным намагничению, f_+ , и одном — антипараллельном, f_- ; пунктирная кривая — форм-фактор иона Fe^{3+} [172].

Здесь f_{3d} и f_{4s} — форм-факторы 3d- и 4s-электронов, а распределение их учитывается весовыми коэффициентами. Кривые f_1 , f_3 , f_5 приведены на рис. 26 вместе с форм-фактором иона Mn^{2+} . Обращает на себя внимание тот факт, что из-за большого вклада 4s-электронов кривая f_1 имеет максимум при $\kappa > 0$, а не при $\kappa = 0$. Это связано с тем, что 4s-электроны в кристалле существенно делокализованы и вклад соответствующего радиального интеграла относительно велик. Анализ показывает, что увеличение доли 4s-электронов приводит к значительному изменению форм-фактора (30—40% при некоторых значениях κ).

Использование этих кривых в работе [223] привело к тому, что в зависимости от выбранного форм-фактора в рамках принимаемой магнитной структуры магнитные моменты атомов I—IV, получаемые минимизацией Φ (25.6), меняются на 30—40%. Так же сильно зависит от выбора форм-фактора сама магнитная структура, в частности ориентация магнитных моментов относительно осей кристалла. Ясно, что в такой ситуации нельзя надежно определить ни значения магнитных моментов атомов, ни тип самой магнитной структуры кристалла.

Из сравнения кривых на рис. 26 видно, что измеренный в работе [201] форм-фактор иона Mn^{2+} расходится с кривой $f_3 = f_{3d}$, т. е. с кривой для 3d-электронов в металле. Вообще говоря, эти данные не должны совпадать. Однако более поздние измерения форм-фактора иона марганца Mn^{2+} в MnO [135] показали, что экспериментальные точки близки к кривой f_{3d} , см. рис. 26.

Железо. Исследование форм-фактора металлического железа было проведено на монокристаллическом образце с помощью поляризованных нейтронов [199, 202]. Полученные [202] результаты приведены на рис. 27 точками. Сплошные кривые отражают

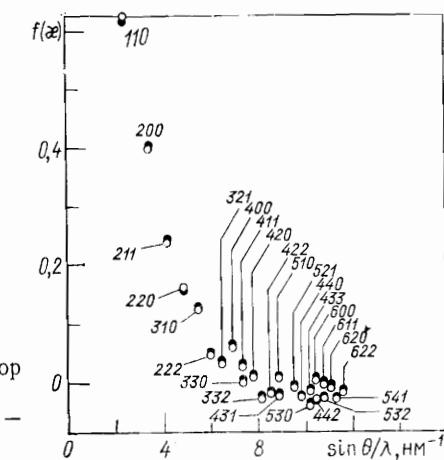


Рис. 28. Анизотропный форм-фактор магнитного рассеяния на железе: ○ — экспериментальные данные [202]; ● — расчетные данные [160].

результаты теоретического расчета [222] для сферически-симметричного атома железа в $3d^5$ - и $3d^1$ -состояниях. Пунктиром изображена кривая форм-фактора иона Fe^{3+} в магнетите [172]. Экспериментальные точки для атомов железа в металле лежат несколько выше кривой f_+ в области малых κ , что указывает на небольшую сжатость спиновой плотности 3d-электронов в металле по сравнению со свободным атомом.

Вместе с тем положение экспериментальных точек в области больших κ говорит об анизотропии электронного распределения в атомах железа в металле. На рис. 28 те же экспериментальные точки [202] представлены в другом масштабе, причем погрешность примерно соответствует величине кружка. Видно, что точки при одних и тех же значениях κ систематически расходятся, что с несомненностью связано с асферичностью электронного распределения.

В работах [105, 218] разработан метод учета асферичности электронного распределения в атомах 3d-переходных металлов, находящихся в кристаллическом поле кубической, тетрагональной и гексагональной симметрии. Например, в ОЦК-железе в поле кубической симметрии 3d-уровень расщепляется на дважды вырожденный e_g и трижды вырожденный t_{2g} подуровни, симметрия которых существенно различается. С помощью радиальных интегралов $\langle j_k(\kappa) \rangle$ и заселенности подуровней γ согласно формуле (25.9) форм-фактор в этом случае описывается как

$$f(\kappa) = \langle j_0(\kappa) \rangle + \left(\frac{5}{2} \gamma - 1 \right) A(\kappa) \langle j_4(\kappa) \rangle. \quad (25.17)$$

Заселенность γ описывает относительное число электронов на e_g подуровне: $\gamma = 4/10$ для идеального электронного распределения в свободном атоме (тогда $f = \langle j_0 \rangle$) и отличается от этого значения

при преимущественном заполнении какого-либо подуровня. (Так, в железе преимущественно заполнен e_g -подуровень, а в никеле — t_{2g} -подуровень, а в гексагональном кобальте распределение близко к идеальному, см., например, [24].)

Коэффициент $A(\boldsymbol{\chi})$ учитывает ориентацию вектора рассеяния $\boldsymbol{\chi}$ по отношению к координатным осям, связанным с атомом; A может быть выражен либо через направляющие косинусы вектора $\boldsymbol{\chi}$ в атомной системе координат, либо через индексы Миллера. В последнем случае для разбираемого примера

$$A(hkl) = \frac{h^4 + k^4 + l^4 + 3(h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \quad (25.18)$$

Таким образом, оставаясь в рамках сферически-симметричных радиальных интегралов $\langle j_k(\boldsymbol{\chi}) \rangle$, можно описать анизотропию форм-фактора, основываясь на существенно различной зависимости каждого из $\langle j_k \rangle$ от $\boldsymbol{\chi}$.

Обнаружение в железе небольшой и отрицательной по отношению к локализованным моментам равномерно распределенной по кристаллу намагниченности [199] позволило предложить интерпретацию экспериментальных результатов для железа с помощью локализованных перекрывающихся волновых $3d$ -функций с учетом взаимодействия между ближайшими соседями [160]. Сопоставление рассчитанных по этой теории и экспериментальных [202] точек сделано на рис. 28.

Все эти данные позволили установить электронное строение железа. В работе [202] предполагается, что появляющийся в макроскопических измерениях атомный магнитный момент $2,18 \mu_B$ складывается из $+2,39 \mu_B$ $3d$ -электронов и $-0,21 \mu_B$ $4s$ -электронов (см. выражение (25.15)). При этом $3d$ -электроны занимают преимущественно e_g -подуровни. Детальный анализ распределения намагниченности в железе и его сплавах можно найти в работах [195, 196, 199], а также в книгах [64, 134].

Вклад делокализованных $4s$ -электронов в форм-фактор не представлен на рис. 27 и 28. Он может быть обнаружен только при рассеянии на малые углы (при малых $\boldsymbol{\chi}$), меньших того угла, при котором наблюдается первое брэгговское отражение (110) [195]. Поэтому на брэгговском рассеянии он не сказывается.

Кобальт. Экспериментально измеренный форм-фактор кобальта в ГПУ-[157] и ГЦК-фазах, стабилизированный 8 ат. % железа — $\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}$ [171], представлен на рис. 29. Обе серии точек хорошо ложатся на одну кривую, однако точки, соответствующие ГЦК-фазе, больше отклоняются от плавной кривой, чем точки ГПУ-фазы. Это связано с большим отклонением спиновой плотности от сферической симметрии у атомов ГЦК-фазы, чем у атомов ГПУ-фазы. Более подробный анализ показал, что в ГПУ-кобальте спиновая плотность, локализованная вблизи атомов кобальта, обладает

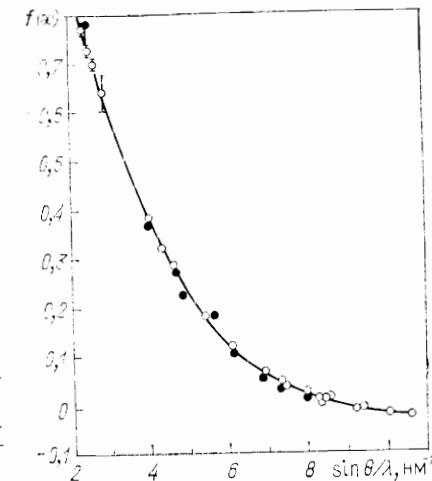


Рис. 29. Форм-фактор магнитного рассеяния на металлическом кобальте:
○ — гексагональный кобальт [157]; ● — гранецентрированный кубический кобальт, стабилизированный 8 ат. % железа [171]

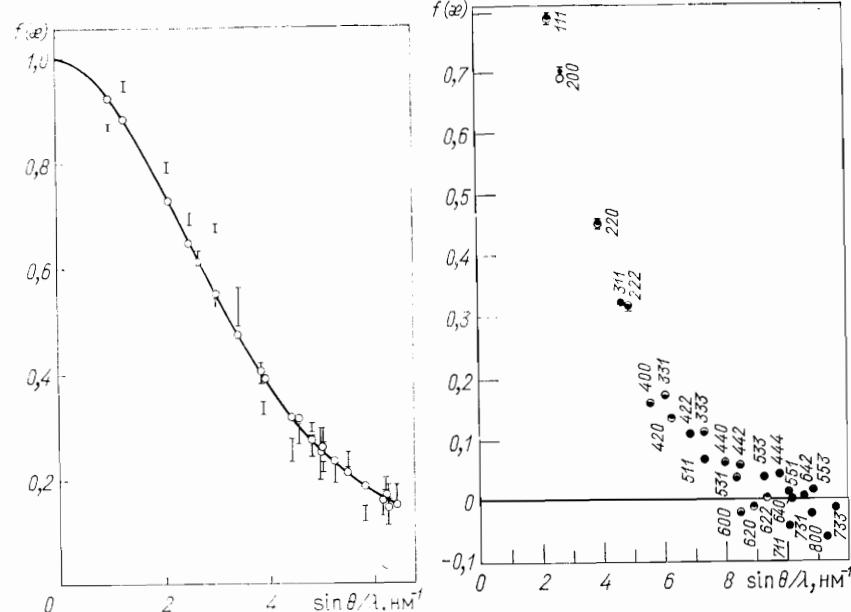
практически сферическим распределением, радиальная часть которого хорошо согласуется с вычисленными значениями [106]. В промежутке между атомами имеется небольшая постоянная намагниченность противоположного знака. Общий магнитный момент кобальта в ГПУ-модификации $1,71 \mu_B$ складывается из $3d$ -спина $1,86 \mu_B$, $3d$ -орбиты $0,13 \mu_B$ и делокализованной спиновой плотности — $0,28 \mu_B$.

На рис. 30 представлен форм-фактор иона Co^{2+} в антиферромагнетике CoCO_3 [83]. Для теоретического расчета форм-фактора для иона Co^{2+} в CoCO_3 была разработана процедура расчета с учетом вклада в магнитный момент спина и орбиты, а также волновых функций иона в поле октаэдрической симметрии. Видно, что экспериментальные точки отклоняются от кривой, соответствующей сферической симметрии. Это отклонение связывают с асферичностью, вызванной химическим взаимодействием иона кобальта с лигандами.

Магнитная структура CoCO_3 изучалась ранее на порошковых образцах с использованием форм-фактора Co^{2+} для других соединений этого иона [2, 60]. Было принято, что магнитные моменты ионов Co^{2+} в антиферромагнитной структуре CoCO_3 ориентированы под некоторым углом к оси симметрии 3-го порядка. Однако более точный эксперимент [83] с использованием расчетного форм-фактора Co^{2+} в данном соединении показал, что магнитные моменты ионов кобальта лежат вблизи плоскости (см. разд. 14). Это еще один пример, показывающий важность умения корректно учитывать форм-фактор в нейтронографических исследованиях.

Форм-фактор Co^{2+} в CoO исследован в работе [140].

Никель. Форм-фактор ГЦК никеля измерен в работах [155, 156] (рис. 31). Использование изложенной выше теории позволило

Рис. 30. Форм-фактор иона Co^{2+} в CoCO_3 [83]Рис. 31. Форм-фактор иона Co^{2+} в CoCO_3 [83].
● — экспериментальные; ○ — расчетные данные

получить хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений. В отличие от ОЦК-железа, в ГЦК-никеле преимущественно заполнен подуровень t_{2g} . Экспериментально измеренный магнитный момент $+0,606 \mu_B$ на 1 атом предполагается состоящим из $+0,656 \mu_B$ 3d-спина, $+0,055 \mu_B$ 3d-орбиты и $-0,105 \mu_B$ 4s-электронов.

Исследование влияния сплавления с 4d-металлами на форм-фактор никеля проведено в работе [189].

Титан, ванадий, хром, скандий. Сведения о форм-факторах Ti, V, Cr и Sc более скучны, ибо эти элементы не образуют ферромагнитных соединений и их атомы не имеют значительного магнитного момента. Обсуждение экспериментальных данных и сравнение их с расчетными можно найти в работах [142, 166, 198, 208].

Упорядочение в сплавах 3d-металлов, их магнитная структура, а также взаимное влияние компонентов на парциальные атомные магнитные моменты интенсивно исследовались нейтронографическими методами (см. [24, 64, 134]). Как уже указывалось выше, в этом случае выбираемая априори модель форм-фактора существенно влияет на величину получаемых из эксперимента магнитных моментов. Поэтому к результатам таких работ следует относиться с

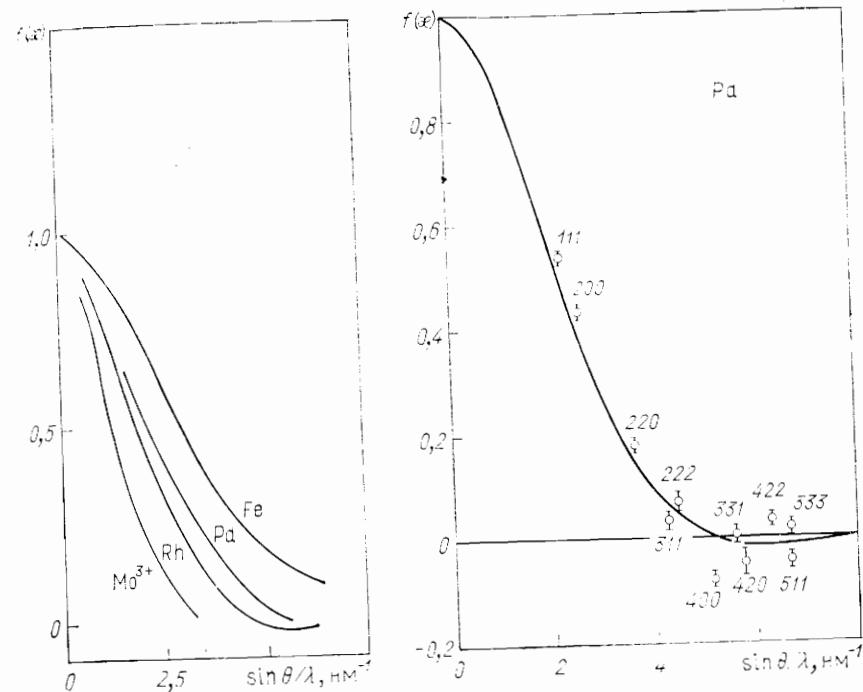


Рис. 32. Форм-факторы некоторых 4d-элементов [197]

Рис. 33. Форм-фактор палладия (в магнитном поле 57,2 кЭ) [88].
Экспериментальные результаты при 4,2 К приведены точками, сплошная кривая — расчет по формуле (25.19) с $\alpha=0$, $\gamma=0,4$

осторожностью, с достоверностью принимая только тенденцию изменения моментов. Предложен [159] метод измерения парциальных моментов непосредственно из эксперимента без привлечения к расчетам форм-фактора. В работе [205] этот метод использован для исследования влияния упорядочения в эквиатомном сплаве FeCo на электронную структуру атомов.

4d-металлы. Среди 4d-металлов нет ферро- или антиферромагнетиков. Тем не менее соединения этих металлов и особенно их сплавы с 3d-металлами проявляют свойства, связанные с магнитоупорядоченным состоянием. Так, были измерены форм-факторы некоторых атомов и ионов 4d-элементов (рис. 32) в их сплавах [197]. За счет большей протяженности 4d-оболочки кривые для 4d-элементов круче спадают с увеличением x , чем для железа. В некоторых случаях было установлено, что электронная структура атома 4d-элемента в упорядоченном сплаве зависит от кристаллографического положения (от окружения). Так, в упорядоченных сплавах железа с рожением

дием и палладием форм-факторы для двух кристаллографических положений атомов Fe оказались [196, 197] существенно различными.

Индуктированный внешним магнитным полем атомный магнитный момент палладия был исследован в работе [188]. В поле 57,2 кЭ магнитный момент оказался равным $(7,5-8) \cdot 10^{-3} \mu_B$. Форм-фактор палладия приведен на рис. 33, расчет выполнен по формуле

$$f(\chi) = \frac{2}{g} (1 + \alpha) \left[\langle j_0 \rangle + \left(\frac{5}{2} \gamma - 1 \right) A(hkl) \langle j_4 \rangle \right] + \\ + [(g-2)/g] f_0 - (2/g) \alpha \delta(\chi), \quad (25.19)$$

являющейся развитием представленного ранее соотношения (25.15). Первое слагаемое описывает анизотропное рассеяние на d -оболочке (см. выражение (25.17), g — фактор Ланде (в данном случае $g = 2,20$), второе слагаемое отражает вклад орбитального движения электронов в магнитный момент атома, третье — вклад от постоянной намагченности, связываемой обычно с поляризацией s -электронов (α определяет долю вклада этой части рассеяния). Сплошная кривая на рис. 33 получена для $\alpha = 0$ и сферически-симметричного распределения локализованного магнитного момента ($\gamma = 0,4$). В работе [104] полученные результаты обсуждаются в рамках метода присоединенных плоских волн.

Представленный на рис. 33 форм-фактор Pd используется при исследованиях соединений других $4d$ -элементов, например атомов Rh в сплаве Ni — Rh [189].

Форм-фактор Pt рассчитан в работе [217].

Редкоземельные металлы. Расчет форм-фактора атомов редкоземельных металлов (РЗМ) более труден, чем для $3d$ -металлов. Атомный момент у РЗМ складывается из вклада спина и орбиты (исключением из этого правила является гадолиний, у которого орбитальное квантовое число равно нулю). Поэтому при расчете $f(\chi)$ надо учитывать обе составляющие в выражении (25.14). Кроме того, $4f$ -электроны, определяющие магнитный момент РЗМ, более локализованы, а обменное взаимодействие через электроны проводимости носит более дальнодействующий характер; большее число соседей участвуют в обмене, что приводит к усложнению характера магнитной структуры.

Вместе с тем локализация $4f$ -оболочки позволяет предполагать, что атомы РЗМ в металле находятся в состоянии, близком к ионному Re^{3+} . Действительно, в РЗМ происходит последовательная застройка $4f$ -оболочки, в то время как в образовании химической связи — ионной или металлической — участвуют внешние $5d$ - и $6s$ -электроны (последних у всех РЗМ одинаковое число — три).

Более высокие значения энергии внутренних атомных электронных уровней в РЗМ приводят к тому, что становятся заметными релятивистские эффекты. Их учет [80, 206] отражает тот факт, что внутренние s -электроны располагаются ближе к ядру и обеспечивают

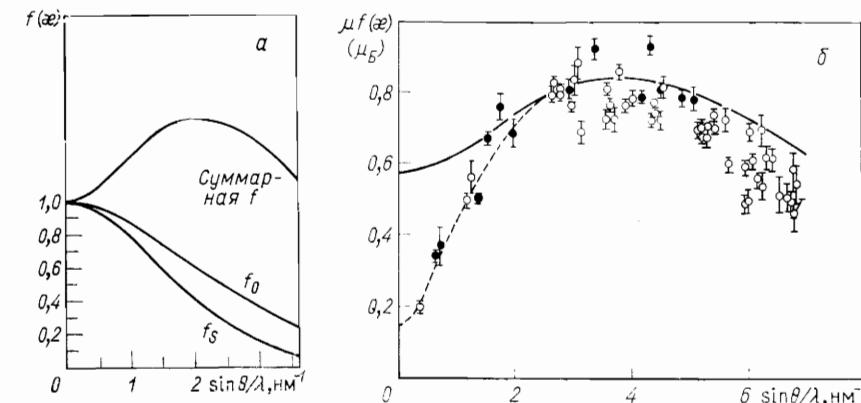


Рис. 34. Схематическая зависимость форм-фактора иона Sm^{3+} от $\chi/4\pi$ (а) и результаты экспериментального исследования форм-фактора самария [163] (атомы в кубических позициях) (б)

большую экранировку, а это, в свою очередь, вызывает расширение $4f$ -оболочки; кривые $\langle j_k(\chi) \rangle$ в релятивистском случае быстрее спадают с увеличением угла, чем в классическом.

Кроме того, участие орбиты в магнетизме РЗМ делает очень большой магнитную анизотропию, что приводит к неколлинеарным структурам.

При атомном магнитном моменте, состоящем из орбитального и спинового вкладов, внешнее поле может управлять только ориентацией суммарного момента, да и то в случае, если энергия магнитной анизотропии не очень велика. Поэтому отделение магнитного рассеяния от ядерного, основанное на изменении сомножителя M в ферромагнитных материалах, в данном случае существенно усложняется. Соответствующий анализ применительно к металлическому тербию проведен в работе [209].

Нейтронографические исследования РЗМ затруднены еще тем, что многие из них имеют очень большие сечения поглощения тепловых нейtronов (см. табл. 2 в т. 1). Поэтому прецизионные измерения ведутся на образцах, приготовленных специально из изотопов, сечение поглощения нейtronов у которых мало.

В соответствии с выражением (25.14) суммарный форм-фактор определяется орбитальной и спиновой составляющими. При этом существенно, что f_s и f_0 по-разному зависят от χ ; такая зависимость для самария приведена на рис. 34, а. В том случае, когда весовые множители при f_0 и f_s не различаются знаком, суммарная f -кривая примерно повторяет ход составляющих. Однако если весовые множители различаются знаком, суммарная f -кривая существенно отличается от исходных. Если они равны и противоположны по знаку, то результирующая f -кривая представляет собой разность двух исход-

ных кривых. Ход кривых $f_s(x)$ и $f_0(x)$ таков, что различие между ними наибольшее при $(x/4\pi) = 0,4 \div 0,5 \text{ \AA}^{-1}$, поэтому суммарный форм-фактор имеет максимум в указанной области. Эта особенность присуща и самарию; в частности, у иона $\text{Sm}^{3+}(S = \frac{5}{2}, L = 5, J = \frac{5}{2})$ орбитальный весовой множитель (см. выражение (25.14)) равен +6, а спиновый — 5, $f = 6 f_0 - 5 f_s$. Кривые, приведенные на рис. 34, *a*, соответствуют именно такому случаю.

Нейтронографические данные получены для металлического самария на моноизотопном образце ^{154}Sm [163]. Кристаллическая структура самария представляется девяностолистной плотнейшей упаковкой, в которой имеются два сорта атомной координации: положения Γ (гексагональные) с симметрией $3m$ и положения K (кубические) с симметрией $\bar{3}m$ (см. 124, 64]). Экспериментальные трудности позволили измерить с достаточной степенью точности только те отражения, которые определяются атомами в положениях K . На рис. 34, *b* приведены экспериментальные результаты в виде зависимости магнитной амплитуды μf от $x/4\pi$. В принципе результаты полностью соответствуют сказанному выше. Теоретический расчет (сплошная кривая) проведен по методу, предложенному в работе [150] для некоторых вкладов различных состояний в волновую функцию основного состояния. Кривой на рисунке соответствует фактор $g < J_z > = 0,571$.

Из нейтронографического эксперимента следует, что суммарный атомный магнитный момент Sm 0,15 μ_B состоит из вкладов 4f-орбитального момента (3,42 μ_B), 4f-спина ($-2,85 \mu_B$), поляризации электронов проводимости, 5d- и 6s-электронов ($-0,42 \mu_B$). Учет последних позволил объяснить занижение экспериментальных данных при малых значениях $x/4\pi$, см. рис. 34, *b*.

Аналогичный результат получен для Sm в интерметаллическом соединении SmCo_5 [81].

Из числа РЗМ наиболее полно исследованы распределение спиновой плотности и форм-фактор в гадолинии [164]. (Напомним, что у Gd магнитные свойства определяются полностью спином электронов.) Как известно, Gd — ферромагнетик с $T_C = 293,2 \text{ K}$. Нейтронографически исследован монокристалл изотопа ^{160}Gd , имеющий малое сечение поглощения нейtronов. Измерения проводились при двух значениях температуры: ниже T_C (96 K) и выше T_C (313 K) в магнитном поле 12,5 кэ; в последнем случае измерялся форм-фактор, определяемый той частью электронной плотности, которая связана с намагниченностью в поле указанной напряженности. Результаты в двух сериях экспериментов совпали. Измерен также форм-фактор иона Gd^{3+} в Gd_2O_3 . Результаты представлены на рис. 35.

Анализ результатов показывает, что форм-фактор слабо (но заметно) зависит от того, в каком состоянии находится атом Gd . Сравнение

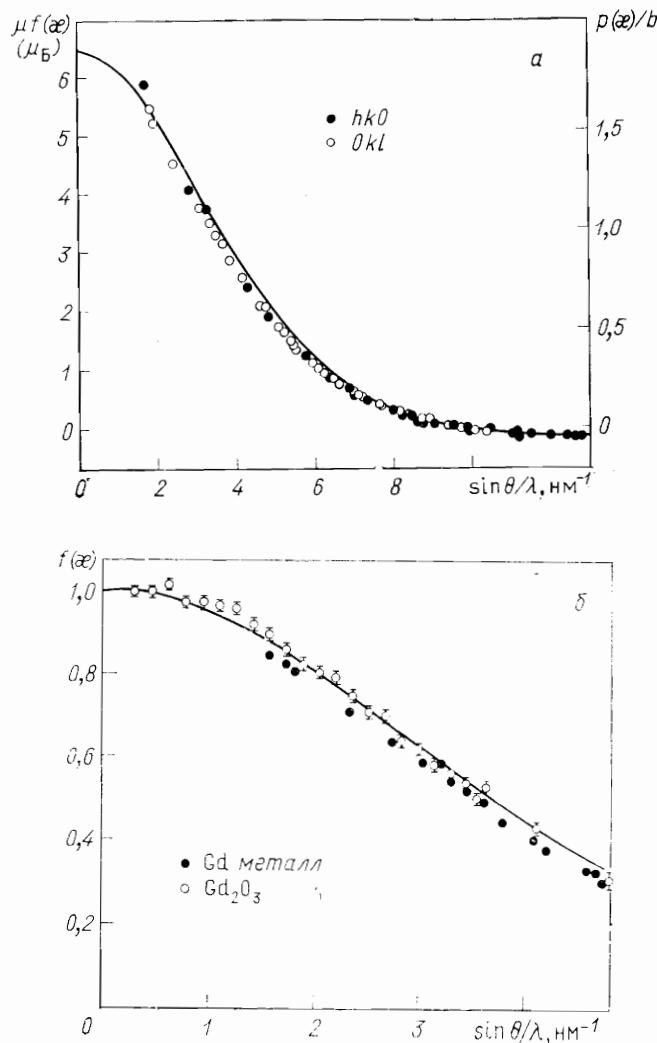


Рис. 35. Форм-фактор металлического гадолиния (в единицах $\mu f, \mu_B$) (*a*) и иона гадолиния Gd^{3+} в Gd_2O_3 (*b*) [164]:

$p(x)/b$ — отношение амплитуд магнитного $p(x)$ и ядерного b рассеяния. Сплошные кривые рассчитаны по данным работы [80]. Данные по металлическому гадолинию нормированы на магнитный момент $6,42 \mu_B$, определенный из макроизмерений

с расчетом, проведенным в нерелятивистском приближении, обнаруживает в металле заметное расхождение между теорией и экспериментом (см. рис. 35, *a*); это расхождение уменьшается, если расчет основывается на волновых функциях Хартри — Фока — Слей-

тера. Учет электронов проводимости в металле мало влияет на расчетные значения форм-фактора.

Данные о форм-факторах других РЗМ можно найти в работах: Ce — [67], Nd — [67, 82], Tb — [146, 209], Er — [207], Tm — [84, 147].

В работах [137, 138, 150] развит формализм тензорных операторов, позволяющий рассчитать магнитный форм-фактор исходя из спектроскопического терма иона. Этот метод позволяет подойти к определению основного состояния иона в конкретном соединении на основе достаточно точно измеренного форм-фактора (см., например, [67, 81, 192]).

Актиноиды. Из числа актиноидов наиболее подробно исследован форм-фактор урана в соединениях UO_2 , UP, UN и др. (см. [64]). Можно считать установленным, что магнитные свойства соединений урана связаны с $5f$ -электронами. В частности, при исследовании US [213] было установлено, что магнитный момент ионов урана определяется главным образом $5f$ -электронами. Небольшой отрицательный вклад вносят $7s$ - или $6d$ -оболочки. При сравнении измеренного экспериментально форм-фактора урана в сульфиде с рассчитанным для свободного иона (с различным числом $5f$ -электронов) и иона в кристаллическом поле кубической симметрии наилучшее согласие получено для ${}^3\text{H}_4$ -состояния с $5f^2$ электронной конфигурацией. Магнитный момент иона при этом составляет $1,7 \mu_\text{B}$.

В работе [148] форм-фактор Ru в RuFe_2 анализировали с помощью теории форм-факторов РЗМ.

Влияние химической связи. В связи с тем, что в образовании химической связи и возникновении магнетизма $3d$ -металлов принимают участие одни и те же электроны внешних электронных оболочек, имеется сильно выраженное влияние химической связи на магнитный форм-фактор. Так как в данном случае речь идет о внешних электронах, то наибольшее влияние химическая связь оказывает на f -кривую при малых χ . Этот эффект наблюдался в NiO [61, 100]; было найдено отклонение от нормировки на единицу форм-фактора при $\chi \rightarrow 0$. Впоследствии в работе [170] с помощью поляризованных нейтронов удалось показать перераспределение электронов в MnF_2 по отношению к чисто ионной модели и непосредственно обнаружить пространственное распределение ковалентных электронов.

Теоретические исследования эффекта ковалентности были проведены в работах [126, 190, 216] (см. также [151]). Показано [190], что ковалентность может привести к сильному искажению обычной кривой форм-фактора за счет вклада спиновой плотности от электронов перекрывания и избыточной спиновой плотности на лигандах.

В заключение сформулируем основные выводы. В обычных нейтронографических исследованиях магнитной структуры можно

использовать атомные кривые форм-факторов, известные сейчас практически для всех магнитоактивных атомов. При прецизионном нейтронографическом исследовании сложной магнитной структуры или ее деталей в случае необходимости сделать выбор между моделями, почти одинаково проявляющими себя в эксперименте, к выбору угловой зависимости форм-фактора нужно подходить с осторожностью. В этом случае может быть рекомендован путь теоретического расчета форм-фактора из данных о состоянии свободного атома с учетом влияния на это состояние конкретного кристаллического поля (см. выше пример с CoCO_3).

Возможно также f -кривую задавать аналитически с помощью параметрического математического выражения, чтобы в процессе уточнения магнитной структуры уточнялись и эти параметры. Например, в работах [85, 164] для описания форм-фактора РЗМ предложено математическое выражение с несколькими параметрами, взятыми из расчетов волновых функций методом Хартри — Фока [107]: коэффициентами c_i в представлении $R_{4f}(r)$, суммой четырех членов типа $r^4 \exp(-z_i r)$ и соответствующими степенными коэффициентами z_i . Для Gd [164] это математическое выражение имеет вид

$$\langle j_0 \rangle = \sum_{ij} c_i c_j N(z_i + z_j, b), \quad (25.20)$$

где

$$N(a, b) = 40320 \frac{a^7 - 7a^5 b^2 + 7a^3 b^4 - ab^6}{(a^2 + b^2)^8}. \quad (25.21)$$

Из восьми параметров четыре были приняты подгоночными, но в результате перенормировки в итоге изменялись все параметры. Было получено идеальное совпадение экспериментальных точек с теоретическим расчетом (в релятивистском приближении). Остается неясным, каким значениям параметров отдавать предпочтение — рассчитанным или полученным подгонкой эксперимента к теории. Решение проблемы форм-фактора в магнитной нейтронографии связано с физической интерпретацией этих параметров.

В связи с этим отметим работы [56, 58, 210], моделирующие электронную плотность в кристалле с помощью разложения по атомным радиальным функциям; коэффициентами этого разложения являются матрицы зарядов-порядков связей. Последние имеют в квантовой химии хорошо известный физический смысл. Сопоставление электронной плотности $\rho_e(r)$ из рентгеновского эксперимента и рассчитанной из теории $\rho_p(r)$ при использовании метода наименьших квадратов позволяет найти эти коэффициенты. Возможно, аналогичный подход в магнитной нейтронографии обеспечит связь электронного распределения в кристаллах с интенсивностью магнитного рассеяния.

26. Методы выделения магнитной составляющей при рассеянии нейтронов

Постановка задачи. Из предыдущего рассмотрения ясно, что когерентное магнитное и когерентное ядерное виды рассеяния дают соизмеримый вклад в интенсивность. В разд. 17 было показано, что в случаях, когда атомная и магнитная ячейки совпадают, максимумы когерентного ядерного и магнитного рассеяния также совпадают по своему угловому расположению. Это имеет место во всех ферро- и некоторых антиферро- и ферромагнетиках. Возникает проблема разделения вкладов магнитного и ядерного рассеяния. В антиферромагнетиках с увеличенной (по сравнению с атомной) ячейкой и тем более в модулированных структурах без элементарной ячейки эта проблема сохраняется в связи с тем, что часть отражений может по-прежнему совпадать, а часть — перекрываться в связи с конечным разрешением нейтронных установок (см. разд. 12, т. 1). Особенno это касается сателлитных отражений, индицирование которых представляет собой сложную задачу.

Существует также проблема отделения интенсивности магнитного рассеяния (равно как и ядерного) от фоновой «подложки», вызванной либо диффузным парамагнитным рассеянием, либо близким магнитным порядком, либо термодиффузным рассеянием.

В данном разделе будут описаны различные методы выделения магнитной компоненты из общей картины рассеяния нейтронов.

Расчет ядерного рассеяния. Наиболее простой случай — ферромагнитный кристалл, атомная структура которого известна с хорошей точностью (это касается позиционных и тепловых параметров, а также точности знания амплитуд когерентного ядерного рассеяния b входящих в состав кристалла атомов). В этом случае интенсивность ядерного рассеяния может быть определена с хорошей точностью по известным формулам интенсивности (см. гл. 3 т. 1). Интенсивность магнитного рассеяния определяется разностью экспериментально измеренных и рассчитанных ядерных величин.

Выделение магнитного рассеяния с помощью изменения температуры и магнитного поля. Другим простым традиционным способом отделения магнитного рассеяния от ядерного является съемка при различной температуре. Действительно, если точка фазового перехода в ферро- (T_C — температура Кюри) или антиферромагнитное (T_N — температура Нееля) состояние известна, съемка при температуре выше $T_{C,N}$ дает возможность определить вклад ядерного рассеяния в общую картину и экстраполировать этот вклад на $T < T_{C,N}$. Затем этот вклад может быть вычен из общей интенсивности. Этот метод широко используется для получения данных не очень высокой точности для не очень сложных магнитных структур. На рис. 36 приведен пример такого эксперимента [119]. Ввер-

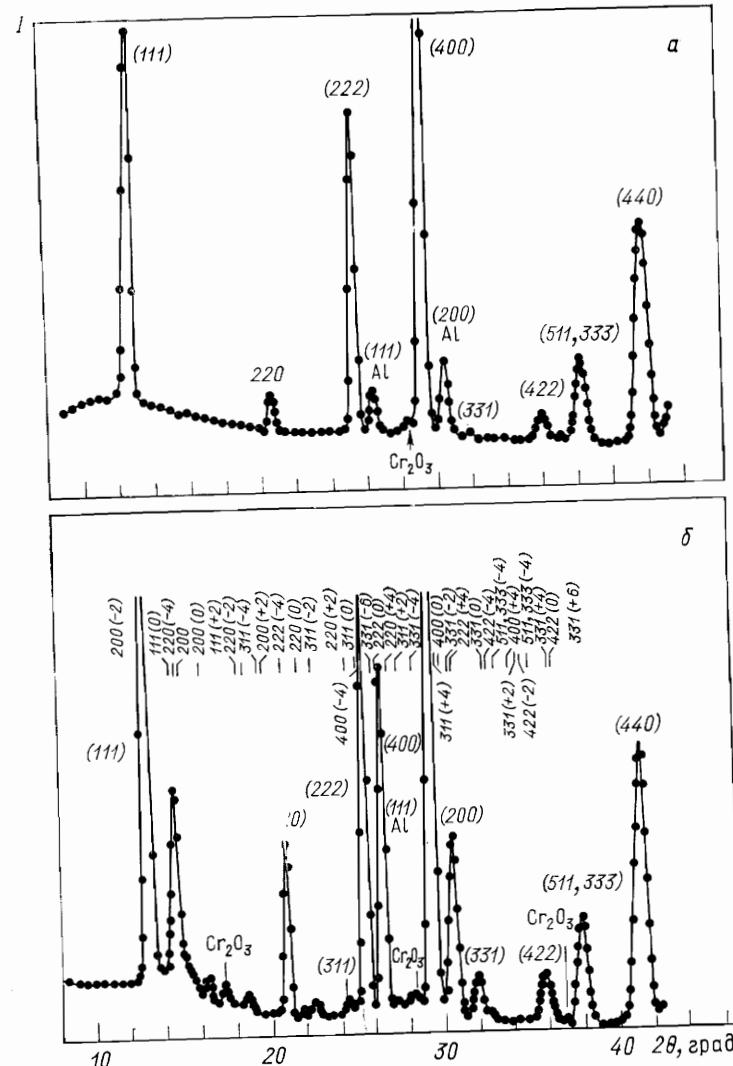


Рис. 36. Нейтронограммы $MnCr_2O_4$, полученные при температуре 298 К (а) и 4,2 К (б) ($\lambda=0,106$ нм) [119]

ху дана нейтронограмма шпинели $MnCr_2O_4$, полученная при комнатной температуре. Отмечены индексы максимумов ядерных отражений, а также максимумы, вызванные присутствием Cr_2O_3 и алюминиевого контейнера. Обращает на себя внимание нерегулярный ход фоновой кривой, определяемый предположительно близким магнитным порядком. На рисунке внизу представлена нейтронограмма того же образца, снятая при температуре жидкого гелия

(т. е. ниже T_N). Вверху отмечены индексы магнитных отражений — основных и сателлитных, определяемых спиральной магнитной структурой. Линия фона стала еще более нерегулярной из-за наложения большого числа слабых отражений. В этих условиях определение интенсивности дифракционных максимумов, в особенностях магнитных, может быть сделано лишь с большой погрешностью.

Кроме того, переход в магнитоупорядоченное состояние часто сопровождается изменениями атомной кристаллической структуры. В результате на нейtronограмме могут появиться дополнительные максимумы, установить природу которых (ядерная или магнитная) не всегда просто. Так, например, при исследовании магнитной структуры V_2O_3 [158] структурный фазовый переход сильно затруднил решение вопроса о наличии магнитного упорядочения в этом соединении при низкой температуре и его характере.

Отмеченные способы, безусловно, не являются прецизионными. Однако они кроме простоты обладают еще тем преимуществом, что не требуют специальной аппаратуры, связанной с техникой поляризации нейтронов, и обеспечивают большую светосилу (интенсивность). Поэтому часто эти методы комбинируют с более точными.

Для выделения магнитного рассеяния при исследовании ферромагнитных материалов можно использовать метод, основанный на зависимости магнитной структурной амплитуды от вектора \mathbf{M} (см. формулу 17.20)). Действительно, если атомные магнитные моменты параллельны вектору рассеяния \mathbf{e} , вектор \mathbf{M} равен нулю. Наоборот, если магнитные моменты лежат в плоскости рассеяния, $|\mathbf{M}|^2 = 1$. Следовательно, если в процессе съемки нейtronограммы наложить на образец магнитное поле достаточной напряженности, чтобы ориентировать все магнитные моменты ферромагнетика вдоль поля, можно изменением ориентации поля относительно вектора рассеяния либо подавить магнитное рассеяние ($\mathbf{M} = 0$), либо сделать его максимальным ($\mathbf{M}^2 = 1$). Разностная нейtronограмма будет представлять собой вклад одного магнитного рассеяния. Соответствующая аппаратура — магнит и криостат — описана в работах [141, 221]. Из-за того, что трудно осуществить эксперимент с ориентацией магнитного поля \mathbf{H} вдоль вектора рассеяния (полюса магнита попадают в нейtronный пучок), иногда используют съемку при $\mathbf{H} \perp \mathbf{e}$ и съемку без поля. В последнем случае величина $|\mathbf{M}|$ принимает некое усредненное значение, разное для образцов различной сингонии [194].

Надо отметить, что при использовании этого метода необходимо быть уверенным в том, что напряженность поля достаточна для насыщения. Кроме того, сложность возникает в случае, когда атомный магнитный момент определяется суммой спиновой и орбитальной компонент. В этом случае поле «управляет» полным моментом, а орбитальная и спиновая составляющие образуют определенный угол с \mathbf{H} (при $\mu_B H$, меньших энергии спин-орбитального взаимо-

действия). Кроме того, надо иметь в виду, что интенсивность сателлитных отражений иначе зависит от направления намагниченности, чем интенсивность основных отражений.

Поляризованные нейтроны. Техника поляризованных нейтронов позволяет в некоторых случаях существенно повышать точность измерений, однако есть проблемы, которые без применения этой техники не могут быть решены.

Дифференциальное сечение когерентного рассеяния в ферромагнетике

$$d\sigma/d\Omega \sim b^2 + 2bp(\kappa) \left(\lambda \frac{\mathbf{M}}{M} \right) + p^2(\kappa), \quad (26.1)$$

где λ — единичный вектор поляризации нейтронов, M определяется выражением (17.20) [113]. Эта формула непосредственно следует из более общего выражения (22.12) в случае одного атома на примитивную элементарную ячейку. (Для неполяризованных нейтронов член $\lambda \left(\frac{\mathbf{M}}{M} \right)$ при усреднении по спинам нейтронов становится равным нулю, и интерференция ядерного и магнитного рассеяния не имеет места.) Для двух состояний поляризации нейтронов $\lambda \left(\frac{\mathbf{M}}{M} \right)$ равно ± 1 . Дифференциальное сечение тогда принимает соответственно два значения: $(b + p(\kappa))^2$ и $(b - p(\kappa))^2$.

В этом, кстати, заключается возможность получения поляризованных нейтронов: надо подобрать такой кристалл, такое брэгговское отражение и такой угол рассеяния, для которых суммарная амплитуда отражения ($b - p(\kappa_0)$) или ($b + p(\kappa_0)$) равнялась бы нулю. Тогда отраженный в этом направлении пучок нейтронов будет монохроматическим и поляризованным, так как для нейтронов другой поляризации интенсивность отражения равна нулю. Кристаллами, для которых можно подобрать плоскости отражения так, чтобы приравнять b к $p(\kappa_0)$ (за счет абсолютной величины b и зависимости p от угла отражения, см. разд. 25), являются магнетит Fe_3O_4 (отражение 220), ГЦК-сплав $Co_{0,92}Fe_{0,08}$ (отражение 111 или 200), сплав Гейслера Cu_2MnAl , $^{57}Fe_3Si$ и др. (см., например, [24, 64]). Выбор кристалла определяет компромисс между степенью поляризации (степенью равенства нулю разности $b - p$), возможностью перевести кристалл (магнитным полем) в однодоменное состояние с определенным направлением вектора намагниченности, величиной истинного поглощения нейтронов, отражательной способностью, мозаичностью кристалла и др. Наиболее часто используются кристаллы $Co_{0,92}Fe_{0,08}$, обеспечивающие почти 100%-ную поляризацию при достаточноной отражательной способности. К сожалению, у Co относительно велико сечение поглощения тепловых нейтронов, поэтому нельзя увеличить толщину кристалла для увеличения интенсивности, как это делается обычно (в геометрии Лауз).

Для получения поляризованных нейтронов может быть использовано также отражение нейтронов от намагниченных зеркал.

Если b и $p(\kappa)$ не равны между собой, отраженный пучок будет поляризован лишь частично. При этом поляризующая способность кристалла \mathcal{P} определяется как

$$\mathcal{P} = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = \frac{2p(\kappa)b}{b^2 + p^2(\kappa)} = \frac{2p(\kappa)/b}{(p(\kappa)/b)^2 + 1}, \quad (26.2)$$

где I_+ и I_- — интенсивность потоков нейтронов с разным направлением вектора λ . При отсутствии деполяризующих эффектов поляризация отраженного пучка нейтронов равна \mathcal{P} . Наличие деполяризации снижает степень поляризации пучка.

Неполяризованный немонохроматический пучок нейтронов из реактора направляется на кристалл, который служит одновременно и монохроматором, и поляризатором (стандартная схема спектрометра для работы с поляризованными нейтронами описана многими авторами [1, 24, 64]; см., например, рис. 33 в работе [24]). Кристалл находится в магнитном поле. Назначение этого поля — намагнитить кристалл до насыщения и ориентировать вектор намагничения вертикально. Так как для кобальта это поле невелико (~ 2 кЭ), то обычно используется постоянный магнит. При такой ориентации вектора \mathbf{M} суммарная амплитуда рассеяния нейтронов будет соответственно $(b + p(\kappa))$ и $(b - p(\kappa))$ для двух ориентаций λ . При $b = p(\kappa)$ отраженный нейтронный пучок будет полностью поляризован. Для предотвращения деполяризации пучка нейтроны между кристаллом-поляризатором и исследуемым кристаллом направляют вдоль магнитного коллиматора со слабым однородным магнитным полем (150—200 Э), параллельным λ .

Эксперименты с поляризованными нейтронами предусматривают измерения при двух ориентациях λ и \mathbf{M} на образце. Для того чтобы изменить направление λ в падающем пучке, используют радиочастотную катушку, называемую флиппером, установленную между поляризатором и исследуемым образцом. В результате лармортской прецессии в постоянном магнитном поле H_0 и радиочастотном поле, частота которого ω и напряженность H_1 , при условии $\omega = (4\pi\gamma/h)H_0$ и $H_1 = \pi h/\gamma t$ (t — время прохождения нейtronами радиочастотной катушки) направление поляризации нейтронов изменяется на обратное.

В установке, описанной в работе [191], $H_0 = 156$ Э и $\omega = 452$ кГц; эффективность флиппера составляет $\sim 99\%$. Существенно, что в эксперименте переворот спинов нейтронов осуществляется простым включением флиппера. Рассматриваются также другие физические явления, которые могут быть использованы в конструировании устройств для переворота спина нейтронов [152].

Исследуемый образец находится на второй оси спектрометра. Если образец представляет собой ферро- или ферримагнетик, на-

магнитенность которого или распределение доменов в котором поддается управлению, его помещают во внешнее магнитное поле, ориентированное так, чтобы $\lambda(\mathbf{M}/M) = \pm 1$. Рассеянные образцом нейтроны регистрируются детектором.

Для определения магнитной структурной амплитуды $F^m(hkl)$ обычно для каждого отражения hkl измеряют так называемое поляризационное отношение $R(hkl)$:

$$R(hkl) = \frac{I_+}{I_-} = \frac{(F^a)^2 + 2(F^a F^m) + (F^m)^2}{(F^a)^2 - 2(F^a F^m) + (F^m)^2} = \left(\frac{1+\gamma}{1-\gamma} \right)^2. \quad (26.3)$$

Здесь I_+ и I_- — интенсивность отражения нейтронного пучка с поляризацией параллельной \mathbf{M} (I_+) и антипараллельной \mathbf{M} (I_-); $\lambda(\mathbf{M}/M) = \pm 1$; $\gamma = F_m/F^a$; F^a — структурная амплитуда ядерного рассеяния. Для простого ферромагнетика с ГЦК, ГПУ и ОЦК-структурой это выражение может быть упрощено:

$$R(hkl) = \frac{I_+}{I_-} = \left[\frac{b+p(\kappa)}{b-p(\kappa)} \right]^2 = \left[\frac{1+\gamma}{1-\gamma} \right]^2, \quad (26.3')$$

так как тригонометрические части структурных амплитуд (магнитных и ядерных) одинаковы.

Теперь из известного экспериментального значения R определяется γ , а затем $F^m(hkl) = \gamma F^a(hkl)$. Отсюда видно, что в таком эксперименте структурная амплитуда магнитного рассеяния F^m может быть определена в случае, если известна кристаллическая структура (включая позиционные и тепловые параметры, а также величины b всех атомов в структуре). Естественно, в величины I_+ и I_- должны быть включены поправки на все те факторы, которые влияют на интенсивность (см. разд. 27).

Метод измерения поляризационного отношения R (26.3) имеет большие преимущества перед обычной процедурой измерения интегральной интенсивности. Метод позволяет проводить измерения в максимуме кривой отражения (с поправкой на фон), что уменьшает время измерения и устраняет необходимость внесения поправок на поглощение, так как путь нейтронов разной поляризации в образце одинаков. Если исследуется моноатомный образец (так что тепловой множитель может быть вынесен за знак суммы в выражении для структурной амплитуды), то метод дает возможность получить только геометрическую часть F^m , так как тепловой множитель сокращается. Измерение R позволяет также с хорошей точностью отделить когерентное магнитное рассеяние от подложки, вызванной любыми причинами, такими, как близкий порядок, тепловое диффузионное рассеяние, неупругое магнитное рассеяние и др., и избавиться от экстинкционных эффектов, если они одинаковы для ядерного и магнитного рассеяния.

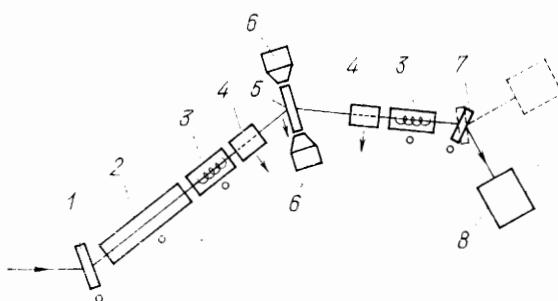


Рис. 37. Схема спин-спектрометра [167]:
 1 — поляризатор; 2 — стационарный магнитный коллиматор; 3 — флиппер; 4 — ориентирующийся магнитный коллиматор; 5 — образец; 6 — полюс электромагнита; 7 — анализатор; 8 — детектор (斯特релками указано направление поля)

Полученные таким образом значения $F^m(hkl)$ могут быть использованы далее в установлении и анализе магнитной структуры.

Подробности о технике поляризованных нейтронов, а также о проведении нейтронографического эксперимента можно найти в книгах [1, 24, 64].

Поляризационный анализ. Введение дополнительного устройства, позволяющего анализировать изменение состояния падающего пучка нейтронов после его взаимодействия с образцом, хорошо известно. Оно было предложено, например, в работе [86] для того, чтобы отделить большой фон некогерентного рассеяния, возникающий при структурных исследованиях водородсодержащих соединений. Экспериментально это осуществляется установкой дополнительного кристалла-анализатора между образцом и детектором; для такого эксперимента необходим трехосный спектрометр. Настройка анализатора на упругое рассеяние резко снижает фон и повышает точность измерения интенсивности когерентного рассеяния.

Аналогично исследование измерения поляризации падающего нейтронного пучка при взаимодействии с исследуемым образцом, рассмотренное в разд. 22, дает информацию о структурно-магнитных свойствах последнего. Аппаратурно это осуществляется введением поляризационного анализатора между образцом и детектором.

Основные положения метода были сформулированы в работе [167]. На рис. 37 представлена схема предложенного в этой работе трехкристального спин-спектрометра. Спектрометр отличается от описанного выше тем, что между исследуемым образцом и детектором помещены дополнительный флиппер 3 и кристалл-анализатор 7. Последний представляет собой аналогичный первому кристалл кобальта, намагниченный постоянным магнитным полем. Образец 5 помещают в зазоре между полюсами электромагнита 6. Последний можно поворачивать вокруг горизонтальной оси, в результате чего поле может быть ориентировано вдоль вектора рассеяния или перпендикулярно к нему. Одновременно с магнитом поворачиваются и магнитные коллиматоры 4, обеспечивая адиабатический поворот спинов нейтронов.

Поляризатор и анализатор могут рассматриваться как устройства, не отражающие нейтроны, если поляризация последних противоположна их намагниченности. Обозначим поляризацию пучка нейтронов знаком + и предположим, что анализатор ориентирован аналогичным образом. Если оба флиппера выключены, то в детектор в этом случае попадут нейтроны, рассеянные образцом без изменения направления спина. Так измеряется сечение $\sigma(++)$. Если оба флиппера включены, установка настроена на измерение $\sigma(--)$. Если включен только второй флиппер, то измеряется сечение $\sigma(+--)$, а если только первый — $\sigma(+-)$. В последних двух случаях измеряются процессы рассеяния с переворотом спина. Причем с помощью измерения ориентации напряженности поля на образце эти измерения могут быть проделаны при λ , параллельном вектору рассеяния $e = \mathbf{u}/\kappa$ или перпендикулярном к нему.

Для описания сечений в работе [167] введена атомная амплитуда $V^{ss'}$, определяющая процесс рассеяния нейтронов из состояния s в состояние s' . Используя общее выражение для амплитуд ядерного и магнитного рассеяния с возможным изменением спина, а также учитывая свойства спин-оператора Паули (см. разд. 22), можно получить при полностью разупорядоченной ядерно-спиновой системе следующие значения амплитуд рассеяния:

$$\begin{aligned} V^{++} &= b - p(\kappa)M_z + BI_z, \\ V^{--} &= b + p(\kappa)M_z - BI_z, \\ V^{+-} &= -p(\kappa)(M_x + iM_y) + B(I_x + iI_y), \\ V^{-+} &= -p(\kappa)(M_x - iM_y) + B(I_x - iI_y). \end{aligned} \quad (26.4)$$

Ось z при этом была выбрана параллельной поляризации падающих нейтронов, I — спин ядра, B — зависящая от спина ядерная амплитуда рассеяния (17.3). Величина B может быть рассчитана из экспериментально определенных значений амплитуд когерентного ядерного рассеяния b^+ и b^- для двух взаимных ориентаций спинов ядра и нейтрона:

$$B = \frac{b^+ - b^-}{2I + 1}. \quad (26.5)$$

Полученные выражения (26.4) справедливы для любой природы атомного магнитного момента — спинового и орбитального.

Из выражений (26.4) видно, что когерентное ядерное рассеяние является рассеянием без переворота спина, или, иными словами, это рассеяние дает вклад только в $\sigma(++)$ или $\sigma(--)$. Изотопическое ядерное рассеяние, возникающее из-за неупорядоченного распределения изотопов в кристалле, также выражается в процессах без переворота спина. Ядерное спиновое рассеяние может быть двух видов: компонента I_z участвует в рассеянии без переворота спина, I_x и I_y — с переворотом спина. Как и раньше, только та часть

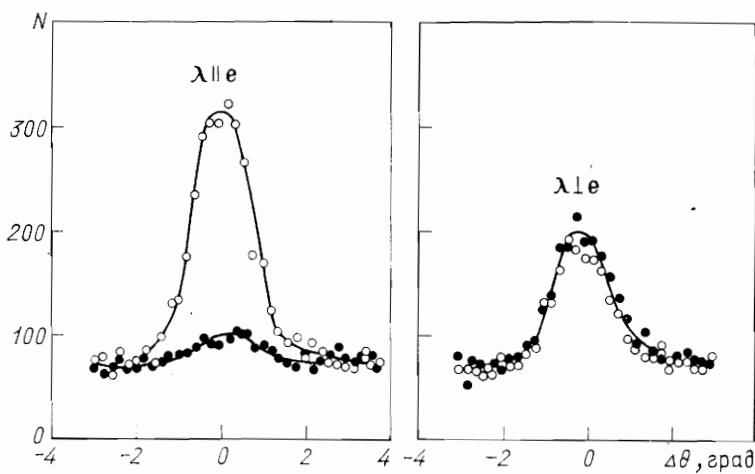


Рис. 38. Парамагнитное рассеяние в MnF_2 [167].

Кривые получены путем отклонения анализатора на $\Delta\theta$ от идеального положения, соответствующего упругому рассеянию. По оси ординат отложена скорость счета N в импульсах за 20 мин; ● — флиппер выключен; ○ — флиппер включен

магнитного момента, которая лежит в плоскости, перпендикулярной к \mathbf{x} , принимает участие в рассеянии. Если направление поляризации нейтронов совпадает с вектором рассеяния \mathbf{x} , то $M_z = 0$ и все магнитное рассеяние происходит с переворотом спина. Этот последний вывод позволяет полностью разделить ядерное и магнитное рассеяние с помощью измерения $\sigma(\pm\pm)$ и $\sigma(\pm\mp)$.

Поляризационный анализ открывает широкие возможности в разделении различных вкладов в общую картину рассеяния. Так как теория в этом случае оценивает дважды дифференциальное сечение с учетом всех механизмов рассеяния (за исключением экзотических нейtron-электронных и других взаимодействий), то она описывает соответственно все типы рассеяния: когерентное и некогерентное, упругое и неупругое, магнитное и ядерное. В работе [167] показаны возможности поляризационного анализа в исследовании изотопической (в никеле) и спиновой (в ванадии) некогерентности. Большие возможности поляризационный анализ открывает при исследовании динамики кристаллов, в частности магнитных материалов, где с его помощью можно уверенно разделить фононное и магнонное рассеяние (см. т. 3). Применительно к магнитной нейтронографии важно отметить возможности поляризационного анализа в разделении ядерного и магнитного вкладов, а также выделение диффузного парамагнитного рассеяния.

Анализируем сначала парамагнитное рассеяние. Из общего выражения полного сечения можно получить [167] дифференциаль-

ные сечения парамагнитного рассеяния для процессов с переворотом и без переворота спина для двух ориентаций векторов λ и e :

$$d\sigma(\pm\pm)/d\Omega = \frac{1}{3} \left(\frac{\gamma e^2}{2m_0 c^2} \right) f^2(\kappa) g^2 S(S+1) [1 - (\lambda e)^2], \quad (26.6)$$

$$d\sigma(\pm\mp)/d\Omega = \frac{1}{3} \left(\frac{\gamma e^2}{2m_0 c^2} \right) f^2(\kappa) g^2 S(S+1) [1 + (\lambda e)^2]. \quad (26.7)$$

В этих выражениях коэффициент $1/3$ возникает в результате усреднения по ориентациям атомных магнитных моментов парамагнетика. Видно, что при экспериментальных условиях, задаваемых поворотом магнетика относительно пучка нейтронов, таких, что $\lambda \parallel e$, все парамагнитное рассеяние является рассеянием с переворотом спинов.

Остальные виды рассеяния по-прежнему дают вклад и в $\sigma(\pm\pm)$, и в $\sigma(\pm\mp)$; ядерное когерентное рассеяние по-прежнему дает вклад только в $\sigma(\pm\pm)$, тогда как ядерно-спиновое рассеяние — одновременно в $\sigma(\pm\pm)$ и в $\sigma(\pm\mp)$.

На рис. 38 представлены результаты измерения парамагнитного рассеяния в MnF_2 (при комнатной температуре, т. е. при $T > T_N$). Анализатор спин-спектрометра установлен первоначально в положение, соответствующее точному значению брэгговского угла θ_B для значения $\lambda = 0,107$ нм. В эксперименте измерялась интенсивность рассеяния при отклонении углового положения анализатора $\theta - \theta_B$ для различной ориентации векторов λ и e . При $\lambda \parallel e$ включение и выключение флиппера, находящегося за образцом (первый флиппер постоянно выключен), оказывает существенное влияние на интенсивность рассеяния. Действительно, в этом случае при выключенном флиппере парамагнитное рассеяние отсутствует (измеряется $\sigma(++)$), тогда как все остальные виды рассеяния проявляются в эксперименте. Включение флиппера позволяет измерить $\sigma(+-)$. Увеличение интенсивности рассеяния связано теперь с наличием парамагнитного вклада, тогда как все остальное осталось без изменения. Разница между кривыми дает парамагнитный вклад в чистом виде.

Важно при этом подчеркнуть, что такие компоненты рассеяния, как многократное брэгговское, термодиффузное, изотопическое некогерентное и др., дают одинаковый вклад в обоих случаях. (Ими, кстати, определяется небольшой максимум на кривой при выключенном флиппере.) Поэтому измерение разницы интенсивностей при включенном и выключенном флиппере позволяет исключить все эти трудно учитываемые факторы.

Если $\lambda \perp e$ ($(\lambda e) = 0$), то парамагнитное рассеяние одинаково в обоих случаях. Обе экспериментальные кривые совпадают.

В качестве примера приведем нейтронограммы MnF_2 , полученные в разных экспериментальных условиях (рис. 39). На нейтронограмме, полученной на неполяризованных нейтронах, четко про-

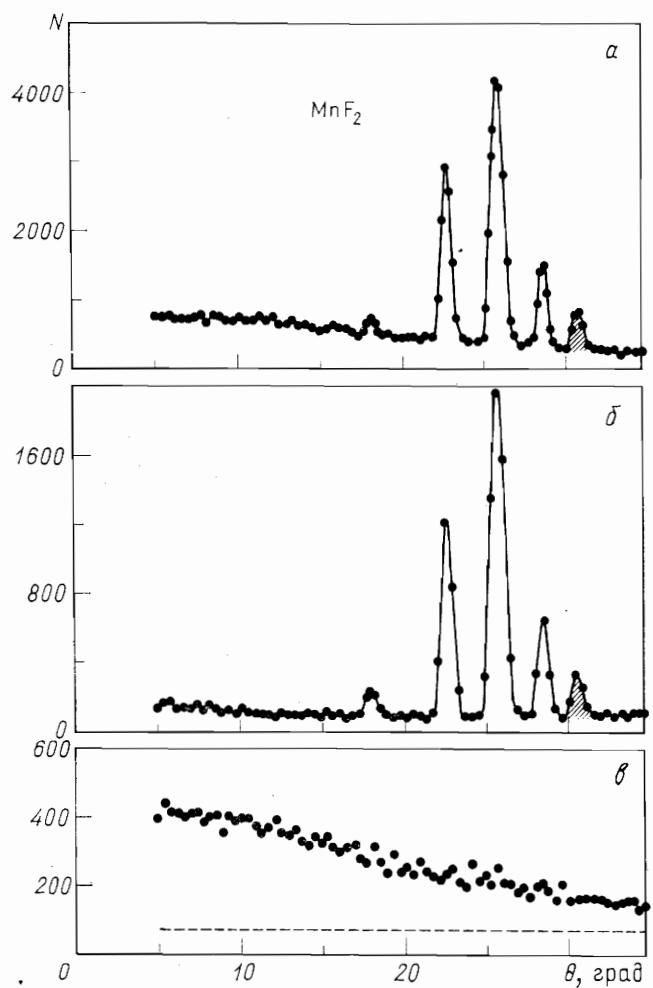


Рис. 39. Нейтронограммы MnF_2 , полученные в разных экспериментальных условиях [167] ($\lambda=0,107 \text{ нм}$):

α — неполяризованные нейтроны; по оси ординат отложена скорость счета N в импульсах за 30 мин; *β* — поляризованные нейтроны $\lambda \parallel e$, флиппер выключен; *γ* — то же, флиппер включен (N в импульсах за 20 мин)

являются брэгговское ядерное рассеяние, парамагнитный диффузный фон и обычный многокомпонентный фон. При $\lambda \parallel e$ с выключенным флиппером измеряется только ядерное когерентное рассеяние (см. рис. 39, *β*), а включение флиппера позволяет выделить парамагнитный вклад (см. рис. 39, *γ*). Фон измеряется выведением кристалла-анализатора из брэгговского положения.

При анализе парамагнитного рассеяния ядерные максимумы могут быть использованы для приведения данных к абсолютной шкале. Так, в работе [167] было показано, что парамагнитное рассеяние (см. рис. 39, *γ*) хорошо соответствует кривой $f(x)$, измеренной ранее по брэгговскому магнитному рассеянию.

Естественно, при использовании спин-спектрометра происходит большая потеря интенсивности. Сравнение кривых на рис. 39, *α* и *β* показывает, что имеется примерно 15-кратное уменьшение скорости при включении поляризующих устройств (в том числе анализатора). В работе [167] утверждается, что это уменьшение может достигать 100 раз при сравнении экспериментов, полученных с высокоеффективными монохроматорами и светосильными спектрометрами. Поэтому развитие спин-спектрометрии тесно связано с прогрессом в производстве эффективных источников нейтронов.

В приведенных выше рассуждениях ничего не говорилось о ядерно-спиновом рассеянии. Иными словами, рассматривался случай, когда B (см. формулу (26.5)) равно нулю. Если это не так, то вычисления несколько усложняются, однако поляризационный анализ позволяет и в этом случае отделить парамагнитное рассеяние от ядерно-спинового. Дело в том, что оба типа рассеяния по-разному ведут себя в различных экспериментальных условиях: парамагнитное рассеяние зависит от взаимной ориентации векторов λ и e , тогда как ядерно-спиновое не зависит. Действительно, для парамагнитного рассеяния при $\lambda \parallel e$ коэффициент, заключенный в квадратные скобки в выражениях (26.6) и (26.7), равен двум, а при $\lambda \perp e$ он равен единице. Соответствующие члены, описывающие ядерно-спиновое рассеяние, в обоих случаях одинаковы. Следовательно, разность экспериментальных данных, полученных при $\lambda \parallel e$ и $\lambda \perp e$, позволяет получить сечение парамагнитного рассеяния (умноженное на числовой коэффициент), тогда как вклад ядерно-спинового рассеяния при этом сокращается. Вместе с тем аналогичный эксперимент позволяет вычислить сечение ядерно-спинового рассеяния.

Большие возможности открывает поляризационный анализ в исследовании брэгговского рассеяния, в частности в разделении магнитного и ядерного вкладов [167]. Рассмотрим случай отсутствия ядерной поляризации, тогда из уравнений (26.4) могут быть исключены члены с I . Как уже отмечалось выше, ядерное рассеяние происходит всегда без переворота спина нейтрона, тогда как магнитное рассеяние может давать вклад как в $\sigma (\pm\pm)$, так и в $\sigma (\pm\mp)$. Это зависит от ориентации вектора M относительно e .

Рассмотрим случай, когда $(\lambda \cdot e) = 1$, т. е. пучок нейтронов поляризован параллельно вектору рассеяния. В этом случае компоненты атомных магнитных моментов, дающих вклад в магнитное рассеяние, остаются все время перпендикулярными к e , т. е. $M_z = 0$ (рис. 40, *a*). Отсюда следует, что магнитное и ядерное рас-

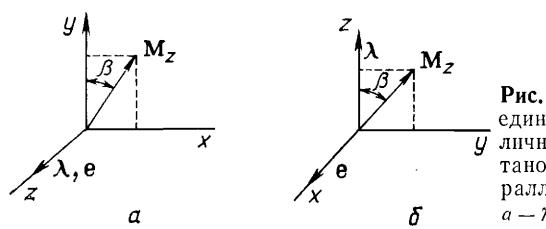


Рис. 40. Взаимная ориентация единичных векторов λ и e в различных экспериментальных установках (ось z выбирается параллельной λ):
а — $\lambda \parallel e$; б — $\lambda \perp e$

сение разделилось: первое происходит с переворотом спина (вклад в $\sigma(\pm\mp)$), второе — без него (вклад в $\sigma(\pm\pm)$). Так, измерением $\sigma(\pm\pm)$ и $\sigma(\pm\mp)$ можно полностью разделить магнитное и ядерное рассеяние при определенной температуре.

На рис. 41 приведен пример такого разделения: представлены нейтронограммы гематита ($\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$) при комнатной температуре при $\lambda \parallel e$. Нейтронограмма на рис. 41, а получена при выключенном флиппере, т. е. измеряется $\sigma(++)$. В этом случае вклад в рассеяние дает только ядерное когерентное рассеяние; соответственно нейтронограмма содержит только ядерные максимумы. На рис. 41, б изображена нейтронограмма, полученная при включенном флиппере, т. е. измерялись $\sigma(+-)$. Она содержит только максимумы магнитного рассеяния. Характерно, что паразитный максимум от алюминиевого держателя проявился только на ядерной нейтронограмме, тогда как магнитная не содержит каких-либо посторонних вкладов.

Описанный метод имеет наибольшую ценность при исследовании антиферромагнетиков. Так, в работах [158, 168] исследовались окислы V_2O_3 и Ti_2O_3 , существование магнитного упорядочения в которых не было установлено с достоверностью. Применение поляризационного анализа позволило выявить наличие магнитного упорядочения в V_2O_3 [158] и отсутствие упорядочения у Ti_2O_3 [168].

Ограничения метода при исследовании ферромагнитных образцов в этой геометрии обусловлены тем, что исследуемый образец помещают в поле, напряженность которого параллельна e . Ферромагнетик при этом намагничивается вдоль e и магнитное рассеяние исчезает. Однако метод открывает большие возможности при исследовании неколлинеарных эффектов (см., например, [162]).

Рассмотрим теперь другую геометрию эксперимента, при которой $\lambda \perp e$ (см. рис. 40, б). В этом случае дифференциальное сечение без переворота спина содержит слагаемые, представляющие чисто ядерное, чисто магнитное и интерференционное рассеяние, причем два последних содержат в качестве сомножителя проекцию M_z . Сечение с переворотом спина содержит слагаемые, описывающие только магнитное рассеяние, причем оно определяется проекцией M_y . При исследовании коллинеарных ферромагнетиков, у которых направление намагниченности определяется инструментальным по-

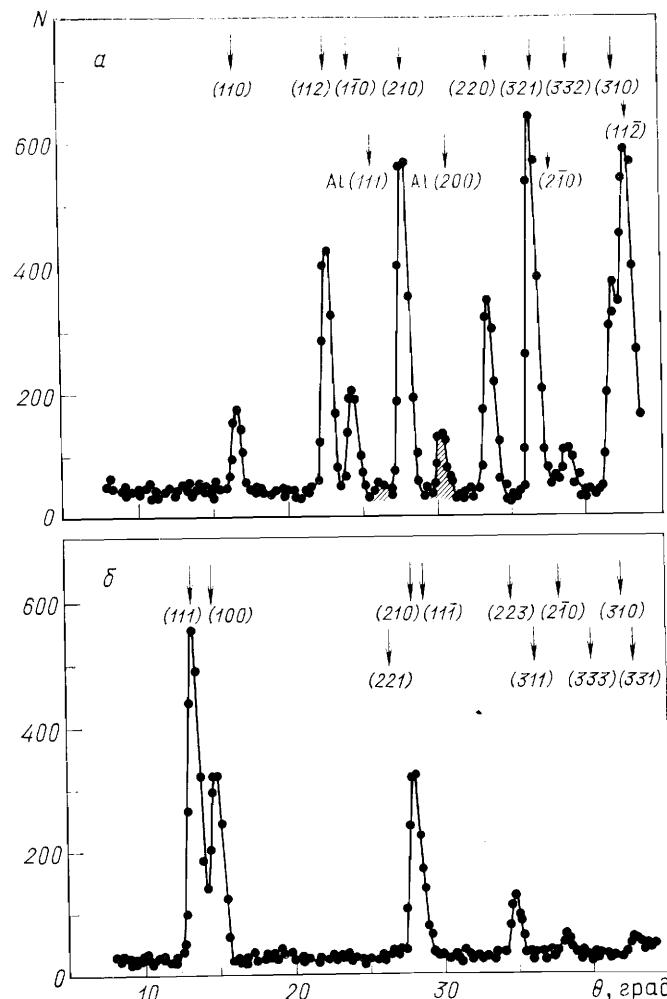


Рис. 41. Нейтронограммы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [167]:
а — максимумы ядерного рассеяния (флиппер выключен); б — магнитные максимумы (флиппер включен)

лем, сечение $\sigma(\pm\mp)$ становится равным нулю. В этом случае поляризационный анализ ничего не добавляет к возможностям, имеющимся при использовании поляризованных нейтронов; однако его преимущества проявляются при исследовании эффектов неколлинеарности.

При исследовании в такой геометрии коллинеарных антиферромагнетиков открываются возможности для исследования абсолют-

ной ориентации магнитных моментов (относительно кристаллографических осей), а также определения особенностей их доменной структуры. В этом случае интерференционный член в $\sigma(\pm\pm)$ пропадает, и для магнитного рассеяния однодоменным кристаллом становится справедливым закономерное «перекачивание» интенсивности из $I^{\pm\pm}$ в $I^{\pm\mp}$ и наоборот при изменении β :

$$I^{\pm\pm} = I_0 \cos^2 \beta; \quad I^{\pm\mp} = I_0 \sin^2 \beta, \quad (26.8)$$

где β — угол между вектором M и осью z (вектором λ) (см. рис. 40, б). (Соотношения (26.8) напоминают закон Малюса в оптике.) Вращением образца вокруг вектора рассеяния можно определять, например, «заселенность» доменов разной ориентации в антиферромагнетике.

Возможности поляризационного анализа в исследовании неколлинеарных структур, модулированных магнетиков, магнитных стекол и т. п. трудно переоценить.

27. Факторы, влияющие на интенсивность

Основной задачей нейтронографического эксперимента является измерение величин $F(hkl)$ для того, чтобы использовать их затем для определения магнитной структуры. В рамках кинематической теории структурная амплитуда связана с интенсивностью рассеяния соотношением (25.1). Для того чтобы перейти от измеряемых в эксперименте величин $I(hkl)$ к значениям $F^2(hkl)$, необходимо произвести учет ряда факторов. Часть из них рассмотрена в т. 1 и не нуждается в видоизменении при переходе от ядерного рассеяния к магнитному. К числу таких факторов относятся: пропускание $A(\mu)$, множитель Лоренца L , учет аномального рассеяния. В т. 1 рассмотрены также эффекты двойного брэгговского отражения, термодиффузного рассеяния и т. п., проявляющиеся одинаково как в структурной, так и в магнитной нейтронографии. Вместе с тем в магнитной нейтронографии появляются дополнительные обстоятельства, проистекающие от особенностей природы магнитного рассеяния и методов измерения интенсивности. В частности, это касается техники получения поляризованных нейтронов и влияния различных факторов на поляризационное отношение.

Ниже обсудим некоторые факторы, влияющие на интенсивность магнитного рассеяния.

Температурный фактор. Влияние теплового движения атомов кристалла на интенсивность дифракционных отражений рассмотрено в разд. 11, т. 1, где приведены все необходимые для расчетов формулы. Единственный вопрос, возникающий дополнительно в магнитной нейтронографии: сохраняются ли тепловые параметры

β_{ij} неизменными при переходе от ядерного рассеяния к магнитному? Иными словами, есть ли различие в колебании электронной спиновой плотности от электронной зарядовой плотности или от колебания ядра?

В настоящее время практически все работы исходят из того, что эти колебания одинаковы. Этот вопрос исследовался, например, в работе [164] при изучении магнетизма в Gd. Было установлено, что изотропный температурный фактор для ядерного и магнитного рассеяния одинаков для температуры 96 и 313 K и что форм-фактор не зависит от температуры. Наблюдаемые различия в величинах β_{ij} , получаемые иногда в рентгенографии и из ядерного когерентного рассеяния нейtronов, обсуждаются в рамках методических и экспериментальных погрешностей, а также в рамках применимости кинематической теории рассеяния*. Поэтому в магнитной нейтронографии величины β_{ij} могут быть либо определены самостоятельно (при наличии большого набора экспериментальных данных), либо взяты из независимых рентгеновских или нейтронных измерений.

Экстинкция. Одной из наиболее сложных проблем в нейтронографии является экстинкция (см. разд. 11, т. 1). Теории рассеяния реальными кристаллами в настоящее время нет. Реальные кристаллы не являются ни идеально несовершенными, поэтому к ним не может быть применена кинематическая теория рассеяния, ни идеально совершенными, рассеяние в которых рассматривает динамическая теория (см. гл. 9, т. 1). Поэтому обычно принимается кинематическая теория, а динамические эффекты (экстинкция) учитываются введением соответствующих поправок.

Учет магнитного рассеяния еще больше усложняет этот вопрос. В работе [117] показано, что в этом случае надо рассматривать экстинкцию для нейтронов разной поляризации в отдельности. В соответствии с этим вводят отражающие способности Q_+ и Q_- , характеризующие рассеяние для двух поляризаций:

$$Q_{\pm} = \lambda^3 N^2 (F^a \pm F^m)^2 / \sin 2\theta = \lambda^3 N^2 F_{\pm}^2 / \sin 2\theta, \quad (27.1)$$

где N — число примитивных ячеек в единице объема. В результате коэффициент первичной экстинкции E_p для симметричного отражения по Брэггу принимает вид

$$E_p = \frac{F_+ \operatorname{th} \delta_+ + F_- \operatorname{th} \delta_-}{\delta (F_+^2 + F_-^2)^{1/2}}, \quad (27.2)$$

* Дополнительным источником различий в β_{ij} могут быть изменения в распределении валентных электронов при вступлении атомов в химическую связь. Эти изменения сказываются на интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и проявляются одинаково с тепловым движением [91].

где $\delta \pm = N\lambda r F_{\pm} / \sin \theta$, $\delta = N\lambda r / \sin \theta$, r — эффективный размер блоков мозаики, $F_{\pm} = F^a \pm F^m$. Сущность этого усложнения состоит в том, что E_p меняется для различных отражений — ядерных, магнитных и смешанных (см. рис. 35 в книге [24]). Для чисто магнитных и чисто ядерных отражений экстинкция существенно меньше, чем для смешанных; это различие может достигать 30—40%.

Вторичная экстинкция описывается аналогично первичной с разбиением нейтронного пучка на две поляризации. При этом необходимо иметь в виду, намагничен или не намагничен образец. В первом случае в ферромагнитном кристалле для всех блоков величина M одинакова, и поэтому

$$E_s \sim \frac{I_+ + I_-}{(Q'_+ + Q'_-) \delta V}, \quad (27.3)$$

где Q' — отражающая способность с учетом первичной экстинкции, δV — объем кристалла, принимающий участие в отражении. В этом случае чисто ядерные или чисто магнитные отражения менее подвержены экстинкции, чем смешанные. В ненамагниченных образцах ситуация усложняется необходимостью учета углового распределения намагниченности каждого домена. Случай ненамагниченного кубического ферромагнетика с беспорядочной ориентацией блоков в образце рассмотрен в работе [117].

Аналитические выражения для учета экстинкции были предложены сначала Захариазеном [224], затем в работах [69, 90]. С учетом пучка нейtronов двух поляризаций эти выражения применимы и к магнитно-ядерному рассеянию нейtronов, в том числе поляризованных. При этом интенсивность рассеяния I часто представляется рядом по возрастающим степеням малой величины Q :

$$I = KQ\delta V (1 - \alpha Q + \dots), \quad (27.4)$$

где K — инструментальный коэффициент пропорциональности. Второй член в скобке, описывающий отклонение от предписываемой кинематической теорией прямой пропорциональности между I и Q ($I \propto Q^2$), учитывает динамические поправки. Коэффициент α в духе работы [69] является функцией r и g — размеров блоков мозаики и их угловой разориентации (см. выражение (11.43) и далее, т. 1).

В этом случае поляризационное отношение R представляется в виде

$$R = \frac{I_+}{I_-} = \frac{KQ_+\delta V(1-\alpha Q_+)}{KQ_-\delta V(1-\alpha Q_-)} = R_0 \frac{1-\alpha Q_+}{1-\alpha Q_-}, \quad (27.5)$$

где $R_0 = Q_+/Q_-$. R измеряется в эксперименте, а R_0 представляет собой искомое поляризационное отношение.

Так как Q является функцией λ^3 , то уменьшение длины волны сильно сказывается на уменьшении экстинкционных эффектов. Это

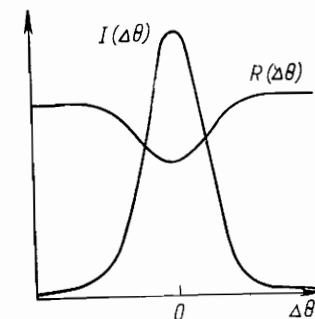


Рис. 42. Зависимость поляризационного отношения R от отклонения кристалла из идеального отражающего положения $\Delta\theta (\Delta\theta = \theta - \theta_B)$. $I(\Delta\theta)$ — обычная кривая отражения

обстоятельство позволяет ввести в эксперимент по определению структурных амплитуд (структурных факторов) предварительную процедуру определения экстинкционной поправки α : на разных длинах волн измеряют несколько сильных отражений, по ним методом наименьших квадратов определяют подгоночные параметры r и g (т. е. величину α); последние затем используют в обработке всего массива отражений.

Метод определения идеальной величины поляризационного отношения, свободного от влияния вторичной экстинкции, предложен недавно в работе [145]. Метод основан на отмеченном ранее [173] обстоятельстве, что при выведении исследуемого кристалла из отражающего положения все меньшее число кристаллитов принимает участие в отражении, соответственно снижается роль экстинкции. Соответственно изменяется величина R . Схематическое представление кривой отражения и зависимости R от $\Delta\theta = \theta - \theta_B$ приведено на рис. 42. В максимуме кривой отражения ($\theta = \theta_B$) влияние экстинкции максимально и на зависимости $R(\Delta\theta)$ имеется провал. Идеальному значению $R = R_0$ соответствуют «крылья» кривой отражения. Вместе с тем для значений θ , значительно отличающихся от θ_B , значения $R(\Delta\theta)$ упадут до 1, если фон не связан с магнитным рассеянием. Для небольших $\Delta\theta$ в этом приближении предлагается экстраполяционная формула, связывающая $R(\Delta\theta)$ и R_0 :

$$R(\Delta\theta) = R_0 [1 - G\Delta I(\Delta\theta)]. \quad (27.6)$$

В этом выражении $\Delta I(\Delta\theta)$ представляет собой разность:

$$\Delta I(\Delta\theta) = I_+(\Delta\theta) - I_-(\Delta\theta), \quad (27.7)$$

где $I_{\pm}(\Delta\theta)$ — интенсивность рассеянных нейtronов со спином вверх и вниз. Параметр G является подгоночным параметром; он, однако, в особых модельных условиях — для симметричных брэгговского отражения и лаузевского прохождения — имеет определенный физический смысл и формульное выражение [69, 145]. Таким образом, одновременное измерение обычной кривой отражения и поляри-

зационного отношения (в каждой точке кривой отражения) позволяет не только определить свободное от экстинкции поляризационное отношение, но и параметры, характеризующие образец.

Деполяризация нейтронного пучка. При вычислении поляризационного отношения должна учитываться деполяризация нейтронного пучка при прохождении его вдоль спектрометра и через образец. Формально деполяризация нейтронного пучка при прохождении пути t в образце учитывается фактором

$$\mathcal{P}(t) = \mathcal{P}_0 \exp(-\mu_p t) = \mathcal{P}_0 D, \quad (27.8)$$

где \mathcal{P}_0 — начальная степень поляризации. Сомножитель $D = \exp(-\mu_p t)$ называется коэффициентом деполяризации.

Начальная степень поляризации \mathcal{P}_0 , определяемая выражением (26.2), зависит от физических (микро- и макроскопических) характеристик кристалла-поляризатора и качества юстировки спектрометра. В современных установках с использованием кристаллов из кобальта и из сплавов Гейслера она достигает 0,98—0,99.

На результаты измерения влияет также эффективность устройства для изменения на противоположное поляризации нейтронного пучка-флиппера. По многим данным, эффективность флиппера достигает 0,99. Это число также должно войти сомножителем в выражение для деполяризации.

Кроме этого на степень поляризации нейтронов, особенно с включенным флиппером, влияет «загрязнение» пучка отражениями высших порядков, в частности с длиной волны $\lambda/2$. Скорость перемещения этих нейтронов отличается от скорости основных (с длиной волны λ), и поэтому они находятся не в фазе с основными при прохождении через флиппер. В результате возникает дополнительная деполяризация пучка, влияющая на поляризационное отношение.

Определение вклада каждого из перечисленных факторов делается обычно с помощью тестового кристалла в роли анализатора, помещаемого на спектрометре в положение образца. Вклад $\lambda/2$ снижается как обычно, с помощью фильтров селективного поглощения (см. гл. 4, т. 1).

Наиболее полный учет влияния всех факторов на результаты экспериментального определения магнитной структурной амплитуды с помощью поляризованных нейтронов проведен в работе [164].

В рамках обычной кинематической теории были рассмотрены динамические эффекты (как это сделано в разд. 11, т. 1) с учетом процессов с переворотом спина. При обычном рассмотрении первичной экстинкции ищется решение системы двух линейных дифференциальных уравнений, описывающих «перекачку» энергии между падающим и отраженным пучками (уравнения баланса (11.9), т. 1). При анализе рассеяния поляризованных нейтронов, когда важными являются процессы с переворотом спина, необходимо ввести дополнительно два уравнения, описывающих изменения интенсивности

обеих компонент поляризации в падающем и отраженном пучках. Вводится [164] система линейных коэффициентов $r_{ij}^{ss'}$, которые равны вероятности (на единичную длину пути) отражения нейтрона из пучка i в пучок j с изменением спина из состояния s в состояние s' . При этом для одной системы кристаллографических плоскостей индексы i и j описывают падающий и отраженный пучки ($i = 0$ или $i = 1$, $j = 0$ или $j = 1$); соответственно s и s' могут принимать по два значения (например, $+$ — или $-+$). Для плоского кристалла толщиной T с размерами, большими поперечного сечения пучка нейтронов, в геометрии Лауз уравнения баланса имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_i^s}{\partial x} = & r_{ii}^{ss'} \gamma_j I_j^s + r_{ji}^{s's} \gamma_j I_j^{s'} + r_{ii}^{s's} \gamma_i I_i^{s'} - \\ & - r_{ij}^{ss} \gamma_i I_i^s - r_{ij}^{ss'} \gamma_i I_i^s - r_{ii}^{ss'} \gamma_i I_i^s - \mu \gamma_i I_i^s. \end{aligned} \quad (27.9)$$

(Для $\partial I_i^s / \partial x$ может быть записано аналогичное выражение.) Первые два слагаемых описывают увеличение интенсивности пучка i с поляризацией s за счет пополнения его из пучка j , третий — пополнение за счет пучка i другой поляризации; следующие три слагаемых описывают ослабление данного пучка за счет обратных процессов. Последний член описывает истинное поглощение. Границными являются условия равенства нулю интенсивности отраженных пучков обеих поляризаций при $x = 0$. Решение системы четырех линейных дифференциальных уравнений (27.9) относительно I_i^s дает зависимость интенсивности рассеяния и прохождения от свойств кристалла.

Решение системы (27.9) ищется при малых $r_{ij}^{ss'}$ и μ (таких, что $r_{ij}^{ss'} l_i \ll 1$, $\mu l_i \ll 1$, где l_i — длина пути i -го пучка в кристалле). В этом случае можно следовать процедуре [169] разложения зависимости $I(T)$ в ряд Тейлора около точки $x = 0$ и ограничиться членами второго порядка.

В работе [164] получено решение уравнений для отраженного пучка при указанных выше предположениях. Решение модифицировано для конкретной экспериментальной установки. В результате получено выражение, связывающее между собой экспериментально измеренное поляризационное отношение и искомую величину $p(x)/b$ (см. разд. 26) через функцию, зависящую от ряда параметров, учитывающих как несовершенство установки, так и особенности образца. К числу первых относятся поправки на неполную поляризацию падающего пучка нейтронов, эффективность флиппера и на загрязнение пучка $\lambda/2$ -компонентой, к числу вторых — экстинкция, рассеяние с переворотом спина, деполяризация в образце. Оценены возможные погрешности эксперимента, связанные с каждым из факторов.

Повышение качества обработки результатов эксперимента позволило авторам надежно измерять поляризационное отношение до $10^{-3} - 10^{-4}$.

Фактор повторяемости p . При исследовании поликристаллических образцов* фактор повторяемости учитывает число эквивалентных кристаллографических плоскостей, дающих отражения в один дифракционный максимум. Для кристаллов разных кристаллографических классов соответствующие таблицы фактора повторяемости приведены в работе [128]. При расчете интенсивности магнитного рассеяния необходимо учитывать характер магнитной структуры и ориентацию атомных магнитных моментов по отношению к отражающей плоскости. Среди эквивалентных с точки зрения ядерного рассеяния плоскостей могут быть такие, которые заполнены равным числом «положительных» и «отрицательных» магнитных моментов ($\pm p(\mathbf{x})$ в формуле (25.5)), в результате чего магнитная структурная амплитуда для этой плоскости равна нулю. Кристаллографически эквивалентные плоскости оказываются неэквивалентными в отношении магнитного рассеяния. Так, например, фактор повторяемости для отражений типа {111} в MnO снижается от 8 до 2. Чтобы не внести ошибки в расчеты, можно рекомендовать (по крайней мере на первых этапах исследования) вообще не пользоваться фактором повторяемости, а вычислять структурные амплитуды отдельно для каждой плоскости.

Примеры нейтронографического исследования магнитных структур

В данной главе рассматривается несколько примеров нейтронографического исследования магнитоупорядоченных кристаллов. Из системы экспериментально найденных магнитных рефлексов определяются волновые векторы магнитных структур и для них строятся базисные функции неприводимых представлений пространственной группы, с помощью которых описываются предлагаемые модели магнитной структуры. Таким образом, в этих примерах симметрийный анализ соединяется с методами практической нейтронографии.

Рассмотрены два качественно различных типа примеров. Во-первых, рассматриваются магнитные структуры в ГЦК-решетке с одним магнитным атомом в примитивной ячейке. Это позволяет сконцентрировать внимание на магнитных решетках и волновых векторах магнитных структур и дать, в частности, теоретико-групповой анализ известных четырех типов упорядочения в ГЦК-решетке.

Во-вторых, обсуждены магнитные структуры гранатов. Почти во всех случаях они отвечают волновому вектору $\mathbf{k} = 0$, что позволяет иллюстрировать особенности магнитных структур сложных кристаллов со многими магнитными атомами на примитивную ячейку. Дается полный обзор магнитных структур гранатов с симметрийным анализом каждой из них.

28. Типы магнитного упорядочения в ГЦК-решетке

Еще со временем первых работ по теории коллинеарного антиферромагнетизма в рамках приближения молекулярного поля [62, 204] известно четыре типа сверхструктур в ГЦК-решетке. Они показаны на рис. 43. Эти сверхструктуры могут рассматриваться как типы коллинеарного магнитного упорядочения, если считать, что темные и светлые кружки соответствуют магнитным атомам, имеющим антипараллельные спины.

Как видно из рисунка, все типы упорядочения отвечают увеличению объема примитивной ячейки в новой фазе, что соответствует

* При дифрактометрическом исследовании монокристаллов $p \equiv 1$.

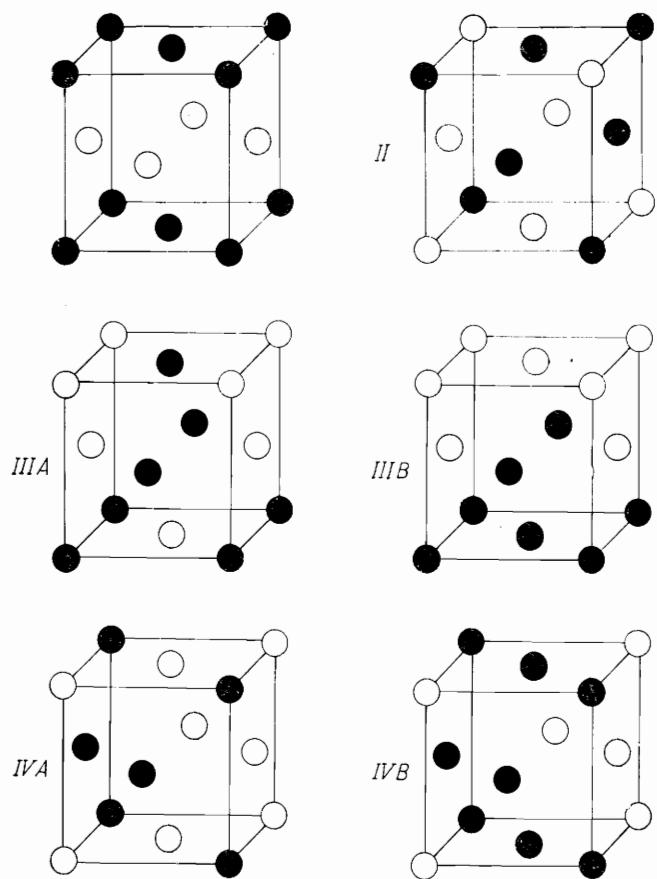


Рис. 43. Типы антиферромагнитного упорядочения в ГЦК-решетке [111].

Различные условные обозначения (●, ○) атомов отвечают антипараллельной ориентации атомных спинов

отличным от нуля волновым векторам. Для типа I в новой фазе сохраняется элементарная (но не примитивная!) ячейка, тип II соответствует удвоению ребер элементарной кубической ячейки в каждом из трех направлений, тип III соответствует удвоению этих ребер по одному направлению, а тип IV — по двум направлениям. В первых работах по типам упорядочения в ГЦК-решетке [62, 204] указывались лишь четыре типа I, II, IIIA и IVA. Впоследствии к их числу были добавлены [111, 112] еще два типа IIIB и IVB. Им присвоены номера не V и VI, а именно IIIB и IVB, по той причине, что типу IIIB соответствует то же самое увеличение элементарной кубической ячейки по двум ребрам, как и для типа IIIA; аналогичная ситуация имеет место для типов IVA и IVB.

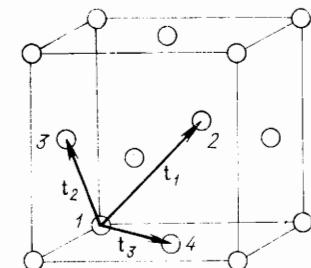


Рис. 44. Нумерация атомов элементарной ячейки ГЦК-кристалла.

Стрелками указаны кратчайшие трансляции t_1 , t_2 , t_3

Вывод указанных типов упорядочения как собственных состояний обменной энергии ГЦК-кристалла содержится в работах [62, 204]. В настоящем разделе рассмотрим все эти типы упорядочения с теоретико-групповой точки зрения и выясним прежде всего, в каких именно каналах перехода из парамагнитной фазы могут получаться эти типы. Для конкретности возьмем вещество со структурой типа NaCl с одним магнитным атомом на примитивную ячейку. Такой структурой обладают соединения типа MnO, и во многих из них наблюдалось магнитное упорядочение. Пространственная группа этих соединений O_h^5 — магнитные атомы занимают позиции 4 (a) (рис. 44). Выбранная структура интересна тем, что содержит именно один магнитный атом на примитивную ячейку и позволяет поэтому в чистом виде изучить трансляционные свойства магнитного упорядочения в кристаллах с ГЦК-решеткой.

Рассмотрим каждый из четырех типов упорядочения в выбранном кристалле, установим для каждого из них звезду волнового вектора и канал перехода, а также построим базисные функции соответствующих неприводимых представлений. Затем рассмотрим, как теоретико-групповая трактовка таких магнитных структур согласуется с данными нейтронографического эксперимента.

Первый тип упорядочения. Уже из рис. 43 видно, что существенной упрощающей особенностью магнитной структуры типа I является то, что она представляет собой лишь *одну* магнитную (черно-белую) решетку, а именно P_1 4/mmm, т. е. все магнитные атомы в ней связаны между собой трансляциями или антитрансляциями. Поэтому для нее можно искать в готовом виде соответствующую строку-канал в табл. 24. Из этой таблицы видно (строка 1 для решетки Γ_c^f), что тип I отвечает переходу из исходной решетки Γ_c^f по одному лучу трехлучевой звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$; пусть для определенности это будет первый луч \mathbf{k}_1 :

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2). \quad (28.1)$$

Вычислим базисные функции неприводимых представлений налуче \mathbf{k}_1 . Поскольку примитивная ячейка содержит один магнитный

атом, формула (10.15) для характеров магнитного представления упрощается:

$$\chi_m^k(g) = \delta_h \operatorname{Sp} R^h \quad (28.2)$$

(зависимость от k исчезает потому, что все возвращающие векторы $a_p(g) = 0$, поскольку магнитный атом лежит в начале координат, и все элементы нулевого блока симморфной пространственной группы O_h^5 оставляют его неподвижным).

Группа волнового вектора G_k имеет десять неприводимых представлений, восемь из которых одномерны, а два (τ_9 и τ_{10}) двумерны. Магнитное представление имеет следующий состав:

$$d_m^k = \tau_3 + \tau_9. \quad (28.3)$$

Матрицы неприводимых представлений τ_3 и τ_9 группы G_k даны в работе [31]. Найдем теперь базисные функции этих представлений. Общая формула (10.16) для случая одного атома на примитивную ячейку также упрощается:

$$S\left(\begin{array}{c|c} k^v \\ \lambda \end{array} \middle| 1\right) = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda}^{*\kappa v}(g) \delta_h \begin{pmatrix} R_x^h & [\beta] \\ R_y^h & [\beta] \\ R_z^h & [\beta] \end{pmatrix}. \quad (28.4)$$

Вычисления по ней дают следующие результаты:

$$S\left(\begin{array}{c|c} k\tau_3 \\ 1 \end{array} \middle| 1\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (28.5)$$

$$S\left(\begin{array}{c|c} k\tau_9 \\ 1 \end{array} \middle| 1\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad S\left(\begin{array}{c|c} k\tau_9 \\ 2 \end{array} \middle| 1\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (28.6)$$

Спин S_n на любом другом атоме может быть выражен через спин атома 1 с помощью соотношения (10.4), которое в случае одного атома на примитивную ячейку запишется

$$S_n = \exp(i\mathbf{k}_1 t_n) S_1. \quad (28.7)$$

Используя нумерацию атомов по рис. 44, находим из выражения (28.7)

$$S_2 = S_3 = -S_4 = -S_1. \quad (28.8)$$

Таким образом, в рассматриваемом канале вектор t_3 является трансляцией, а t_1 и t_2 — антитрансляциями. В итоге получается решетка $P_I 4/mmm$, представляющая собой тип I упорядочения, см. рис. 43.

Соотношения (28.5) и (28.6) показывают, что в рассматриваемом кристалле в рамках концепции одного неприводимого представления возможны коллинеарные магнитные структуры с ориентацией спинов вдоль оси z или в плоскости xy (в магнитной структуре типа I одно из ребер куба выделено выбором луча \mathbf{k}_1 , для определенности называем это направление осью z).

Согласно справочникам [174, 176], магнитную структуру, получаемую по представлению τ_3 , находят, например, в соединениях UN, UP, NdBi, NdSb. В NdAs и NdP наблюдается магнитное упорядочение типа I с направлением спинов вдоль ребра x . Как видно из соотношений (28.6), такую структуру можно получить по двумерному представлению τ_9 путем смешивания базисных функций по типу (c, c) . Других магнитных структур, упорядоченных по типу I, в указанном классе соединений не обнаружено.

Второй тип упорядочения. Тип II также представляет собой одну магнитную решетку $R_I\bar{3}m$ и, как можно видеть из табл. 24, получается по одному лучу \mathbf{k}_1 четырехлучевой звезды $\{\mathbf{k}_9\}$:

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3). \quad (28.9)$$

Этому волновому вектору соответствуют шесть неприводимых представлений, из которых четыре одномерны, а два (τ_5 и τ_6) двумерны. Магнитное представление имеет следующий состав:

$$d_m^k = \tau_3 + \tau_5. \quad (28.10)$$

Матрицы входящих сюда неприводимых представлений приведены в работе [31]. Базисные функции, вычисленные по формуле (28.4), имеют вид

$$S\left(\begin{array}{c|c} k\tau_3 \\ 1 \end{array} \middle| 1\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (28.11)$$

$$S\left(\begin{array}{c|c} k\tau_5 \\ 1 \end{array} \middle| 1\right) = \begin{pmatrix} u \\ -1 \\ -v \end{pmatrix}, \quad S\left(\begin{array}{c|c} k\tau_5 \\ 2 \end{array} \middle| 1\right) = \begin{pmatrix} -1 \\ u \\ -v \end{pmatrix} \quad (28.12)$$

(здесь $u = 2 - \sqrt{3}$, $v = 1 - \sqrt{3}$). В магнитной моде τ_3 спины направлены вдоль оси [111], которая является выделенной для упорядочения типа II (см. рис. 43). Две моды двумерного представления τ_5 , будучи ортогональными к моде τ_3 , соответствуют спинам, лежащим в плоскости (111).

Связь между спинами атомов 1—4 устанавливается по отношению (28.7) с лучом (28.9). Отсюда получаем

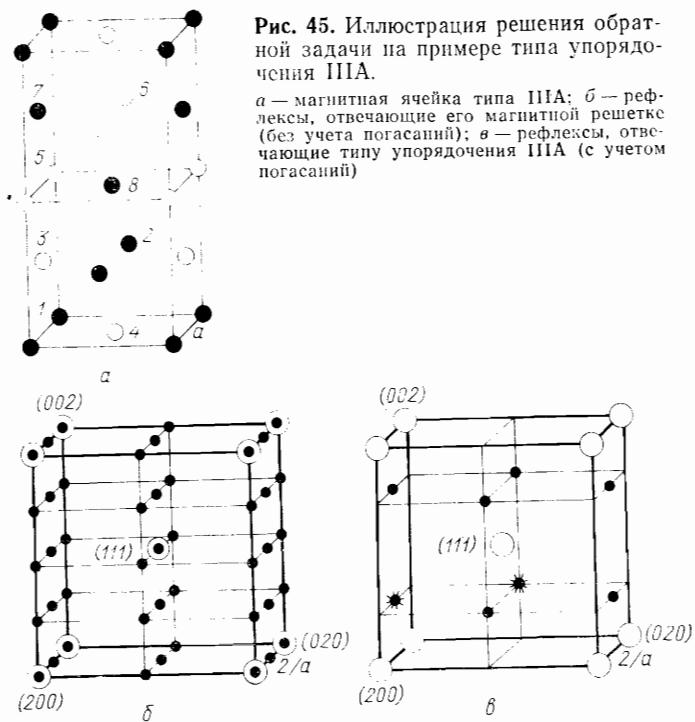
$$S_2 = S_3 = S_4 = -S_1, \quad (28.13)$$

так что все три трансляции t_1 , t_2 , t_3 становятся антитрансляциями.

По данным справочников [174, 176], упорядочение типа II с магнитными моментами вдоль оси [111] наблюдается в соединениях NdSe, NdTe, TbAs, TbBi, TbP, TbSb, TbSe, FeO, CeS и др. В соединениях α -MnS, MnSe, NiO, GdBi, GdS, GdSb, GdSe, MnO, EuTe и др. спины лежат в плоскости (111). Следовательно, в первом случае магнитные структуры получаются по представлению t_3 , а во втором — по t_5 .

Третий тип упорядочения. Магнитная структура типа III (как IIIA, так и IIIB) не является просто какой-либо одной магнитной решеткой: не все магнитные атомы в ней связаны трансляциями или антитрансляциями. Иначе говоря, структуры IIIA и IIIB состоят из нескольких вставленных одна в другую одинаковых магнитных решеток. Поэтому нет смысла искать в таблице каналов строку, в которой бы фигурировала в готовом виде структура IIIA или IIIB. В то же время эти структуры, как и вообще магнитные структуры кристаллов, обладают, конечно, какой-то магнитной решеткой. Ее можно выявить, записать определяющие трансляции и антитрансляции или ребра Браве ее магнитной ячейки. После этого можно искать в табл. 24 строку, по которой получается именно такая магнитная решетка. Если она есть в табл. 24, то канал перехода становится определенным, и далее с помощью суперпозиции базисных магнитных мод с фиксированным каналом надо пытаться получить саму магнитную структуру IIIA или IIIB. Может оказаться, что в табл. 24 нет такого канала, по которому получалась бы рассматриваемая решетка, тогда действовать надо иначе. Рассмотрим подробнее сначала структуру IIIA.

При подборе неизвестного канала перехода, по которому могла получиться структура типа IIIA, возникает задача, обратная той, которая решалась в разд. 18 при создании таблицы каналов 24: по заданной магнитной структуре типа IIIA, изображенной на рис. 43, т. е. по заданной системе трансляций и антитрансляций, надо подобрать такие векторы \mathbf{k} (один, два или более), которые удовлетворяли бы соответствующей системе экспоненциальных уравнений вида (18.2). Хотя решение такой *обратной задачи*, казалось бы, состоит в анализе тех же экспоненциальных уравнений вида (18.2), но процедура ее решения существенно отличается от решения прямой задачи. Причина этого состоит в следующем. Фактически способ решения прямой задачи заключался в том, чтобы перебирать все трансляции исходного кристалла, начиная с самых коротких и последовательно переходя к более длинным, и проверять тем самым все исходные трансляции на их сохраняемость в новой фазе. Удовлетворяющие системе экспоненциальных уравнений трансляции оставались, а не удовлетворяющие пропадали. Важно, что в основе этой процедуры лежит способ перебора дискретной совокупности трансляций $t_1, t_2, t_3, t_1 \pm t_2, t_1 \pm t_3 \dots$. При решении обратной задачи такой способ перебора исчезает, так как отсутствует дискрет-



ный перечень неизвестных векторов \mathbf{k} . Поэтому путь решения обратной задачи становится иным.

Проще всего такая обратная задача решается, если по заданной магнитной структуре просчитать все системы магнитных рефлексов, непосредственно вычисляя выражение (17.9) для магнитной структурной амплитуды $F(\mathbf{k})$, а затем вычитанием целых векторов обратной решетки \mathbf{b} получить запись рефлексов-родоначальников. Их запись в репере основных векторов $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ обратной решетки и будет как раз записью искомых векторов \mathbf{k} . После этого можно посмотреть, к каким звездам они относятся (к одной или к разным).

Заметим, что решение такой обратной задачи, т. е. определение канала перехода по заданной магнитной структуре, является необходимой и стандартной процедурой при симметрийном анализе как экспериментально исследованных и описанных в справочниках магнитных структур, так и пробных моделей исследуемой неизвестной магнитной структуры. Поэтому уместно подробнее описать эту процедуру на примере типа упорядочения IIIA.

Итак, пусть задана коллинеарная магнитная структура, представляющая собой тип упорядочения IIIA в ГЦК-решетке. Удобно начать анализ с изображения ее магнитной ячейки (рис. 45, а), на

котором пронумерованы восемь атомов, принадлежащих к магнитной ячейке. Обозначим ребро куба исходной ГЦК-решетки a . Все ядерные и магнитные рефлексы будем записывать в одном и том же репере Браве, имея в виду трехмерную картину ядерных рефлексов с их стандартными индексами, изображенную на рис. 15. Отвлечемся теперь на время от внутренней структуры магнитной ячейки, показанной на рис. 45, a , и учтем лишь, что у заданной магнитной структуры имеются трансляции $a00$, $0a0$ и $002a$. Система этих трансляций образует простую ортогональную ячейку с ребрами a , a , $2a$. Так как магнитная ячейка содержит сейчас лишь один атом 1 , то система магнитных рефлексов определяется очень просто: строим ячейку Браве обратной решетки с ребрами $1/a$, $1/a$, $1/2a$, объявляем ее узлы магнитными рефлексами и распространяем эту периодическую картину рефлексов на все обратное пространство. Получаем сетку магнитных рефлексов, изображенную на рис. 45, b .

Наличие добавочных атомов $2—8$ в магнитной ячейке приведет к тому, что часть этих рефлексов погаснет. Чтобы определить эти погасания, запишем явный вид выражения для магнитной структурной амплитуды $\mathbf{F}(\mathbf{k})$, производя суммирование в пределах данной магнитной ячейки. При записи координат атомов длину ребра исходного куба ГЦК-решетки принимаем за единицу; тем самым координаты рефлексов, т. е. индексы hkl , будут записаны в том же репере, что ядерные и магнитные рефлексы на рис. 45, b . Поскольку нас не интересуют сейчас относительные интенсивности рефлексов (анализируется лишь их наличие или отсутствие), то в таком расчете удобно положить форм-фактор $f(\mathbf{k})$ равным единице. Располагая слагаемые в соответствии с номерами атомов $1—8$, получаем для $\mathbf{F}(hkl)$:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}(hkl) = & \mathbf{L} \left\{ 1 + \exp \left[-2\pi i \left(\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l \right) \right] - \right. \\ & - \exp \left[-2\pi i \left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}l \right) \right] - \\ & - \exp \left[-2\pi i \left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k \right) \right] - \exp(-2\pi il) - \\ & \left. - \exp \left[-2\pi i \left(\frac{1}{2}k + \frac{3}{2}l \right) \right] + \right. \\ & \left. + \exp \left[-2\pi i \left(\frac{1}{2}h + \frac{3}{2}l \right) \right] + \exp \left[-2\pi i \left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + l \right) \right] \right\},\end{aligned}$$

где \mathbf{L} — вектор антиферромагнетизма. Так как вторая четверка слагаемых отличается от первой общим множителем $-\exp(-2\pi il)$, то придадим $\mathbf{F}(hkl)$ вид произведения:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}(hkl) = & \mathbf{L} [1 - \exp(-2\pi il)] \times \{1 + \exp[-\pi i(k+l)] - \\ & - \exp[-\pi i(h+l)] - \exp[-\pi i(h+k)]\}.\end{aligned}$$

Для определения погасающих рефлексов приравняем к нулю выражение для интенсивности $I_{\mathbf{k}} \sim |\mathbf{F}|^2 = |\mathbf{eF}|^2$, что дает при произвольной ориентации оси антиферромагнетизма \mathbf{L} уравнения

$$\begin{aligned}1 - \exp(-2\pi il) &= 0, \\ 1 + \exp[-\pi i(k+l)] - \exp[-\pi i(h+l)] - \exp[-\pi i(h+k)] &= 0.\end{aligned}$$

Перебирая все изображенные на рис. 45, b магнитные рефлексы, видим, что большинство из них гаснет; оставшиеся рефлексы изображены на рис. 45, v . Легко видеть, что из них лишь два рефлекса, отмеченных звездочками, являются рефлексами-родоначальниками. Остается от их дифракционной записи в репере Браве

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{B}_1 + \frac{1}{4} \mathbf{B}_3, \quad \mathbf{k}' = \frac{1}{2} \mathbf{B}_2 + \frac{1}{4} \mathbf{B}_3$$

перейти к их теоретико-групповой записи в основных векторах \mathbf{b}_i обратной решетки. Для этого используем связь векторов \mathbf{b}_i и \mathbf{B}_i :

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= \frac{1}{2}(-\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2 + \mathbf{B}_3), & \mathbf{B}_1 &= \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3, \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{1}{2}(\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2 + \mathbf{B}_3), & \mathbf{B}_2 &= \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3, \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{1}{2}(\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_3), & \mathbf{B}_3 &= \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2.\end{aligned}$$

Получим

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \frac{1}{4}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{k}' = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \frac{1}{3}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2).$$

Наконец, заметим, что удобнее в качестве второго рефлекса-родоначальника взять рефлекс, отстоящий от рефлекса \mathbf{k}' на ядерный период $1/2(\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2 + \mathbf{B}_3) = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$. После этого получим для второго родоначальника

$$\begin{aligned}\mathbf{k}'' = \mathbf{k}' - \frac{1}{2}(\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2 + \mathbf{B}_3) &= -\frac{1}{4}\mathbf{b}_1 - \frac{3}{4}\mathbf{b}_2 - \frac{1}{2}\mathbf{b}_3 = \\ &= -\frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) - \frac{1}{4}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = -\mathbf{k}.\end{aligned}$$

Таким образом, окончательным результатом проведенного симметрийного анализа структуры типа IIIA будут два вектора

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{4}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) \text{ и } \mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1, \quad (28.14)$$

которые являются лучами одной и той же шестилучевой лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_8\}$. В этом теперь можно убедиться, рассматривая прямую задачу о переходе по каналу (28.14).

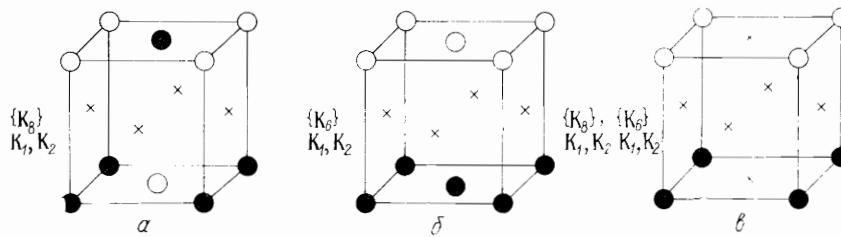


Рис. 46. Решетки, приводящие к типу упорядочения III:

α—двулучевой канал звезды $\{K_8\}$: $K_1 = 1/4 (b_1 + b_2) + 1/2 (b_2 + b_3)$, $K_2 = -K_1$; *β*—двулучевой канал звезды $\{K_6\}$: $K_1 = 1/4 (b_1 + b_2)$, $K_2 = -K_1$; *γ*—суперпозиция двух звезд $\{K_6\}$ и $\{K_8\}$ с двухлучевыми каналами в каждой из них

Сам по себе канал (28.14) приводит к некоторой вспомогательной структуре, которую будем символически обозначать A^* и которая изображена на рис. 46, *α*. Имеющиеся в ней трансляции и антитрансляции не противоречат типу IIIA, но в то же время в ней некоторым атомам соответствуют пропавшие трансляции; такие атомы изображены на рис. 46, *α* крестиками. Спины таких атомов в общем случае не коллинеарны спинам остальных атомов, которые изображены темными и светлыми кружочками. Таким образом, структура A^* , получающаяся по каналу (28.14), до конца еще не определена, ибо в ней не зафиксирована ориентация спинов атомов-крестиков по отношению к спинам атомов-кружочков. Структура A^* — лишь промежуточный этап, надо теперь выяснить, можно ли в ней сделать спины атомов-крестиков именно такими, как в структуре IIIA, не меняя выбранного канала, а лишь надлежащим образом распорядившись остающимся произволом, заключенным в неопределенных пока еще коэффициентах междулучевого и внутримежлучевого смешивания c_{λ}^L . Оказывается, что это сделать можно, так что каналом перехода в структуру типа IIIA остается канал (28.14). Чтобы это показать, вычислим базисные функции неприводимых представлений с лучами (28.14). У группы G_k имеется пять неприводимых представлений, из них четыре одномерных и одно (τ_5) двумерное. Магнитное представление имеет состав

$$d_m^k = \tau_2 + \tau_5. \quad (28.15)$$

Матрицы неприводимых представлений τ_2 и τ_5 даны в работе [31]. С их помощью находим соответствующие базисные функции:

$$S \left(\begin{array}{c|c} K_1 \tau_2 & 1 \\ \hline 1 & \end{array} \right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (28.16)$$

$$S \left(\begin{array}{c|c} K_1 \tau_5 & 1 \\ \hline 1 & \end{array} \right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad S \left(\begin{array}{c|c} K_1 \tau_5 & 1 \\ \hline 2 & \end{array} \right) = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (28.17)$$

Таблица 32. Базисные функции на атомах элементарной ячейки для лучей $K_1 = 1/4 (b_1 + b_2) + 1/2 (b_2 + b_3)$ и $K_2 = -K_1$ звезды $\{K_8\}$ группы O_h^5

d_{KV}	Лучи	Атомы			
		1	2	3	4
τ_2	K_1	001	00i	00̄i	00̄̄
	K_2	001	00̄i	00i	00̄̄
τ_5	K_1	110	i i0	̄i ̄i0	̄̄ ̄0
		1̄10	ī i0	̄ī ̄0	̄̄10
	K_2	110	̄ī ̄0	ii 0	̄̄ ̄0
		1̄10	̄ī 0	iī 0	̄̄10

Таблица 33. Результат овеществления базисных функций, записанных в табл. 32

d_{KV}	Номер функции	Атомы			
		1	2	3	4
τ_2	1	001	000	000	00̄̄
	2	000	001	00̄̄	000
τ_5	1	110	000	000	̄̄ ̄0
	2	1̄10	000	000	̄10
	3	000	110	̄̄ ̄0	000
	4	000	1̄10	̄̄ ̄0	000

Спины на атомах 2, 3 и 4 элементарной кубической ячейки могут быть получены с помощью соотношения

$$S \left(\begin{array}{c|c} K_1 v & i \\ \hline \lambda & \end{array} \right) = \exp(iK_1 t_n) S \left(\begin{array}{c|c} K_1 v & 1 \\ \hline \lambda & \end{array} \right), \quad (28.18)$$

где t_n — соответствующая трансляция (см. рис. 44). Легко видеть, что величина $\exp(iK_1 t_n)$ для векторов t_n , отвечающих атомам-крестикам, является комплексной (это и означает, что спины этих атомов в общем случае не коллинеарны спинам остальных атомов).

Кроме магнитных мод (28.16) и (28.17) с лучом \mathbf{k}_1 надо рассматривать еще и моды от второго луча $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1$. В соответствии с общей формулой (10.17) в нашем случае получаем

$$\mathbf{S} \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{k}_2 \mathbf{v} & i \\ \lambda & \end{array} \right) = \exp(-i\mathbf{k}_1 \mathbf{t}_n) \mathbf{S} \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{k}_1 \mathbf{v} & 1 \\ \lambda & \end{array} \right). \quad (28.19)$$

Магнитные моды на атомах, принадлежащих к элементарной кубической ячейке, показаны в табл. 32 для двух лучей \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 .

Представления τ_2 с \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , реализованные на комплексно сопряженных базисах, следует рассматривать как одно физически-неприводимое представление удвоенной размерности; то же относится и к двумерному представлению τ_5 . От полученных комплексных мод сдвоенных представлений можно перейти к вещественным с помощью унитарных матриц

$$U^{\tau_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix}, \quad U^{\tau_5} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -i \\ 1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 1 & 0 & i \end{pmatrix} \quad (28.20)$$

по схеме $\psi' = \psi U$. Результаты записаны в табл. 33, из которой видно, что простые комбинации базисных функций неприводимых представлений дают коллинеарную ориентацию спинов атомов 2, 3 и 4 по отношению к спину атома 1. Например, каждая из суперпозиций

$$\Psi_1^{\tau_2} + \Psi_2^{\tau_2}, \quad \Psi_1^{\tau_5} + \Psi_3^{\tau_5}, \quad \Psi_2^{\tau_5} + \Psi_4^{\tau_5} \quad (28.21)$$

приводит к магнитной структуре, соответствующей типу IIIA упорядочения, причем представлению τ_2 соответствует ориентация спинов вдоль направления [001], а τ_5 — в плоскости (001).

В качестве примера можно указать нейтронографическое исследование монокристалла K_2IrCl_6 , имеющего пространственную группу O_h^5 , в которой магнитные атомы Ir занимают позицию 4 (a). Авторы работ [127, 154] наблюдали магнитные рефлексы

$$\left(1 \frac{1}{2} 0\right), \left(1 \frac{3}{2} 0\right), \left(1 \frac{5}{2} 0\right), \left(3 \frac{1}{2} 0\right), \left(3 \frac{3}{2} 0\right). \quad (28.22)$$

В этой системе рефлексов выделяются два родоначальника $\left(1 \frac{1}{2} 0\right)$ и $\left(1 \frac{3}{2} 0\right)$, указывающие, согласно табл. 24, на звезду $\{\mathbf{k}_8\}$. Эти родоначальники соответствуют лучам \mathbf{k}_4 и \mathbf{k}_3 (причем $\mathbf{k}_4 = -\mathbf{k}_3$) и приводят к магнитной структуре, изображенной на рис. 43 под номером IIIA. Авторы работ [127, 154] также расшифровывают полученную структуру как упорядочение типа IIIA. К этому можно добавить,

что наблюдаемая в K_2IrCl_6 магнитная структура соответствует представлению τ_2 , поскольку спины в ней ориентированы вдоль оси z .

Проведем теперь аналогичный теоретико-групповой анализ упорядочения типа IIIB. Такая магнитная структура имеет ромбическую черно-белую магнитную решетку C_cmm , а запись ее ячейки по образцу табл. 24 имеет вид $a_1, a_2, 2a_3; 1/2(a_1 + a_2) [a_3]$. Сразу же можно убедиться в том, что в табл. 24 при исходной решетке Γ_c^f нет такого канала. Вычисление магнитной структурной амплитуды $F(\mathbf{x})$ по этой модели структуры и нахождение рефлексов-родоначальников приводит к четырем векторам \mathbf{k} , принадлежащим к разным звездам:

$$\begin{aligned} \{\mathbf{k}_8\} : \mathbf{k}_1 &= \frac{1}{4} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2} (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1, \\ \{\mathbf{k}_6\} : \mathbf{k}_1 &= \frac{1}{4} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1. \end{aligned} \quad (28.23)$$

Здесь для нелифициевской звезды $\{\mathbf{k}_6\}$ с $\mathbf{k}_1 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ зафиксировано значение текущего параметра $\mu = 1/4$.

Выполнив стандартное построение базисных функций неприводимых представлений для указанных лучей двух звезд, можно убедиться в том, что надлежащим смешиванием таких магнитных мод для неприводимых представлений τ_2 ($\{\mathbf{k}_8\}$) и τ_2 ($\{\mathbf{k}_6\}$) можно построить структуру типа IIIB. Соответствующие вспомогательные структуры B^* (получающаяся непосредственно по двухлучевому каналу (28.23) со звездой $\{\mathbf{k}_6\}$) и A^*B^* (получающаяся по двум двухлучевым каналам (28.23) со звездами $\{\mathbf{k}_8\}$ и $\{\mathbf{k}_6\}$) показаны на рис. 46, б и в.

Таким образом, этот тип упорядочения соответствует маловероятному переходу по двум звездам одновременно. В работах [111, 112], где он был предложен, не был решен вопрос о его стабильности, так что полученный нами теоретико-групповой результат указывает на весьма вероятную стабильность структуры типа IIIB.

Четвертый тип упорядочения. По описанной выше процедуре можно найти рефлексы-родоначальники, а затем и соответствующие им векторы \mathbf{k} для изображенных на рис. 43 магнитных структур типов IVA и IVB. Оказывается, что за эти магнитные структуры ответственными являются четыре луча:

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{4} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2} \mathbf{b}_3, \quad \mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1, \quad (28.24)$$

$$\mathbf{k}_3 = \frac{1}{4} (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{k}_4 = -\mathbf{k}_3 \quad (28.25)$$

двенадцатилучевой нелифициевской звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с $\mathbf{k}_1 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$ и с фиксированным значением текущего па-
9В Зак. 2128

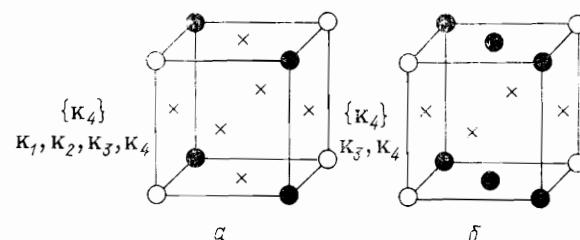


Рис. 47. Решетки, приводящие к типу упорядочения IV:
α—четырехлучевой канал звезды $\{K_4\}$: K_1, K_2, K_3, K_4 ;
β—двулучевой канал звезды $\{K_4\}$: $K_3 = 1/4 \times (b_1 - b_2)$, $K_4 = -K_3$

раметра $\mu = 1/4$. По двухлучевому каналу K_3, K_4 возникает решетка, изображенная на рис. 47, б, а по четырехлучевому каналу K_1, K_2, K_3, K_4 — другая решетка, изображенная на рис. 47, а. Как и в предыдущем случае, вычислим базисные магнитные моды, отвечающие указанным четырем лучам, и убедимся, что надлежащим смещиванием их можно получить коллинеарность спинов на атомах-крестиках и на атомах-кружочках, причем возможно появление именно структур типов IVA и IVB.

Группа волнового вектора G_k имеет четыре одномерных неприводимых представления. Магнитное представление характеризуется следующим составом:

$$d_m^k = \tau_2 + \tau_3 + \tau_4. \quad (28.26)$$

Построим базисные функции на всех четырех лучах K_1, K_2, K_3, K_4 для каждого из входящих в d_m^k неприводимых представлений. Затем овеществим их с помощью процедуры, аналогичной (28.20). Овеществленные базисные функции выписаны в табл. 34. Легко видеть теперь, что упорядочение двух видов типа IV получается в результате следующих вариантов смещивания найденных вещественных базисных функций:

$$\text{IVA : } (\psi_1 + \psi_4) \quad (28.27)$$

для τ_3 и

$$\text{IVB : } (\psi - \psi_4) \quad (28.27)$$

для каждого из неприводимых представлений τ_2, τ_3, τ_4 (в зависимости от общей ориентации коллинеарного магнитного порядка).

Упорядочение типа IVB обнаружено в CrN (нейтронографическое исследование на порошке [92]). Наблюдалась следующая система магнитных рефлексов:

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \right), \left(\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0 \right), \left(\frac{1}{2} \frac{3}{2} 1 \right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 2 \right), \\ \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} 0 \right), \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} 1 \right) \quad (28.28)$$

Таблица 34. Базисные функции на атомах элементарной ячейки для четырех лучей звезды $\{K_4\}$ группы O_h^5

d_{KV}	Лучи	Номер функции	Атомы			
			1	2	3	4
τ_2	K_1, K_2	ψ_1	110	000	000	$\bar{1}\bar{1}0$
		ψ_2	000	110	110	000
	K_3, K_4	ψ_3	$\bar{1}10$	000	000	$\bar{1}10$
		ψ_4	000	$\bar{1}10$	$\bar{1}\bar{1}0$	000
τ_3	K_1, K_2	ψ_1	001	000	000	$00\bar{1}$
		ψ_2	000	001	001	000
	K_3, K_4	ψ_3	$00\bar{1}$	000	000	$00\bar{1}$
		ψ_4	000	$00\bar{1}$	001	000
τ_4	K_1, K_2	ψ_1	$1\bar{1}0$	000	000	$\bar{1}10$
		ψ_2	000	$1\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	000
	K_3, K_4	ψ_3	$\bar{1}\bar{1}0$	000	000	$\bar{1}\bar{1}0$
		ψ_4	000	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	000

в которой можно выделить родоначальники: $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$, $\left(\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0\right)$, $\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} 0\right)$, отвечающие лучам K_1, K_4 и K_2 . Остальные девять лучей звезды дают на порошковой нейтронограмме те же типы рефлексов. Выявленные рефлексы указывают на звезду $\{K_4\}$, но сам канал перехода при исследовании на порошках выявить невозможно. Сравнение интенсивностей магнитных рефлексов привело авторов работы [92] к магнитной структуре типа IVB с ориентацией спинов вдоль оси z . Согласно нашим результатам (28.27) и таблице магнитных мод, такая структура соответствует неприводимому представлению τ_3 .

В работах [111, 112] обсуждались еще две магнитные структуры, отнесенные авторами на основании анализа обменного гамильтониана также к типу упорядочения IV, но структуры эти уже не коллинеарны. С обсуждавшимся выше типом упорядочения IV их сближает одинаковость магнитных решеток, т. е. систем трансляций и 9B*

антитрансляций, однако, конечно, изобразить их в виде рис. 43 уже невозможно. Но не будем здесь останавливаться на их симметрийном описании.

Подведем теперь итог теоретико-группового анализа типов магнитного упорядочения в ГЦК-решетке. Каждому типу упорядочения можно поставить в соответствие канал перехода, причем оказалось, что типы I, II и IIIA соответствуют лифшицевским звездам, а тип IVB — нелифшицевской звезде со специализированным значением параметра μ . Системы магнитных рефлексов, полученные при нейтронографическом исследовании ГЦК-кристаллов с одним атомом на примитивную ячейку, подтверждают такое соответствие между типом упорядочения и каналами перехода.

Аналогичный анализ можно было бы сделать и для других решеток кристаллов, например Γ_c или Γ_c^v , для которых также известны определенные типы упорядочения, полученные из анализа обменной энергии.

О возможных переходах по нелифшицевским звездам. Обратимся еще раз к типу упорядочения IV в ГЦК-решетке. Из проделанного симметрийного анализа сделан вывод, что такая магнитная структура (IVA или IVB) может получиться лишь при переходе по нелифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_4\}$, причем, что очень существенно, с выделенным значением текущего параметра $\mu = 1/4$ этой звезды. Поэтому случаи упорядочения по нелифшицевской звезде с фиксированным значением текущего параметра μ требуют более внимательного изучения. Покажем сейчас, что такое выделение значения $\mu = 1/4$ может иметь *симметричные причины*.

Заметим прежде всего, что причиной частых реализаций фазовых переходов по лифшицевским звездам является в конечном счете наличие экстремумов симметрийного происхождения в электронных спектрах кристаллов. На линиях же, соответствующих нелифшицевским звездам, могут быть случайные экстремумы со случайными координатами их расположения.

Для простоты рассуждений будем считать, что в гамильтониане \mathcal{H} нет дальнодействующих взаимодействий и что энергетический спектр $\varepsilon(\mathbf{k})$ определяется в основном взаимодействиями в пределах двух координационных сфер атомов. Пусть учет взаимодействий с ближайшими соседями приводит к гамильтониану \mathcal{H}_1 и к спектру $\varepsilon_1(\mathbf{k})$, а учет взаимодействий отдельно со вторыми соседями — к гамильтониану \mathcal{H}_2 и спектру $\varepsilon_2(\mathbf{k})$. В рамках сделанных предположений посмотрим, чем обусловливаются экстремумы в полном спектре $\varepsilon(\mathbf{k})$.

В рассматриваемом примере ГЦК-решетки конфигурация 12 ближайших соседей обеспечивает собой симметрию ГЦК-решетки и приводит к появлению в спектре $\varepsilon_1(\mathbf{k})$ экстремумов, соответствующих лифшицевским звездам. Конфигурация же вторых соседей не образует собой ГЦК-решетки, а соответствует простой кубической

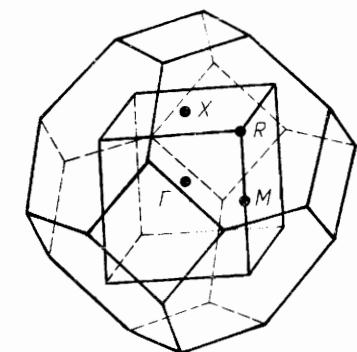


Рис. 48. Иллюстрация появления добавочных симметрических точек в зоне Бриллюэна ГЦК-кристалла

решетке с тем же ребром куба a , что и для рассматриваемой ГЦК-решетки. Поэтому спектр $\varepsilon_2(\mathbf{k})$, обусловленный членом \mathcal{H}_2 гамильтониана, обладает соответствующими экстремумами в лифшицевских точках уменьшенной зоны Бриллюэна, которая отвечает этой простой кубической решетке.

На рис. 48 показано вложение этой уменьшенной зоны Бриллюэна в истинную зону Бриллюэна ГЦК-решетки. Здесь же буквами Γ , X , R , M отмечены лифшицевские точки уменьшенной зоны. В этих точках расположены экстремумы $\varepsilon_2(\mathbf{k})$, и в них возможно (но не обязательно) появление экстремумов в полном энергетическом спектре $\varepsilon(\mathbf{k})$ кристалла. Таким образом, наряду с лифшицевскими точками истинной зоны Бриллюэна ГЦК-кристалла рассмотрению подлежит еще несколько выделенных по симметрии точек: Γ , X , R , M . Если рассматривать эти точки по отношению к истинной зоне Бриллюэна кристалла, то видно, что точки Γ и R являются также лифшицевскими и в истинной зоне. Точки X и M лежат внутри истинной зоны и относятся к нелифшицевским. Таким образом, возникает причина симметрийного выделения некоторых нелифшицевских звезд с избранным значением текущих параметров μ_i .

Нетрудно убедиться в том, что точка X (в истинной зоне такая точка должна обозначаться в соответствии со стандартными обозначениями буквой Δ) соответствует трехлучевой нелифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_6\}$ с $\mathbf{k}_1 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ и с фиксированным значением текущего параметра $\mu = 1/4$. Точка M (в истинной зоне эта точка обозначается Σ) соответствует двенадцатилучевой нелифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_4\}$ с $\mathbf{k}_1 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$ и с фиксированным значением параметра $\mu = 1/4$.

Именно эти две звезды $\{\mathbf{k}_6\}$ и $\{\mathbf{k}_4\}$ с такими значениями μ были получены выше при обсуждении типов упорядочения IIIIB и IV в ГЦК-решетке. В частности, полученный нами вывод об актуальности звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с $\mu = 1/4$ имеет, по-видимому, непосредственное

отношение к реализации магнитной структуры в CrN (тип IVB). Если это так, то можно сказать, что при создании магнитной структуры в CrN весьма существенно участие взаимодействий со вторыми соседями.

Аналогичное выделение добавочных (по сравнению с лифшицевскими) нелифшицевских звезд с избранными значениями текущих параметров можно сделать и для других решеток, например для Γ_c или для Γ_c^v .

29. Гранаты с магнитными ионами в октаэдрической подрешетке

Кристаллическая структура гранатов. Соединения, обладающие структурой типа гранатов, описываются химической формулой $A_2C_3D_3O_{12}$ (где A, C, D — ионы металлов) и имеют пространственную группу $O_h^{10} = Ia\bar{3}d$ с расположением атомов A в позициях 16 (a), C — в 24 (c) и D — в 24 (d). Анионы кислорода занимают позиции 96 (h) и образуют пустоты трех типов: октаэдрические (a), додекаэдрические (c) и тетраэдрические (d).

В примитивной ячейке граната содержится половина атомов элементарной ОЦК-ячейки; их кубические координаты можно выписать из Международных таблиц (IT) [128]:

$$\begin{aligned} 16(a): & 1(000), 2\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), 3\left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right), 4\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right), \\ & 5\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right), 6\left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right), 7\left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right), \\ & 8\left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right); \end{aligned} \quad (29.1)$$

$$\begin{aligned} 24(c): & 1\left(\frac{1}{8} 0 \frac{1}{4}\right), 2\left(\frac{1}{4} \frac{1}{8} 0\right), 3\left(0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\right), 4\left(\frac{3}{8} 0 \frac{3}{4}\right), \\ & 5\left(\frac{3}{4} \frac{3}{8} 0\right), 6\left(0 \frac{3}{4} \frac{3}{8}\right), \\ & 7\left(\frac{5}{8} 0 \frac{1}{4}\right), 8\left(\frac{1}{4} \frac{5}{8} 0\right), 9\left(0 \frac{1}{4} \frac{5}{8}\right), 10\left(\frac{7}{8} 0 \frac{3}{4}\right), \\ & 11\left(\frac{3}{4} \frac{7}{8} 0\right), 12\left(0 \frac{3}{4} \frac{7}{8}\right); \end{aligned} \quad (29.2)$$

$$\begin{aligned} 24(d): & 1\left(\frac{3}{8} 0 \frac{1}{4}\right), 2\left(\frac{1}{4} \frac{3}{8} 0\right), 3\left(0 \frac{1}{4} \frac{3}{8}\right), 4\left(\frac{1}{8} 0 \frac{3}{4}\right), \\ & 5\left(\frac{3}{4} \frac{1}{8} 0\right) 6\left(0 \frac{3}{4} \frac{1}{8}\right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 7\left(\frac{7}{8} 0 \frac{1}{4}\right), 8\left(\frac{1}{4} \frac{7}{8} 0\right), 9\left(0 \frac{1}{4} \frac{7}{8}\right), 10\left(\frac{5}{8} 0 \frac{3}{4}\right), \\ & 11\left(\frac{3}{4} \frac{5}{8} 0\right), 12\left(0 \frac{3}{4} \frac{5}{8}\right). \end{aligned} \quad (29.3)$$

Координаты остальных атомов элементарной ячейки могут быть получены из координат (29.1)–(29.3) трансляцией на вектор $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

Среди исследованных гранатов можно выделить такие, у которых магнитоактивные атомы занимают только одну из трех указанных позиций (подрешеток) — одноподрешеточные гранаты, две позиции — двухподрешеточные гранаты и все три позиции — трехподрешеточные гранаты. Магнитные структуры всех таких гранатов будут описаны в следующих разделах, где будет проведен симметрийный анализ каждой из них. Для подавляющего большинства гранатов имеет место совпадение магнитной и кристаллохимической ячеек (случай $\mathbf{k} = 0$). Поэтому в симметрийном анализе здесь актуальны неприводимые представления группы $G_k = G$, т. е. группы O_h^{10} с $\mathbf{k} = 0$. Их десять: одномерные представления τ_1 — τ_4 , двумерные τ_5 и τ_6 , трехмерные τ_7 — τ_{10} . Их матрицы совпадают с матрицами неприводимых представлений точечной группы O_h (в справочнике Ковалева [31] они даны под номером T205).

Магнитная структура гранатов с ионами в a -подрешетке. В табл. 35 приведены данные о магнитных структурах исследованных гранатов такого типа. Магнитоактивными ионами в них служат ионы 3d-переходных элементов. На порошковых нейтронограммах обнаружены магнитные рефлексы, накладывающиеся на ядерные, что указывает на магнитное упорядочение с $\mathbf{k} = 0$. Имеющиеся в пространственной группе $O_h^{10} = Ia\bar{3}d$ винтовые оси 4_1 и плоскости скольжения a и d гасят некоторые из ядерных рефлексов. Поэтому на магнитных нейтронограммах гранатов даже для магнитной структуры с $\mathbf{k} = 0$ могут присутствовать (и действительно наблюдаются) чисто магнитные рефлексы, расположенные на месте погасших ядерных.

В первых пяти гранатах, перечисленных в табл. 35, найдена коллинеарная магнитная структура, определяющаяся соотношениями

$$\mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_4 = -\mathbf{S}_5 = -\mathbf{S}_6 = -\mathbf{S}_7 = -\mathbf{S}_8, \quad (29.4)$$

с ориентацией спинов вдоль оси [001] (рис. 49). Симметрия магнитоупорядоченной фазы описывается магнитной группой $I4_1/ac'd$.

В гранате $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ магнитная структура однозначно не определена. Предложены две модели, описывающиеся соотношениями

$$\mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_4 = \mathbf{S}_5 = -\mathbf{S}_6 = \mathbf{S}_7 = -\mathbf{S}_8 = [100], \quad (29.5)$$

$$\mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_4 = \mathbf{S}_5 = -\mathbf{S}_6 = -\mathbf{S}_7 = \mathbf{S}_8 = [100] \text{ или } [010]. \quad (29.6)$$

Таблица 35. Магнитные структуры гранатов с магнитными атомами в позиции 16(a) ($\kappa = 0$)

Гранат	Рефлексы	Магнитная структура	Представление
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [186]	(200), (222), (622) м-я:(420), (640)	Рис. 49 Соотношение (29.4)	$\tau_7(00C)$
$\text{NaCa}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ [49, 51, 53]	(200), (222) м-я:(420)	То же	$\tau_7(00C)$
$\text{NaCa}_2\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ [53]	(200), (222) м-я:(420)	»	$\tau_7(00C)$
$\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ [108]	(200), (222) (442)/(600), (622) м-я:(420), (611)/(532)	»	$\tau_7(00C)$
$\text{AgPb}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ [10]	См. [10]	Модель 1: соотношение (29.5)	$\tau_7(00C)$
$\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [180]	(110), (310), (330) м-я:(211), (321)	Модель 2: соотношение (29.6)	См. текст

Такая символическая запись означает (здесь и ниже), что в модели (29.5) спины ориентированы вдоль ребра куба [100], а в модели (29.6) — вдоль ребра [100] или [010].

Симметрийный анализ магнитных структур. Дальнейшей задачей является вычисление базисных функций неприводимых представлений пространственной группы граната. Магнитное представление группы O_h^{10} на позиции 16 (a) для $\kappa = 0$ имеет вид

$$d_m^{\kappa} = \tau_1 + \tau_3 + 2\tau_5 + 3\tau_7 + 3\tau_9. \quad (29.7)$$

Базисные функции, вычисленные по стандартной схеме, приведены в табл. 36.

Интересно отметить, что магнитная структура первых пяти гранатов, указанных в табл. 35, может быть однозначно установлена на основании анализа наблюдаемой системы магнитных рефлексов, т. е. без количественного анализа интенсивности этих рефлексов. Действительно, нетрудно убедиться, что только для мод представления τ_7 парциальная структурная амплитуда отлична от нуля для рефлексов (200), (222), (622), (420) и др. Для других представлений структурная амплитуда для этих рефлексов равна нулю. А так как указанные рефлексы наблюдались на нейтронограммах обсуждаемых гранатов, то, значит, релевантным представлением является для них трехмерное представление τ_7 . Их магнитная структура

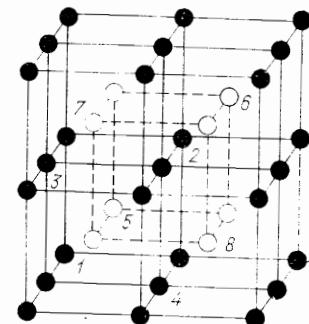


Рис. 49. Магнитная структура граната $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (атомы Cr в позиции 16 (a)).

Различные условные обозначения (●, ○) атомов отвечают антипараллельной ориентации атомных спинов [186].

получается суперпозицией $C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3$ трех мод этого представления ψ_1, ψ_2, ψ_3 . Поскольку спины выстроены в них вдоль направления [001], то их магнитная структура описывается одной лишь третьей базисной функцией ψ_3 этого представления, что соответствует типу смешивания (00C). Соотношения (29.4) при этом выполняются. Запись (611)/(532) в табл. 35 означает два рефлекса, накладывающиеся друг на друга, так как для таких двух систем отражающих плоскостей межплоскостное расстояние будет одинаково.

Как уже говорилось, для граната $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в работе [180] предложено две модели магнитной структуры. В модели 1 разбиение всех атомов позиции 16 (a) на две магнитные подрешетки с антипараллельными атомными спинами в соответствии с выражением (29.5) автоматически приводит к тому, что ребро куба x становится выделенным по отношению к двум другим ребрам y и z (рис. 50, a). Если атомные спины в этой модели ориентированы вдоль оси x , то такая магнитная структура описывается суперпозицией представлений $\tau_3 + \tau_5(C, -(2 + \sqrt{3})C) + \tau_5(C, -(2 - \sqrt{3})C)$ (в скобках после символа представления указаны коэффициенты смешивания). Ориентация атомных спинов вдоль оси y (или z) описывается надлежащей суперпозицией базисных функций представлений $\tau'_7 + \tau''_7 + \tau'_9 + \tau''_9$. В модели 2 разбиение всех атомов позиции 16 (a) на две магнитные подрешетки в соответствии с выражением (29.6) приводит к тому, что из трех ребер куба ребро z становится выделенным (см. рис. 50, б). Если атомные спины выстроены при этом вдоль оси x (или y), то такая магнитная структура описывается суперпозицией функций представлений $\tau_1 + \tau_3 + \tau'_5 + \tau''_7 + \tau'_9$, а если они ориентированы вдоль оси z , то представлениями $\tau'_7 + \tau'_9$.

Во всяком случае, обе модели требуют одновременного участия более одного неприводимого представления. При этом встречающиеся в одном и том же наборе неприводимые представления не являются сопутствующими друг другу. При попытке объяснить эти модели с помощью некоторого обменного мультиплета оказывается, что каждый из перечисленных выше наборов представлений не

Таблица 36. Базисные функции для граната с магнитными атомами в

Атомы	d_{KV}					
	τ_1	τ_3	τ_5		τ'_5	
1	1 1 1	1 1 1	2	1	1	0
			0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	2
2	$\bar{1} 1 \bar{1}$	$\bar{1} 1 \bar{1}$	$\bar{2}$	1	1	0
			0	$-\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	$\bar{2}$
3	$\bar{1} \bar{1} 1$	$\bar{1} \bar{1} 1$	$\bar{2}$	1	1	0
			0	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\bar{2}$
4	$1 \bar{1} \bar{1}$	$1 \bar{1} \bar{1}$	2	1	1	0
			0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	2
5	$\bar{1} \bar{1} \bar{1}$	1 1 1	$-\sqrt{3}$	0	$\sqrt{3}$	1
			1	2	1	$\sqrt{3}$
6	1 1 $\bar{1}$	$\bar{1} \bar{1} 1$	$\sqrt{3}$	0	$\sqrt{3}$	1
			1	$\bar{2}$	1	$-\sqrt{3}$
7	$\bar{1} 1 1$	$1 \bar{1} \bar{1}$	$-\sqrt{3}$	0	$-\sqrt{3}$	1
			1	$\bar{2}$	1	$\sqrt{3}$
8	$1 \bar{1} 1$	$\bar{1} 1 \bar{1}$	$\sqrt{3}$	0	$-\sqrt{3}$	1
			1	2	1	$-\sqrt{3}$

образует собой обменного мультиплета (см. ниже). Из сказанного следует, что обе модели являются маловероятными. Можно предположить, что в данном соединении скорее всего реализуется некоторая неколлинеарная магнитная структура.

Анализ обменного взаимодействия. Магнитные структуры первых пяти гранатов из табл. 35 удается описать базисными функциями неприводимых представлений пространственной группы. В работах [10, 11] был проведен анализ магнитных структур на основе собственных функций обменного гамильтонiana по методу Берто.

позиции 16 (а)

d_{KV}					
τ_7	τ'_7	τ''_7	τ_9	τ'_9	τ''_9
100	100	100	100	100	100
010	010	010	010	010	010
001	001	001	001	001	001
100	100	$\bar{1}00$	100	100	$\bar{1}00$
010	010	$0\bar{1}0$	010	$0\bar{1}0$	$0\bar{1}0$
001	001	001	001	001	001
100	$\bar{1}00$	100	100	$\bar{1}00$	100
010	010	$0\bar{1}0$	010	010	$\bar{1}0$
001	001	001	001	001	001
100	$\bar{1}00$	$\bar{1}00$	100	$\bar{1}00$	$\bar{1}00$
010	010	010	010	$0\bar{1}0$	010
001	001	001	001	001	001
$\bar{1}00$	010	001	100	010	001
010	001	$\bar{1}00$	010	001	100
001	$\bar{1}00$	001	001	100	010
$\bar{1}00$	010	001	$\bar{1}00$	010	001
010	001	$\bar{1}00$	010	001	100
001	$\bar{1}00$	001	001	100	010
100	010	001	100	$0\bar{1}0$	001
010	001	100	010	001	$\bar{1}00$
001	100	010	001	$\bar{1}00$	010
$\bar{1}00$	010	001	$\bar{1}00$	010	001
010	001	$\bar{1}00$	010	001	100
001	$\bar{1}00$	001	001	100	010
100	010	001	100	$0\bar{1}0$	001
010	001	$\bar{1}00$	010	001	100
001	$\bar{1}00$	001	001	100	010
$\bar{1}00$	010	001	$\bar{1}00$	010	001
010	001	$\bar{1}00$	010	001	100
001	$\bar{1}00$	001	001	100	010

Чтобы сопоставить результаты обоих подходов, проведем анализ обменного взаимодействия гранатов, пользуясь методом, изложенным в разд. 12.

Прежде всего выясним состав перестановочного представления d_p^k на позиции 16(a). Вычисления по формулам (12.11)–(12.14) дают для $\mathbf{k} = 0$

$$d_p^k = \tau_1 + \tau_3 + \tau_7 + \tau_9. \quad (29.8)$$

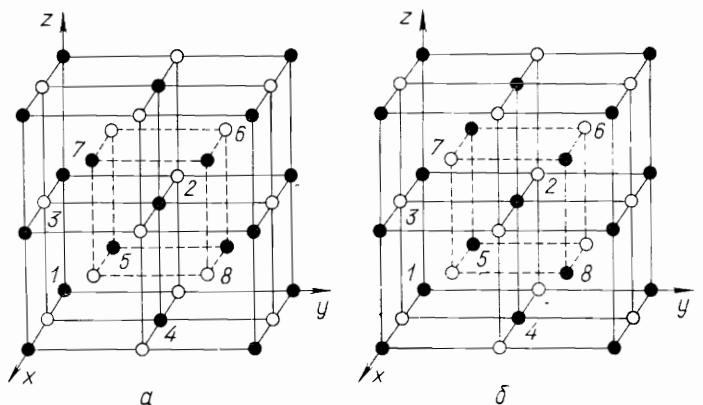


Рис. 50. Магнитная структура граната $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$:
а — модель 1, соотношение (29.5); б — модель, 2 соотношение (29.6) [180]

Каждое из этих представлений порождает обменный мультиплет. Состав обменных мультиплетов, рассчитанных по формулам (12.11)–(12.14) на позиции 16 (а),

$$\begin{aligned} \tau_1 \times V' &= \tau_9, \quad \tau_3 \times V' = \tau_7, \quad \tau_7 \times V' = \tau_3 + \tau_5 + \tau_7 + \tau_9, \\ \tau_9 \times V' &= \tau_1 + \tau_5 + \tau_7 + \tau_9. \end{aligned} \quad (29.9)$$

Базисные функции перестановочного представления рассчитываются по формуле (9.7). Их удобно записать в виде строк унитарной матрицы

$$U = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\begin{array}{cccccccc} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{array} \right) \left. \begin{array}{c} \tau_1 \\ \tau_3 \\ \tau_7 \\ \tau_9 \end{array} \right) \quad (29.10)$$

16 (а) : 1 2 3 4 5 6 7 8

получаемой по соотношению (12.21). Матрица U диагонализирует обменную матрицу на атомной позиции 16 (а).

Базисные функции перестановочного представления являются собственными функциями обменной матрицы, если неприводимые представления пространственной группы входят в перестановочное представление по одному разу. Из формулы (29.8), видно, что здесь реализуется именно такой случай. Такие же собственные функции

обменной матрицы были получены в работах [10, 11] без использования теоретико-групповых методов. Поскольку собственные функции обменной матрицы определяют лишь взаимную ориентацию атомных спинов в некоторой магнитной моде, ясно, что все восемь функций, записанные в строках матрицы (29.10), соответствуют коллинеарным магнитным структурам, из которых одна ферромагнитная, а семь — антиферромагнитные; однако их суперпозиции могут описывать неколлинеарные структуры.

Выявление обменных мультиплетов позволяет установить связь между базисными функциями перестановочного представления и базисными функциями магнитного представления, записанными в табл. 36. Каждой базисной функции перестановочного представления отвечает суперпозиция базисных функций магнитного представления, образующих соответствующий мультиплет. Если обменный мультиплет состоит из одного неприводимого представления (устроенной размерности по отношению к соответствующему неприводимому представлению, порождающему этот мультиплет), то их связь тривиальна. Например, представлению τ_1 из d_p^k и представлению τ_9 из d_m^k соответствует простая ферромагнитная структура с произвольной ориентацией спонтанного момента по отношению к осм кристалла; представлению τ_3 из d_p^k и представлению τ_7 из d_m^k соответствует коллинеарная антиферромагнитная структура с двумя подрешетками, составленными из атомов 1,2,3,4 и 5,6,7,8 с произвольной ориентацией вектора антиферромагнетизма. Для τ_7 из d_p^k базисным функциям перестановочного представления соответствуют суперпозиции базисных функций неприводимых представлений τ_3 , τ_5 , τ_7 и τ_9 из d_m^k . Эти суперпозиции, однако, не произвольны, а имеют такие коэффициенты смешивания, чтобы построенные на них линейные комбинации давали бы собственные функции обменного гамильтонiana с обменной энергией, соответствующей неприводимому представлению τ_7 из d_p^k .

Наблюдаемые в первых пяти гранатах из табл. 35 магнитные структуры генерированы трехмерным неприводимым представлением τ_7 из состава магнитного представления или одномерным представлением τ_3 из состава перестановочного представления. В данном случае эти способы описания эквивалентны. Собственные значения обменной энергии в этих состояниях вычислены в работах. [10, 11] с помощью специально подобранный унитарной матрицы, а здесь — с помощью матрицы (29.10), найденной из теоретико-групповой схемы, изложенной в разд. 12.

Добавочного обоснования иногда требуют случаи, когда наблюдаящаяся магнитная структура кристалла, хотя и реализует некоторый обменный мультиплет, но в то же время включает в себя базисные функции не всех входящих в него неприводимых представлений.

30. Гранаты с магнитными ионами в тетраэдрической подрешетке

Данные нейтронографических исследований. Нейтронографическими методами исследовано всего четыре граната, в которых d -подрешетка (позиция 24 (d)) занята ионами Fe^{3+} . Магнитное упорядочение в них отвечает случаю $\kappa = 0$. В первых двух гранатах из табл. 37 определена магнитная структура, показанная на рис. 51. Ее можно также задать соотношениями

$$\begin{aligned} S_1 = S_4 = S_7 = S_{10} &= [1\bar{1}\bar{1}], \quad S_2 = S_5 = S_8 = S_{11} = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], \\ S_3 = S_6 = S_9 = S_{12} &= [\bar{1}\bar{1}1]. \end{aligned} \quad (30.1)$$

Магнитные структуры третьего и четвертого гранатов описываются, соответственно, соотношениями

$$\begin{aligned} S_1 = S_4 = S_7 = S_{10} &= [01\bar{1}], \quad S_2 = S_5 = S_8 = S_{11} = [\bar{1}01], \\ S_3 = S_6 = S_9 = S_{12} &= [1\bar{1}0]. \end{aligned} \quad (30.2)$$

и

$$\begin{aligned} S_1 = S_4 = -S_7 = -S_{10} &= [01\bar{1}], \quad S_2 = S_5 = -S_8 = -S_{11} = [\bar{1}01], \\ S_3 = S_6 = -S_9 = -S_{12} &= [1\bar{1}0]. \end{aligned} \quad (30.3)$$

Все три типа магнитных структур обладают осью симметрии 3-го порядка.

Таблица 37. Магнитные структуры гранатов [10, 53] с магнитными атомами в позиции 24 (d) ($\kappa=0$)

Гранат	Рефлексы	Магнитная структура	Представление
$\text{Ca}_3\text{SbSnFe}_3\text{O}_{12}$	(200), (600)/(442) м-я: все ядерные, кроме (431)	Рис. 51 соотношение (30.1)	$\tau_9(\text{CCC}) +$ $+ \tau'_9(\bar{C}\bar{C}\bar{C})$
$\text{NaCa}_2\text{Sb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$	То же	То же	$\tau_9(\text{CCC}) +$ $+ \tau'_9(\bar{C}\bar{C}\bar{C})$
$\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$	»	Соотношение (30.2)	$\tau_7(\text{CCC})$
$\text{YCa}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_{2,75}\text{Ga}_{0,25}\text{O}_{12}$	(110), (310), (330)/ (411), (530)/(433) м-я: (211), (321), ...	Соотношение (30.3)	$\tau_{10}(\text{CCC})$

30. Гранаты с магнитными ионами в тетраэдрической подрешетке

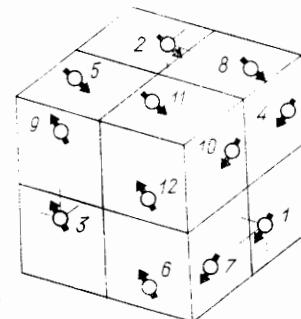


Рис. 51. Магнитная структура граната $\text{Ca}_3\text{SbSnFe}_3\text{O}_{12}$ (атомы Fe в позиции 24 (d)) [53]

Симметрийный анализ магнитных структур. Магнитное представление группы O_h^1 на позиции 24(d) для $\kappa = 0$ имеет следующий состав:

$$d_m^k = \tau_1 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6 + 2\tau_7 \times 3\tau_8 + 3\tau_9 + 2\tau_{10}, \quad (30.4)$$

Базисные функции всех этих представлений записаны в табл. 38. Замечательным в этих результатах оказывается то, что даже одномерные представления соответствуют неколлинеарным магнитным структурам. Для всех неприводимых представлений магнитные спины первых трех атомов оказываются ортогональными друг к другу в каждой базисной функции, и это повторяется в следующих группах атомов. Другая особенность столь сложного магнитного кристалла состоит в том, что 12 атомов примитивной ячейки разбиваются на три группы (1, 4, 7, 10), (2, 5, 8, 11) и (3, 6, 9, 12), в каждой из которых атомные спины взаимно коллинеарны. Именно такое разбиение и находит свое отражение в нейтронографических результатах, описываемых соотношениями (30.1)–(30.3).

Сравнение соотношений (30.1)–(30.3) с базисными функциями из табл. 38 показывает, что магнитная структура (30.1) описывается суперпозицией базисных функций трехмерного представления τ_9 , (30.2) — представления τ_7 , и (30.3) — представления τ_{10} с коэффициентами смешивания, указанными в таблице.

Проверим правильность определения магнитных структур указанных гранатов симметрийным анализом нейтронограмм этих соединений. Из табл. 37 видно, что для трех гранатов возникают чисто магнитные рефлексы (200), (600), (442) и имеются дополнительные магнитные вклады во все ядерные рефлексы, кроме одного рефлекса (431). Это указывает на погасание соответствующего магнитного рефлекса, обусловленное собственной магнитной симметрией изучаемых магнитных структур. Отсутствие ядерных вкладов в рефлексы (200), (600), (442) является следствием того, что пространственная группа O_h^1 граната содержит винтовые оси и плоскости скольжения, гасящие некоторые ядерные рефлексы. Важным признаком

Таблица 38. Базисные функции магнитного представления с $k=0$ для позиций 24 (d) и 24 (c) кристалла граната

24 (d)		24 (c)		Атомы			24 (d)		24 (c)		Атомы		
$d_{\mathbf{K}\mathbf{V}}$		$d_{\mathbf{K}\mathbf{V}}$		1	2	3	$d_{\mathbf{K}\mathbf{V}}$		$d_{\mathbf{K}\mathbf{V}}$		1	2	3
τ_1, τ_4	τ_3, τ_4	1 0 0	0 1 0	0 0 1			τ_6	τ_5, τ_6	u 0 0	0 $\bar{1}$ 0	0 0 \bar{v}		
τ_5	—	w 0 0	0 $\bar{1}$ 0	0 0 \bar{z}			$\bar{1}$ 0 0	0 u 0	0 0 \bar{v}				
		1 0 0	0 \bar{w} 0	0 0 \bar{z}									
τ_7, τ_{10}	τ_7, τ_8	0 0 0	$\bar{1}$ 0 0	1 0 0			τ_8, τ_9	τ_9, τ_{10}	1 0 0	0 0 0	0 0 0		
		0 1 0	0 0 0	0 $\bar{1}$ 0					0 0 0	0 1 0	0 0 0		
		0 0 $\bar{1}$	0 0 1	0 0 0			τ'_8, τ'_9	τ'_9, τ'_{10}	0 0 0	1 0 0	1 0 0		
τ'_7, τ'_{10}	τ''_9, τ''_{10}	0 0 0	0 0 1	0 1 0					0 1 0	0 0 0	0 1 0		
		0 1 0	1 0 0	0 0 0			τ''_8, τ''_9	τ'_7, τ'_8	0 0 0	0 0 $\bar{1}$	0 1 0		
		0 0 1	0 0 0	1 0 0					0 $\bar{1}$ 0	1 0 0	0 0 0		
									0 0 1	0 0 0	$\bar{1}$ 0 0		
24 (d)		24 (c)		Атомы									
$d_{\mathbf{K}\mathbf{V}}$		$d_{\mathbf{K}\mathbf{V}}$		1, 3	2, 4	5, 6	7, 9	8, 10	10, 11	11, 12	Примечание		
τ_7, τ_9, τ'_9		τ_7, τ_9, τ'_9		+	+	+	+	+	+	+	$u = 2 - \sqrt{3}$		
$\tau_8, \tau'_8, \tau_{10}$		$\tau_8, \tau_{10}, \tau'_{10}$		+	+	-	-	-	0	0	$v = 1 - \sqrt{3}$		
$\tau_4, \tau_6, \tau''_8, \tau'_{10}$		$\tau_4, \tau_5, \tau'_8, \tau''_{10}$		+	-	+	-	-	0	0	$w = 2 + \sqrt{3}$		
$\tau_1, \tau_5, \tau'_7, \tau'_9$		$\tau_3, \tau_6, \tau'_7, \tau'_9$		+	-	--	+	+	0	0	$z = 1 + \sqrt{3}$		

магнитной структуры является отсутствие магнитного рефлекса (431).

Имея таблицу базисных функций, легко вычислить по формуле (20.5) парциальные магнитные амплитуды для каждого из неприводимых представлений и для любого вектора рассеяния. В результате таких вычислений оказывается, что магнитный рефлекс (431) погашен для всех базисных функций представлений τ_7, τ_9 и τ'_9 (и только для них). В табл. 39 приведены вычисленные амплитуды $F_{\lambda}^{\tau}(\mathbf{x})$ для этих представлений; по ним можно вычислить интенсивность магнитных рефлексов. В табл. 39 буквы x, y, z означают (100), (010), (001), соответственно. Например, $F_1^7(220) = -x = (\bar{1}00)$, $F_2^7(220) = y = (010)$, $F_3^7(220) = 0$.

Таблица 39. Структурные амплитуды магнитного рассеяния для спиновых мод некоторых трехмерных представлений для позиции 24 (d) ($k=0$)

hkl	Амплитуды магнитного рассеяния								
	$F_{\lambda}^{\tau_7}(\mathbf{x})$			$F_{\lambda}^{\tau_9}(\mathbf{x})$			$F_{\lambda}^{\tau'_9}(\mathbf{x})$		
	$\lambda=1$	$\lambda=2$	$\lambda=3$	$\lambda=1$	$\lambda=2$	$\lambda=3$	$\lambda=1$	$\lambda=2$	$\lambda=3$
200	2x	-y	-z	0	y	-z	0	-y	z
220	-x	y	0	-x	-y	0	0	0	-z
400	0	-2y	2z	2x	0	0	-x	y	z
422	0	y	-z	0	y	z	x	0	0
440	2x	-2y	0	0	0	-2z	-x	-y	z
442	-x	y	0	x	y	2z	x	y	0
444	0	0	0	-2x	-2y	-2z	-x	-y	-z
211	0	-y	z	0	y	z	x	0	0
321	x	0	-z	-x	0	-z	0	-y	0
332	-x	y	0	-x	-y	0	0	0	-z
431	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Магнитные структуры первых трех гранатов, описанных в табл. 37, соответствуют именно этим представлениям. Если бы до проведения симметрийного анализа магнитные структуры не были известны, то наблюдаемое погасание рефлекса (431) означало бы, что их следовало бы искать в виде суперпозиции базисных функций трехмерного представления τ_7 или двойного набора базисных функций трехмерного представления τ_9 .

Смешиванию трех мод представления τ_7 соответствует тройка коэффициентов смешивания C_1, C_2, C_3 . Покажем сначала, что в данном случае все три коэффициента должны быть отличны от нуля. В самом деле, соответствующая запись магнитного момента, например на атомах 1, 2, 3, имеет вид: $S_1 = (0C_2C_3)$, $S_2 = (C_10C_3)$, $S_3 = (C_1C_20)$. Из очевидного условия сохранения спина получаем $|C_1| = |C_2| = |C_3|$. Таким образом, для представления τ_7 остаются четыре варианта смешивания мод: $CCC, CCC, C\bar{C}C, \bar{C}CC$, которые, как нетрудно убедиться, описывают четыре кристаллографически эквивалентные магнитные структуры с выделенными тройными осями симметрии вдоль направлений [111], [11 $\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] и [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], соответственно. Из табл. 39 следует, что все четыре структуры имеют одинаковый набор интенсивностей магнитных отражений и являются кристаллографически эквивалентными. Следовательно,

Таблица 40. Базисные функции перестановочного представления $\mathbf{c} \mathbf{k} = 0$ для позиций 24 (d) и 24 (c) кристалла граната

Представление	$\Phi(\lambda^k i)$			Представление	Атомы	
	Атомы					
24 (d)	24 (c)	1	2	3	24 (d)	24 (c)
τ_1, τ_4	τ_1, τ_2	1	1	1	1, 2, 3	4, 5, 6
τ_5	τ_5, τ_6	Q	V	$-V$	τ_1, τ_5	τ_1, τ_5
τ_6	—	V	$-Q$	V	τ_4, τ_6	τ_2, τ_6
τ_8, τ_9	τ_7, τ_8	$\sqrt{3}$	0	$\sqrt{3}$	τ_8	τ_8
		0	$\sqrt{3}$	0	τ_9	τ_7
		0	0	$\sqrt{3}$		

$Q = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{3})$,
 $V = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{3})$

достаточно оставить в рассмотрении лишь один вариант, например CCC. Поэтому будем считать, что магнитная структура, наблюдавшаяся в гранате $\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$, имеет ось симметрии [111] и отвечает типу смешивания CCC.

Такие же рассуждения можно повторить для представлений τ_9 и τ'_9 . Тогда для структуры, описываемой представлением τ_9 и вариантом смешивания мод CCC, магнитный момент на первом атоме направлен вдоль [100], а для представления τ'_9 — вдоль [011]. В гранатах $\text{Ca}_3\text{Sb}_2\text{SnFe}_3\text{O}_{12}$ и $\text{NaCa}_2\text{Sb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ спин на первом атоме направлен вдоль [111], поэтому такой структуре соответствует суперпозиция функций τ_9 (CCC) + τ'_9 ($\overline{\text{CCC}}$). На железо-иттриевом гранате наблюдается другая система магнитных рефлексов. Расшифрованная по ним магнитная структура описывается представлением τ_{10} с типом смешивания CCC.

Таким образом, построенные в работах [10, 53] по данным нейтронной дифракции магнитные структуры рассматриваемых гранатов полностью подтверждаются симметрийным анализом.

Анализ обменного взаимодействия. Приведем результаты вычисления состава перестановочного представления, его базисных функций и обменных мультиплетов на позициях 24(d) и (24(c)) с $\mathbf{k} = 0$:

$$d_p^k = \tau_1 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6 + \tau_8 + \tau_9; \quad (30.5)$$

$$\begin{aligned} \tau_1 \times V' &= \tau_9, \quad \tau_5 \times V' = \tau_7 + \tau_9, \quad \tau_8 \times V' = \tau_4 + \tau_6 + \\ &+ \tau_8 + \tau_{10}, \quad \tau_4 \times V' = \tau_8, \quad \tau_6 \times V' = \tau_8 + \tau_{10}, \end{aligned}$$

$$\tau_9 \times V' = \tau_1 + \tau_5 + \tau_7 + \tau_9. \quad (30.6)$$

Базисные функции перестановочного представления даны в табл. 40. Поскольку в составе перестановочного представления нет повторяющихся неприводимых представлений, то его базисные функции являются собственными функциями обменной матрицы на позиции 24(d) (как будет видно в следующем разделе, это остается справедливым и для позиции (24(c))). Собственные функции обменной матрицы для этих позиций были вычислены в работах [10, 11, 53]; правда, они отличаются от функций, записанных в табл. 40, некоторым унитарным преобразованием. Классификация магнитных структур, проведенная в работах [10, 53], эквивалентна классификации по неприводимым представлениям из состава перестановочного представления.

Обсудим вначале структуру обменных мультиплетов. Сравнивая соотношения между компонентами из различных троек атомов в табл. 38 и 40, убеждаемся, что одинаковая конфигурация плюсов и минусов относится к тем неприводимым представлениям из d_m^k и d_p^k , которые связаны соотношениями (30.6), описывающими мультиплеты. Например, две последние строки в табл. 38 и последняя строка в табл. 40 описывают состав мультиплетов, порождаемых представлениями τ_9 из d_p^k и τ_8 из d_p^k . Каждая из первых двух строк дает связь базисных функций сразу для двух мультиплетов.

Магнитные структуры гранатов, описанные в табл. 37, отвечают представлениям τ_7, τ_9 и τ_{10} из состава магнитного представления. Из соотношений (30.6) видим, что τ_7 из d_m^k соответствует либо τ_5 из d_p^k , либо τ_9 из d_p^k . У базисных функций τ_5 из перестановочного представления то же соотношение знаков на тройках атомов, что и у базисной функции τ_7 из магнитного представления, поэтому символически такое соответствие базисных функций можно выразить следующим образом: τ_7 из $d_m^k \sim \tau_5$ из d_p^k . Аналогично можно показать, что τ_{10} из $d_m^k \sim \tau_6$ из d_p^k и τ'_9 из $d_m^k \sim \tau_5$ из d_p^k . Полученная в работах [10, 53] для магнитных структур гранатов с магнитными атомами в позиции 24 (d) классификация на основе собственных функций обменной матрицы точно соответствует указанным здесь базисным функциям перестановочного представления. Базисным функциям неприводимого представления, порождающего тот или иной обменный мультиплет, отвечают суперпозиции базисных функций тех неприводимых представлений, которые входят по формулам (30.6) в мультиплет.

31. Гранаты с магнитными ионами в додекаэдрической подрешетке

Данные нейтронографических исследований. Результаты нейтронографических исследований восьми гранатов с магнитными ионами в *c*-подрешетке (позиция 24(c)) занесены в табл. 41. Все они соответствуют волновому вектору $\mathbf{k} = 0$. В первых пяти гранатах установлена следующая магнитная структура:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_4 = -\mathbf{S}_7 = \mathbf{S}_{10} &= [100], \quad \mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_5 = -\mathbf{S}_8 = \mathbf{S}_{11} = [010], \\ \mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_6 = -\mathbf{S}_9 = \mathbf{S}_{12} &= [001]. \end{aligned} \quad (31.1)$$

Она изображена на рис. 52. Для граната $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ магнитная структура может быть записана [187] в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_4 = -\mathbf{S}_7 = -\mathbf{S}_{10} &= [\bar{U}VV], \quad \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_5 = -\mathbf{S}_8 = -\mathbf{S}_{11} = [V\bar{U}V], \\ \mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_6 = -\mathbf{S}_9 = -\mathbf{S}_{12} &= [VV\bar{U}]. \end{aligned} \quad (31.2)$$

Таблица 41. Магнитные структуры гранатов с магнитными атомами в позиции 24 (c) ($\mathbf{k}=0$)

Гранат	Рефлексы	Магнитная структура	Представление
$Dy_3Al_5O_{12}$ [121]	(110), (310), (114)/(330) м-я: (112), (312)	Рис. 52 Соотношения (31.1)	τ_3
$Er_3Ga_5O_{12}$ [115]	(110), (211), (310) м-я: (321), (332), (521)	То же	τ_3
$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ [185]	См. [185]	»	τ_3
$Ho_3Al_5O_{12}$ [116]	(110), (310), (114)/(330) м-я: (112), (312)	»	τ_3
$Tb_3Al_5O_{12}$ [116]	(110), (310), (330)/(411) м-я: (211), (321)	»	τ_3
$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ [187]	(110), (310), (411)/(330), (510) м-я: (211), (321), (332), (431), (521), (532)/(611)	Рис. 53 Соотношения (31.2)	$\tau_{10}(CCC) +$ $+ \tau'_{10}(C'C'C')$
$Nd_3Ga_5O_{12}$ [114, 188]	(110), (220), (310)	Соотношения (31.3)	τ_4
$Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ [183, 187]	(110), (310), (411)/(330) м-я: (211), (321)	Модель 1: рис. 52 Модель 2: соотношения (31.4) Модель 3: рис. 53	τ_3 $\tau_6 + \tau'_7 + \tau''_9$ $\tau_{10} + \tau'_1$

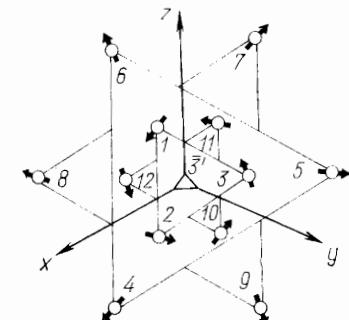
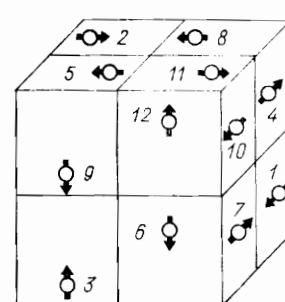


Рис. 52. Магнитная структура граната $Dy_3Al_5O_{12}$ (атомы Dy в позиции 24 (c)) [121]

Рис. 53. Проекция магнитной структуры граната $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ на плоскость (111) [187].

Ее можно изобразить в виде проекции на плоскость (111) (рис. 53). Изображенные здесь треугольники построены на атомах, связанных кристаллической осью третьего порядка. Эта ось является также осью симметрии магнитной структуры. Магнитная структура граната $Nd_3Ga_5O_{12}$ задается [114] соотношениями

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_4 = \mathbf{S}_7 = -\mathbf{S}_{10} &= [100], \quad \mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_5 = \mathbf{S}_8 = -\mathbf{S}_{11} = [010], \\ \mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_6 = \mathbf{S}_9 = -\mathbf{S}_{12} &= [001], \end{aligned} \quad (31.3)$$

из которых также видна симметрия относительной тройной оси [111].

Для граната $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ в работе [183] предложено два варианта магнитной структуры: модель 1 описывается соотношениями (31.1), а модели 2 соответствует запись

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_4 = -\mathbf{S}_7 = \mathbf{S}_{10} &= [1\bar{1}0], \quad \mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_5 = -\mathbf{S}_8 = \mathbf{S}_{11} = [\bar{1}\bar{1}0], \\ \mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_6 = -\mathbf{S}_9 = \mathbf{S}_{12} &= [1\bar{1}0]. \end{aligned} \quad (31.4)$$

Еще один вариант (модель 3) предложен в работах [11, 12]; магнитная структура данного соединения совпадает со структурой граната $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$. Кроме того, в работах [11, 12] предполагается, что в этом гранате спины лежат в плоскости (111) вдоль направления типа [211]. Следует также отметить, что в данном соединении при низкой температуре наблюдается ромбоэдрическое искажение кристалла [176]. Таким образом, в отношении магнитной структуры граната $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$ полной ясности нет, однако с помощью симметрийного анализа, приводимого ниже, некоторые модели структуры могут быть отброшены.

Симметрийный анализ магнитных структур. Магнитное представление группы O_h^{10} на позиции 24 (c) имеет следующий состав ($\mathbf{k} = 0$):

$$d_m^k = \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6 + 2\tau_7 + 2\tau_8 + 3\tau_9 + 3\tau_{10}. \quad (31.5)$$

Базисные функции неприводимых представлений выписаны в табл. 38. Как и на позиции 24(d), спины атомов 1, 4, 7, 10 (и других двух групп) коллинеарны, что соответствует наблюдаемым магнитным структурам в рассматриваемых гранатах (см. соотношения (31.1)–(31.4)).

Нетрудно теперь видеть, что магнитная структура первых пяти гранатов, записанных в табл. 41, описывается базисной функцией одномерного представления τ_3 , а для граната $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ — одномерным представлением τ_4 . Магнитная структура граната $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ описывается суперпозицией функций дважды встречающегося трехмерного представления τ_{10} со следующими коэффициентами смешивания: $\tau_{10}(\overline{UUU}) + \tau'_{10}(VVV)$ (см. формулы (31.2)).

Рассмотрим теперь магнитную структуру граната $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Модель 1, предложенная в работе [183], отвечает представлению τ_3 . Модель 2 отвечает сразу трем представлениям: $\tau_6(\overline{CC}) + \tau'_6(\overline{C_1}\overline{C_1}2C_1) + \tau''_6(\overline{C_2}C_20)$. С таким набором представлений данный магнитный переход не может быть объяснен как переход по одному мультиплету (представления τ_6 , τ_7 и τ_9 не входят в один обменный мультиплет — см. ниже). Эти представления не являются также сопутствующими друг другу. Таким образом, по симметрийным причинам такая магнитная структура не может рассматриваться как вероятная, и поэтому ее можно исключить из списка магнитных структур, удовлетворяющих дифракционной картине рассматриваемого соединения. Остается лишь одна модель 1. Но, как уже говорилось выше, в работах [11, 12] была предложена еще одна модель 3, которая лучше всего отвечает набору интенсивностей наблюдавшихся рефлексов. Поэтому более вероятной кажется именно модель, предложенная в работах [1, 1] и изображенная на рис. 53. Этой модели отвечает суперпозиция представлений $\tau_{10} + \tau'_{10}$.

Анализ обменного взаимодействия. Приведем результаты вычисления состава перестановочного представления и обменных мультиплетов на позиции 24 (c) для $\mathbf{k} = 0$:

$$d_p^k = \tau_1 + \tau_2 + \tau_5 + \tau_6 + \tau_7 + \tau_8; \quad (31.6)$$

$$\tau_1 \times V' = \tau_9, \tau_5 \times V' = \tau_7 + \tau_9, \tau_7 \times V' = \tau_3 + \tau_5 + \tau_7 + \tau_9,$$

$$\begin{aligned} \tau_2 \times V' = \tau_{10}, \tau_6 \times V' = \tau_8 + \tau_{10}, \tau_8 \times V' = \tau_4 + \tau_6 + \\ + \tau_8 + \tau_{10}. \end{aligned} \quad (31.7)$$

Базисные функции перестановочного представления были выписаны в табл. 40. Так же, как в случае гранатов с позициями 24 (d),

пользуясь структурой обменных мультиплетов и таблицами базисных функций магнитного и перестановочного представлений, можно установить соответствие между теми и другими функциями. Представляет интерес сделать это для представлений τ_3 , τ_7 и τ_{10} из состава магнитного представления, которые отвечают описанным в табл. 41 магнитным структурам. Получается, что τ_3 из d_m^k соответствует τ_7 из d_p^k , τ_4 из d_m^k соответствует τ_8 из d_p^k .

Особого рассмотрения требует магнитная структура, получающаяся по представлению τ_{10} с коэффициентами смешивания $\tau_{10}(CCC) + \tau'_{10}(C'C'C')$, реализующаяся в гранате $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Согласно соотношениям (31.7), представление τ_{10} входит в мультиплеты $\tau_2 \times V'$, $\tau_6 \times V'$ и $\tau_8 \times V'$. Следовательно, магнитные моды τ_{10} соответствуют базисным функциям τ_2 , τ_6 или τ_8 перестановочного представления. Из табл. 40 видно, что τ_{10} и τ'_{10} из d_m^k характеризуются сочетанием знаков $++--$. Такое же сочетание знаков, согласно табл. 40, имеют базисные функции τ_2 и τ_6 из d_p^k . Теперь необходимо сделать выбор между функциями, отвечающими τ_2 и τ_6 . Для этого необходимо сравнивать детально базисные функции для первой тройки атомов. Легко видеть, что в магнитной структуре $\tau_{10}(CCC) + \tau'_{10}(CCC)$ спины атомов первой тройки коллинеарны, поэтому ей отвечает базисная функция τ_2 из табл. 40. В магнитной структуре $\tau_{10}(CCC) + \tau'_{10}(C'C'C')$ при $C' \neq C$ спины атомов первой тройки не коллинеарны, поэтому ей может отвечать лишь некоторая суперпозиция перестановочных базисных функций двумерного представления τ_6 . В работе [187] магнитная структура граната $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ описана собственными функциями обменной матрицы, соответствующими представлению τ_6 из состава перестановочного.

Подводя итог симметрийному анализу магнитных структур гранатов с магнитными ионами в позициях 16 (a), 24 (c) или 24 (d), можно утверждать, что подавляющее большинство из них может быть описано с помощью либо базисных функций магнитного представления, либо собственных функций обменной матрицы. Последнее указывает на преобладающий характер обменного взаимодействия в формировании магнитных структур этих гранатов.

32. Гранаты с магнитными ионами в нескольких подрешетках

Большую группу гранатов составляют соединения $\text{Re}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, где ионы железа занимают два типа позиций: 16 (a), и 24 (d), а редкоземельные ионы — позиции 24 (c). В них наблюдаются однотипные ферромагнитные структуры, изученные методами ферромагнитного резонанса и измерениями в сильных

магнитных полях еще до начала нейтронографических исследований. Классическим примером является железо-иттриевый гранат с аномально узкой линией резонансного поглощения, обусловившей его многочисленные технические применения. Нейтронографические исследования привели к открытию в этих гранатах при низкой температуре упорядочения зонтичного типа.

Эти редкоземельные гранаты содержат магнитные ионы в трех подрешетках (кроме иттриевого граната, так как Y диамагнетен). Начнем рассмотрение многоподрешеточных гранатов со случая заполнения магнитными ионами двух подрешеток.

Двухподрешеточные гранаты. Специального обсуждения требует гранат $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$ с ионами в a - и c -подрешетках. Его нейтронографическое исследование показало, что при понижении температуры имеют место два магнитных перехода при 5,1 и 3,9 К. При температуре 5,1 К появляется серия магнитных отражений (200), (222) и (420), а при температуре 3,9 К — рефлексы другой серии с индексами (110), (211), (310), (321) и т. д. Обе серии магнитных рефлексов указывают на то, что магнитные структуры, возникающие при температуре 5,1 и 3,9 К, характеризуются волновым вектором $\mathbf{k} = 0$.

Непосредственные вычисления показывают, что первая серия рефлексов связана с магнитным упорядочением на атомах Cr, занимающих позиции 16 (a). При этом возникающая магнитная структура полностью аналогична структуре граната $Ca_3Cr_2Ge_3O_{12}$ (см. табл. 35) и описывается представлением τ_7 . Ориентацию спинов относительно осей кристалла однозначно установить не удалось [11], поэтому остаются неизвестными коэффициенты смешивания базисных функций этого трехмерного представления.

При температуре 3,9 К упорядочиваются спины ионов Mn. Эти спины лежат в плоскости (111) вдоль направлений типа [211]. Расположение спинов ионов Mn такое же, как в гранате $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ (см. табл. 41). Оно описывается базисными функциями представления τ_{10} со следующими коэффициентами смешивания: τ_{10} (CCC) + τ_{10} (C'C'C'). При $T < 3,9$ К магнитное упорядочение атомов Mn никак не влияет на магнитную структуру атомов Cr, две подрешетки ведут себя так, как если бы они были не взаимодействующими друг с другом подсистемами. Их независимое поведение проявляется также в температурном ходе интенсивности магнитных рефлексов, связанных с отражениями либо марганцевой, либо хромовой подрешетки (рис. 54).

В работе [11] было показано, что такое поведение двух связанных обменным взаимодействием магнитных подсистем обусловлено симметрийными причинами, вследствие которых локальное обменное поле на атомах Mn со стороны атомов Cr полностью компенсируется благодаря симметрии моды, описываемой представлением τ_7 , и наоборот, поле, создаваемое атомами Mn в точках, где расположены

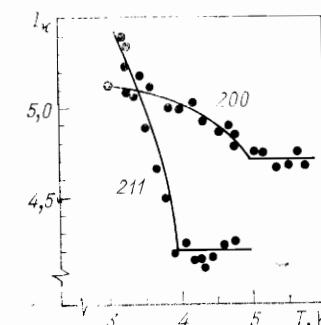


Рис. 54. Температурная зависимость интенсивности пиков (200) и (211), соответствующих отражениям от атомных плоскостей в позициях 16 (a) и 24 (c) граната $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$ [11]

атомы Cr, также равно нулю благодаря симметрии магнитной моды на атомах Mn, характеризуемой представлением τ_{10} .

В схеме описания обменного взаимодействия, изложенной в разд. 12, этот результат может быть получен следующим образом. Для граната с занятymi позициями 16(a) и 24(c) обменная матрица I^k имеет размеры 20×20 , причем в ней присутствуют обменные взаимодействия атомов разного сорта. Разобъем эту матрицу на четыре блока $I_{aa}^k, I_{cc}^k, I_{ac}^k$ и I_{ca}^k , характеризуемых взаимодействием атомов в указанных подрешетках. Составим матричное равенство

$$\begin{aligned} \tilde{I}^k &= \begin{pmatrix} U_a & 0 \\ 0 & U_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{aa}^k & I_{ac}^k \\ I_{ca}^k & I_{cc}^k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_a^+ & 0 \\ 0 & U_c^+ \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} U_a I_{aa}^k U_a^+ & U_a I_{ac}^k U_c^+ \\ U_c I_{ca}^k U_a^+ & U_c I_{cc}^k U_c^+ \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (32.1)$$

означающее, что исходная матрица подвергнута унитарному преобразованию с матрицей размера 20×20 . Эта матрица имеет блочную структуру, причем матрица U_a размера 8×8 является унитарной матрицей (29.10) для позиции 16(a), а U_c размера 12×12 — унитарной матрицей для позиции 24(c).

Согласно теории, изложенной в разд. 12, отдельные блоки матрицы (32.1) полностью диагонализируются, поскольку перестановочные представления группы на позициях 16(a) и 24(c) содержат неприводимые представления только по одному разу. Однако неприводимые представления τ_1 и τ_7 содержатся в перестановочном представлении для каждой из этих позиций, поэтому перестановочное представление для совокупности позиций 16(a) + 24(c) содержит повторяющиеся представления τ_1 и τ_7 , в силу чего недиагональные блоки полной матрицы (32.1) содержат отличные от нуля элементы на пересечении строк и столбцов, соответствующих этим

двум представлениям. Все другие элементы блоков взаимодействий $U_a I_{ac}^k U_c^+$ и $U_c I_{ca}^k U_a^+$ равны нулю. В этом можно убедиться непосредственным перемножением указанных матриц; получаем матрицу

$$U_a I_{ac}^k U_c^+ = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{l} \tau_1 \\ \tau_3^a \\ \tau_7^a \\ \tau_9^a \end{array} \right\} \quad (32.2)$$

(s_1 и s_2 — некоторые комбинации обменных параметров).

В гранате $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$ магнитное упорядочение на позициях 16 (a) соответствует обменному мультиплету τ_3^a , а на позициях 24 (c) — мультиплету τ_2^c . Как видно из (32.2), матричный элемент обменного взаимодействия в таких состояниях равен нулю, поэтому магнитные упорядочения в *a*- и *c*-подрешетках ведут себя независимо.

Фактически взаимодействующие магнитные моды можно выявить сравнением состава магнитного представления для различных позиций. В рассматриваемом гранате из сравнения выражений (29.7) и (31.5) следует, что неприводимое представление τ_{10} , ответственное за упорядочение на позиции 24 (c), не входит в состав магнитного представления для позиций 16 (a). Из ортогональности базисных функций различных неприводимых представлений следует, что матричные элементы обменного гамильтонiana между функцией представления τ_{10} и любой функцией магнитного представления на позиции 16 (a) равны нулю. Это и означает, что соответствующие этим функциям магнитные структуры упорядочиваются независимо друг от друга. Этот рецепт поиска невзаимодействующих мод чрезвычайно прост и может быть рекомендован в подобных случаях.

Трехподрешеточные гранаты. Зонтичные структуры. В табл. 42 приведен результат нейтронографических исследований гранатов типа $Re_3Fe_5O_{12}$. В гранатах с $Re = Tm, Y, Gd$ обнаружена ферромагнитная структура с ориентацией всех спинов вдоль направления [111]. Атомы Fe в позициях 16 (a) и 24 (d) образуют две ферромагнитные подрешетки, ориентированные антипараллельно. Редкоземельные ионы в позиции 24 (c) образуют свою подрешетку и ориентированы антипараллельно одной из подрешеток железа — той,

Таблица 42. Магнитные структуры гранатов с магнитными атомами в нескольких подрешетках ($k=0$)

Гранат	Рефлексы	Магнитная структура	Представление
$Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$ [11]	$T < 5,1$ К: (220), (222), (420) $T < 3,9$ К: дополнительно (110), (211), (310), (321), ...	$Cr : 16 (a)$ Соотношения (29.4) $Mn : 24 (c)$ Соотношения (31.2)	τ_7 $\tau_{10} (CCC) +$ $+ \tau_{10} (C'C'C')$
$Tm_3Fe_5O_{12}$ [211]; $Y_3Fe_5O_{12}$ [211]; $Gd_3Fe_5O_{12}$ [65]	(211), (220), (321), (400), (420), ...	Ферромагнетик $Fe : 16 (a), S = [VVV]$ $Fe : 24 (d), S = [\bar{U} \bar{U} \bar{U}]$ $Tm, Y, Gd : 24 (c), S = [WWW]$	$\tau_9 (CCC)$ $\tau_9 (CCC) +$ $+ \tau_9 (CCC)$ $\tau_9 (CCC) +$ $+ \tau_9 (CCC)$
$Dy_3Fe_5O_{12}$ [211, 220];	(211), (220), (321), (400), (420), ...	Ферромагнетик $Fe : 16 (a), S = [VVV]$ $Fe : 24 (d), S = [\bar{U} \bar{U} \bar{U}]$ $Dy, Ho, Er, Tb, Yb : 24 (c), S = [WWW]$	$\tau_9 (CCC)$ $\tau_9 (CCC) +$ $+ \tau_9 (CCC)$ $\tau_9 (CCC) +$ $+ \tau_9 (CCC)$
$Ho_3Fe_5O_{12}$ [125] $Er_3Fe_5O_{12}$ [211] $Tb_3Fe_5O_{12}$ [77] $Yb_3Fe_5O_{12}$ [211]	$T < 1,5$ К дополнительно (110), (310), (411) — (330)	Зонтичная структура	$\tau_9 + \tau'_9 + \tau_3$

с которой связан наибольший суммарный момент. Такая ферромагнитная структура описывается базисными функциями представления τ_9 с одинаковыми коэффициентами смешивания, что дает ориентацию спинов вдоль оси [111].

В гранатах с Re-Dy, Ho, Er, Tb и Yb при низкой температуре возникает отклонение спинов редкоземельных ионов от направления [111], в результате чего они разворачиваются в так называемую зонтичную структуру. Этот разворот начинается при некоторой температуре, являющейся точкой фазового перехода. Для граната

$Dy_3Fe_5O_{12}$, например, эта температура равна 1,5 К. При $T < 1,5$ К появляется дополнительная система магнитных рефлексов (110), (310), (411) и т. д., которая свидетельствует об изменении магнитной структуры граната. Позиция 24 (c) разбивается при этом на две части со следующей ориентацией спинов ионов Dy:

$$\begin{aligned} 12(c_1) : S_1 = S_{10} = [U11]; \quad S_2 = S_{11} = [1U1], \quad S_3 = S_{12} = [11U]; \\ 12(c_2) : S_4 = S_7 = [V11], \quad S_5 = S_8 = [1V1], \quad S_6 = S_9 = [11V], \end{aligned} \quad (32.3)$$

где $U < 1$ и $V < 1$. Углы между спинами подрешеток c_1 и c_2 и осью [111] равны, соответственно, 13 и 35°. В гранатах $Ho_3Fe_5O_{12}$ и $Er_3Fe_5O_{12}$ обнаружена аналогичная зонтическая структура, причем для эрбиевого граната углы равны 14 и 42°.

В гранатах $Tb_3Fe_5O_{12}$ и $Yb_3Fe_5O_{12}$ найдена зонтическая структура несколько другого типа. Ее можно описать соотношениями (32.3), в которых $U > 1$, а $V < 1$. В $Tb_3Fe_5O_{12}$ такая структура возникает при $T < 45$ К. Легко видеть из сравнения соотношений (32.3) с базисными функциями на позиции 24 (c), что отклонения спинов от оси [111] описываются базисной функцией одномерного представления τ_3 , поэтому зонтическая структура описывается набором представлений $\tau_9 + \tau'_9 + \tau_3$. Значит, образование зонтической структуры связано не с одним представлением, а сразу с тремя. Все эти представления не образуют одного обменного мультиплета, поэтому зонтическая структура имеет не обменную природу, и такой фазовый переход требует другого объяснения.

Переход по нескольким неприводимым представлениям в данном случае может быть понят на основе идеи о сопутствующих представлениях, о которой кратко говорилось в разд. 20. В случае зонтических структур гранатов ответственным представлением следует считать τ_9 . Тип смешивания CCC приводит к ферримагнитной структуре с ориентацией всех спинов по оси [111]. Элементы симметрии, описывающие такую структуру, таковы (даны лишь поворотные части):

$$h_1, h_5, h_9, h_{13}1', h_{17}1', h_{21}1', h_{25}, h_{29}, h_{33}, h_{37}1', h_{41}1', h_{45}1' = R\bar{3}c'. \quad (32.4)$$

Проверим теперь, что представление τ_3 описывает магнитную структуру более высокой симметрии. Имея таблицу неприводимых представлений, нетрудно убедиться, что элементами симметрии этой структуры являются

$$h_1 - h_{12}, h_{13}1' - h_{24}1', h_{25} - h_{36}, h_{37}1' - h_{48}1' = Ia3d'. \quad (32.5)$$

Видно, что шубниковская группа $Ia3d'$ с элементами (32.5) включает в себя все элементы (32.4) шубниковской группы $R\bar{3}c'$, а потому является ее надгруппой. Иными словами, представление τ_3 , по определению, сопутствует представлению τ_9 (при коэффициентах смешивания CCC). Представление τ'_9 с такими же коэффициентами смешивания, очевидно, также может подключаться к представлению τ_9 без понижения симметрии магнитной структуры.

Физической причиной разворачивания ферримагнитной структуры гранатов в зонтическую является слабое взаимодействие необменной природы [220] – так же, как сгибание подрешеток антиферромагнетика с образованием слабого ферромагнетизма (см. разд. 13).

Магнитные структуры гранатов с $\mathbf{k} \neq 0$. Все описанные до сих пор гранаты имели магнитные структуры с $\mathbf{k} = 0$. Существует несколько гранатов, магнитная ячейка которых не совпадает с кристаллохимической. В двух гранатах $Ca_3Fe_2Ge_3O_{12}$ [181] и $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ [50], содержащих магнитные атомы в a -подрешетке, на низкотемпературных нейтронограммах были обнаружены магнитные рефлексы (111), (311) и (331). Поскольку в ОЦК-решетке могут присутствовать рефлексы только с четной суммой индексов, то обнаруженные магнитные рефлексы указывают на изменение магнитной решетки этих кристаллов. Рефлексами-родональниками для этой серии являются рефлексы типа (100), по которым из табл. 24 находим звезду волнового вектора. Ею оказывается однолучевая звезда $\{\mathbf{k}_{12}\}$ с

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3). \quad (32.6)$$

Это означает, что трансляция, центрирующая объем исходной ячейки, в магнитоупорядоченной фазе превращается в антитрансляцию. Нетрудно проверить, что из нечетности миллеровских индексов магнитных рефлексов следует, что в магнитной структуре спины атомов, принадлежащих к позиции 16 (a) и отстоящих друг от друга на половину ребра кубической ячейки, антипараллельны. Таким образом,

$$S_1 = S_2 = S_3 = S_4, \quad S_5 = S_6 = S_7 = S_8. \quad (32.7)$$

Остается определить взаимную ориентацию спинов атомов 1 и 5 и их ориентацию относительно осей кристалла. Для обоих гранатов в работах [50, 52, 181] были предложены две модели:

модель 1: $S_1 = -S_5 = [001]$; модель 2: $S_1 = S_5 = [001]$. Помимо указанных моделей в работе [52] для граната $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ предложено еще два варианта магнитной структуры:

модель 3: $S_1 = [010]$, $S_5 = [100]$; модель 4: $S_1 = [010]$, $S_5 = [\bar{1}00]$. Выбор между всеми этими вариантами по полученным нейтронограммам сделать трудно.

Симметрийный анализ для звезды $\{\mathbf{k}_{12}\}$ показывает, что каждая из четырех моделей может быть описана базисными функциями одного из неприводимых представлений пространственной группы O_h^{10} .

В работе [11] приведены также результаты исследования граната $Mn_3Fe_2Ge_3O_{12}$. Авторы работы [11] недавно провели более точные измерения на этом гранате; полученные ими нейтронограммы содержат большее число магнитных пиков и заметно отличаются от приводимых ранее [11]. Поэтому не будем обсуждать здесь результаты работы [11] по этому соединению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общая характеристика развитого метода.

В основе разработанного в этой книге симметрийного анализа лежит предположение о том, что магнитная структура кристалла может быть описана базисными функциями какого-либо неприводимого представления пространственной группы кристалла. Такое предположение приводит к двум фундаментальным соотношениям:

$$\mathbf{S}_{ni} = \sum_L e^{i\mathbf{k}_L t_n} \mathbf{S}_{0i}^L, \quad (3.1)$$

$$\mathbf{S}_{0i}^L = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{L\nu} S\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{k}_L \nu & \\ \lambda & i \end{array}\right). \quad (3.2)$$

Первое из них выражает спин i -го атома в n -й ячейке через набор векторов \mathbf{S}_{0i}^L , заданных на i -м атоме нулевой ячейки для лучей \mathbf{k}_L звезды $\{\mathbf{k}\}$. Второе выражает каждый из этих векторов лучевых вкладов через атомные компоненты $S\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{k}_L \nu & \\ \lambda & i \end{array}\right)$ базисных функций соответствующего неприводимого представления.

Волновые векторы магнитной структуры определяются по системе магнитных рефлексов, зарегистрированных на нейтронограмме. Тем самым становятся известными участвующие в переходе лучи той или иной звезды $\{\mathbf{k}\}$, т. е. канал перехода. Когда таким образом определена звезда волнового вектора, можно по выведенным в книге формулам рассчитать величины $S\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{k}_L \nu & \\ \lambda & i \end{array}\right)$ для всех неприводимых представлений пространственной группы. Далее, перебирая в формуле (3.2) различные варианты коэффициентов смешивания $C_{\lambda}^{L\nu}$, можно получить все магнитные структуры, получающиеся по каждому неприводимому представлению. Другой аспект подобного перебора состоит в том, что вариационными переменными в процедуре подгонки рассчитанной интенсивности магнитных рефлексов к экспериментальной являются именно эти коэффициенты смешивания. Таким образом, неоспоримое преимущество применения симметрийного анализа в нейтронографии магнитных структур состоит в том, что, действуя указанным способом, мы не пропустим в этом

переборе возможных (с данной звездой или в данном канале) магнитных структур и сократим число варьируемых переменных: вместо векторов атомных спинов в нулевой ячейке варьированию подлежат коэффициенты смешивания готовых магнитных мод.

Существенно, что при таком последовательном теоретико-групповом методе описания магнитной структуры она полностью задается лучами звезды волнового вектора и магнитными моментами атомов примитивной химической ячейки. При этом понятие магнитной ячейки кристалла оказывается, по существу, ненужным, тем более что она чаще всего и не существует для магнитных структур, описываемых нелифицевскими звездами. Уместно заметить также, что в случае кристаллов с центрированными решетками, для которых в нейтронографии часто используется понятие элементарной ячейки (не совпадающей с примитивной), при теоретико-групповом анализе необходимо работать по-прежнему с примитивной ячейкой (см. соотношение (3.1)).

Как выполняется концепция одного неприводимого представления? Фундаментальные соотношения (3.1) и (3.2) являются следствием общей гипотезы теории фазовых переходов Л. Д. Ландау о том, что переход в диссимметричную фазу (в данном случае из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченную) происходит по одному неприводимому представлению группы симметрии исходной фазы — пространственной группы кристалла. В применении к магнитным фазовым переходам это предположение не имеет столь ясного физического обоснования, как для структурных переходов, происходящих через механизм мягкой моды. Поэтому важно иметь результаты симметрийного анализа конкретных магнитных структур.

Проведенный нами симметрийный анализ большого числа исследованных к настоящему времени магнитных структур (многие из них рассматриваются в гл. 3 и 6 настоящей книги) показывает, что они могут быть успешно описаны базисными функциями одного представления пространственной группы кристалла, что подтверждает концепцию перехода по одному неприводимому представлению. В то же время встречаются случаи, когда для описания магнитной структуры требуются базисные функции нескольких представлений. Такие ситуации возникали в ортоферритах, кристаллах типа CoCO_3 , гранатах и даже в некоторых кристаллах с геликоидальными магнитными структурами (хотя эти случаи относительно редки).

Во всех встретившихся случаях магнитного перехода по некоторым неприводимым представлениям на это имелись определенные симметрийные причины. Чаще всего оказывалось, что эти представления либо входят в один и тот же обменный мультиплет, либо являются сопутствующими. В первом случае фазовый переход происходит по одному неприводимому представлению группы гамильтониана (обменного), симметрия которого выше симметрии системы,

описываемой пространственной группой кристалла. Тем самым снова справедлива концепция перехода по одному неприводимому представлению, только другой, более симметричной группы.

В ряде случаев, например в зонтичных структурах гранатов, неприводимые представления пространственной группы, характеризующие структуру, не входят в один обмений мультиплет, т. е. не отвечают вырожденным энергетическим состояниям. Однако такие структуры могут рассматриваться как слабое искажение некоторой, более простой структуры, описываемой базисными функциями одного неприводимого представления. Искажение, описываемое базисными функциями сопутствующих неприводимых представлений, происходит без изменения магнитной симметрии структуры. Такая же ситуация имеет место и в слабых ферромагнетиках, где ферромагнитная добавка не меняет группы магнитной симметрии коллинеарной антиферромагнитной структуры; в это случае магнитная структура описывается базисными функциями повторяющихся неприводимых представлений.

Итак, симметрийный анализ большого числа магнитных структур, проведенный по данным справочников [174, 176], показывает, что появление магнитных структур по нескольким неприводимым представлениям — сравнительно редкое явление, а поэтому при исследовании неизвестной магнитной структуры можно с большой вероятностью предполагать, что она описывается каким-то одним представлением. Это позволяет эффективно использовать схему симметрийного анализа в нейтронографии, описанную в этой книге. Если же в рамках одного представления не удается привести в соответствие модель магнитной структуры и данные нейtron-дифракционного эксперимента, то следует комбинировать неприводимые представления, используя обменные мультиплеты или идею сопутствующих представлений.

Проблема исходной фазы. Во многих кристаллах при изменении температуры наблюдается целый каскад переходов, при которых одна магнитоупорядоченная фаза сменяется другой. Примером может служить чередование магнитных состояний гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: парамагнитное состояние I для $T > 950$ К, состояние II для $250 \text{ K} < T < 950$ К соответствует согнутой антиферромагнитной структуре с осью антиферромагнетизма x и слабым ферромагнетизмом вдоль y , состояние III для $T < 250$ К есть скомпенсированный антиферромагнетизм вдоль оси z . Из первых работ И. Е. Дзяловинского по слабому ферромагнетизму известно, что не только состояние II, непосредственно примыкающее к парамагнитному по температуре, но и состояние III получается в теории на основе одной и той же исходной парамагнитной фазы. Другой пример — каскады переходов в ортоферритах (см. разд. 13), где вначале идет магнитное упорядочение в системе атомов 3d-элементов с температурой упорядочения в несколько сот градусов Кельвина, а затем при

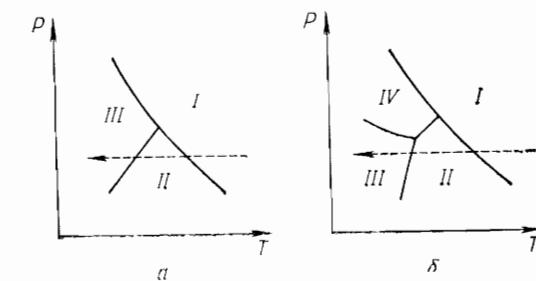


Рис. 55. Два возможных типа диаграмм состояний магнетика

температуре порядка нескольких градусов упорядочиваются спины редкоземельных атомов. Мы видели в разд. 13, что типы магнитного упорядочения в обеих подсистемах могут быть описаны базисными функциями неприводимых представлений парамагнитной группы кристалла. В качестве третьего примера можно привести магнитные структуры в редкоземельных металлах, в которых с понижением температуры сменяются магнитные фазы LSW, CS, SS и т. п. (см. разд. 15). При этом также оказалось, что каждая из этих магнитных структур описывается базисными функциями неприводимых представлений группы парамагнитной фазы.

Могут, однако, встретиться и другие случаи магнитных фазовых переходов, когда состояние III, отделенное от парамагнитного состояния I некоторым температурным интервалом, в котором реализуется состояние II, не может быть объяснено на основе парамагнитной фазы, а требует рассмотрения предыдущей фазы II в качестве исходной для состояния III. В таких случаях переход из одной магнитной структуры в другую может осуществляться через механизм мягкой моды, в качестве которой выступает некоторая спиновая волна в высокотемпературной упорядоченной фазе. В каждом конкретном примере магнитного перехода вопрос об исходной фазе должен внимательно анализироваться.

Реализация тех и других случаев станет понятной, если предположить, что диаграмма состояний, например, в пространстве параметров (T, P) имеет вид, схематически изображенный на рис. 55, а и б. В случае а исходной фазой для состояния III может быть выбрано состояние I (парамагнитное), а в случае б — состояние II (магнитоупорядоченное).

Подобные вопросы практически не исследовались в теории магнитных фазовых переходов, и для их решения следовало бы использовать большой опыт, накопленный при изучении фазовых переходов в сегнетоэлектриках, где понятие исходной фазы было детально изучено в многочисленных конкретных примерах [3, 136].

В настоящее время трудно указать какой-либо конкретный пример магнитной структуры, для объяснения которой в качестве исходной фазы была бы непригодной парамагнитная фаза кристалла.

Нерешенные проблемы. Перечислим, наконец, некоторые из нерешенных в этой книге проблем, имеющих непосредственное отношение к затронутым вопросам, и наметим пути подхода к ним.

1. Развитый в книге математический аппарат описания магнитной структуры относится, строго говоря, к неметаллическим кристаллам, в которых имеется локализованная спиновая плотность. Исследование локализованного базиса атомных функций предполагает, что спиновая плотность сгущена в точки, помещенные в центры атомов, а магнитная структура представляется набором классических аксиальных векторов, заданных на каждом магнитном атоме кристалла. Некоторое рассредоточение спиновой плотности в объеме атома в этом случае учитывается форм-фактором.

Для магнитоупорядоченных металлических кристаллов, содержащих атомы переходных элементов, существует нелокализованная спиновая плотность, распределенная по всему объему кристалла. Для ее описания уже нельзя обойтись понятием форм-фактора, а необходимо вводить псевдовекторный базис, определенный не на дискретной системе точек, как это делалось в этой книге, а на континууме точек, т. е. следовало бы ввести спиновую плотность $S(\mathbf{r})$ как непрерывную функцию \mathbf{r} . Магнитное представление пространственной группы кристалла на таком базисе может быть более богатым, чем на локализованном базисе, и может описывать, например, возникновение максимумов спиновой плотности в межузлиях.

Обобщение теории на случай металлических магнетиков имеет еще один аспект. Как уже указывалось в разд. 4, для описания электронных состояний в кристалле при учете спина следует использовать не обычные унитарные представления пространственных групп, а их копредставления.

2. В локализованной модели магнитной структуры, использованной в книге, атомные магнитные моменты (спины) считались классическими векторами. Сечение упругого магнитного рассеяния на кристалле представляет собой в этом случае квадратичную форму от компонент атомных спинов, величины которых считаются усредненными по тепловому разбросу и потому зависящими от температуры. Считается, что при нулевой температуре абсолютная величина атомного спина в кристалле совпадает с величиной спина свободного атома.

Такая картина справедлива, разумеется, с точностью до квантовых эффектов, обусловленных некоммутативностью компонент оператора спина отдельного атома. Эти эффекты можно учесть в рассеянии нейтронов, если для сечения упругого рассеяния использовать общие выражения его через фурье-компоненту временного коррелятора пары атомных спинов. Квантовые поправки к рассеянию можно найти в явном виде, принимая во внимание, что сечение рассеяния с передачей энергии ΔE пропорционально фурье-компоненте спинового коррелятора со значением аргумента ΔE . Если

вычислить стандартными методами этот коррелятор, а затем положить $\Delta E = 0$, то можно получить сечение упругого рассеяния. Известно, что квантовые поправки в теории антиферромагнитных структур приводят к сокращению спиновых проекций за счет нулевых колебаний спиновой системы, так что квантовые поправки к сечению будут учитывать эффекты нулевых колебаний. Представляет значительный интерес выяснить, каким образом учет квантовых эффектов в сечении изменяет интерпретацию данных нейтронограммы о магнитной структуре кристалла.

3. При интерпретации нейтронограмм возникают дополнительные трудности, если имеется доменная магнитная структура. Расчеты, приведенные в разд. 23, носили лишь иллюстративный характер. В действительности же проблемы доменной структуры магнетиков сложнее и имеют несколько различных аспектов. Охарактеризуем кратко главные из них.

Во-первых, имеется коренное различие доменной структуры ферромагнетиков и антиферромагнетиков. Под ферромагнетиками здесь имеются в виду вещества с магнитной структурой той или иной степени сложности, но с результирующим магнитным моментом домена, а антиферромагнетики его не имеют. Для ферромагнетиков тип доменной структуры, размеры и форма доменов определяются магнитостатическими причинами: замыкание макроскопических магнитных потоков с понижением магнитостатической энергии, взаимодействие доменных границ с дефектами и с поверхностью кристалла и т. д. Для таких веществ существует способ перевода их в однодоменное состояние (внешним магнитным полем); существуют прямые способы наблюдения доменов. В общей массе магнетиков таких не так уж много.

Для антиферромагнетиков же число доменов, их типы и типы доменных границ определяются, как и в случае структурных доменов, из симметрийных соображений — таких, как описано выше в разд. 23. Способы перевода их в однодоменное состояние неизвестны. Почти не существует способов их прямого изучения. Такие соединения составляют большинство в магнитоупорядоченных кристаллах.

По указанным причинам в большинстве случаев экспериментаторы при исследовании магнитных структур магнетиков чаще всего не имеют никакой информации о доменной структуре образцов и даже о том, есть ли она вообще. В проблемы входит и сама распространенность и универсальность доменной структуры антиферромагнетиков. Даже если симметрийные соображения приводят к возможности лучевых или поворотных доменов, то ничего не известно о их реализации.

Во-вторых, проблемы учета возможной доменной структуры при расшифровке нейтронограмм возникают лишь тогда, когда опыт ставится на монокристалле, поскольку в поликристалле

хаотическая разориентировка кристаллитов делает несущественным наличие нескольких конкретных кристаллографических ориентаций, т. е. доменов.

В-третьих, среди экспериментальных работ по нейtronографии магнетиков не так уж много таких, когда опыт проводился на монокристалле. На это есть свои веские причины: для многих соединений еще не получены монокристаллы; в нейtronографической литературе (см., например, книгу [24]) хорошо описаны трудности учета поправок на экстинкцию при исследовании монокристаллов и т. д. В этом смысле становится понятным, почему проблема доменной структуры сравнительно мало обсуждалась в нейtronографии.

В-четвертых, при отсутствии надлежащего фактического материала о доменной структуре магнетиков, соответственно, почти нет и попыток теоретического рассмотрения этих задач; подобные задачи должны основываться на актуальных физических фактах.

По всем указанным причинам в данной книге эта задача тоже не ставилась в полном объеме. Ее разработка входит в цели дальнейших исследований. Некоторые надежды вселяет то, что в настоящее время появляются новые экспериментальные средства прямого изучения доменной структуры антиферромагнетиков — метод рентгеновской топографии с использованием синхротронного излучения.

4. В полном объеме сформулированная выше проблема доменной структуры антиферромагнетиков неразрывно связана с проблемой существования и распространенности мульти-*k*-структур. Если говорить о возможном существовании лучевых доменов, то наличие или отсутствие доменной структуры означает фактически как раз 1*k*- и мульти-*k*-структуры. Именно в плане возможного осуществления мульти-*k*-структур следовало бы внимательно пересмотреть уже имеющиеся дифракционные данные по магнетикам, если переход в них идет по неоднолучевой звезде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абов Ю. Г., Гульков А. Д., Крупчицкий П. А. Поляризованные медленные нейтроны. М., Атомиздат, 1966.
2. Алиханов Р. А. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1960, т. 39, с. 1481.
3. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Пер. с англ. М., Мир, 1970.
4. Белов Н. В., Неронова Н. Н., Смирнова Т. С. — Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1955, вып. 11, с. 33.
5. Белов Н. В., Неронова Н. Н., Смирнова Т. С. — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 315.
6. Боровик-Романов А. С. — В кн.: Итоги науки, М., Изд-во АН СССР, 1962, вып. 4, с. 7—118.
7. Бэкон Дж. Дифракция нейtronов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
8. Вигнер Е. Теория групп. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., Наука, 1971.
10. Голосовский И. В. — Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук, Гатчина, 1978 (Ленинградск. ин-т ядерной физики им. Б. П. Константинова).
11. Голосовский И. В., Плахтий В. П. — Препринт ЛИЯФ-374, Гатчина, 1977.
12. Голосовский И. В., Плахтий В. П., Смирнов О. П. и др. — Физ. твердого тела, 1977, т. 19, с. 1181.
13. Дзялошинский И. Е. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1957, т. 33, с. 1454.
14. Дзялошинский И. Е. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1957, т. 32, с. 1547.
15. Дзялошинский И. Е. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1964, т. 46, с. 1420.
16. Дзялошинский И. Е., Манько В. И. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1964, т. 46, с. 1352.
17. Дзялошинский И. Е. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1964, т. 47, с. 336, 992.
18. Драбкин Г. М., Окороков А. И., Щебетов А. Ф. и др. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1975, т. 69, с. 1916.
19. Егоров Р. Ф., Звездин В. К., Резер Б. И. — Деп. ВИНИТИ, 1971, № 2865-71.
20. Еременко В. В. Введение в оптическую спектроскопию магнетиков. Киев, Наукова думка, 1975.
21. Жданов Г. С., Озеров Р. П. — Успехи физ. наук, 1962, т. 76, с. 239.
- 21а. Заморзаев А. М. Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Ленинград, 1953 (Ленинградск. ун-т им. А. А. Жданова).

22. Заморзаев А. М., Галлярский Э. И., Палистрант А. Ф. Цветная симметрия, ее обобщения и приложения. Кишинев, Штиинца, 1978.
23. Изюмов Ю. А. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1962, т. 42, с. 1673.
24. Изюмов Ю. А., Озеров Р. П. Магнитная нейтронография. М., Наука, 1966.
25. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Сыромятников В. Н. — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 256.
26. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Петров С. Б. и др. — Физ. металлов и металловедение, 1979, т. 47, с. 231.
27. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Петров С. Б. и др. — Физ. металлов и металловедение, 1979, т. 47, с. 455.
28. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Петров С. Б. и др. — Физ. металлов и металловедение, 1979, т. 47, с. 679.
29. Инденбом В. Л. — Кристаллография 1959, т. 4, с. 619.
30. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М., Гостехиздат, 1950.
31. Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
32. Копчик В. А. Шубниковские группы. М., Изд-во МГУ, 1966.
33. Копчик В. А., Коцев И. Н. — Препринт ОИЯИ Р4-8066, 8067, 8466. Дубна, 1974.
34. Коцев И. Н. Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук, М., 1975 (МГУ).
35. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957.
36. Ландау Л. Д. Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., Наука, 1976.
37. Леванюк А. П., Санников Д. Г. — Физ твердого тела, 1976, т. 18, с. 423.
38. Лифшиц Е. М. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1941, т. 11, с. 255.
39. Любарский Г. Я. Теория групп и ее применение в физике. М., Физматгиз, 1958.
40. Найш В. Е., Туров Е. А. — Физ. металлов и металловедение, 1961, т. 11, с. 321.
41. Найш В. Е. — Физ. металлов и металловедение, 1962, т. 14, с. 315.
42. Найш В. Е. Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1963 (Ин-т физики металлов АН СССР).
43. Найш В. Е. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, т. 27, с. 1496.
44. Найш В. Е., Сыромятников В. Н. — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 1085.
45. Найш В. Е., Сыромятников В. Н. — Кристаллография, 1977, т. 22, с. 7.
46. Найш В. Е., Сыромятников В. Н. — Физ. металлов и металловедение, 1979, т. 48, с. 1138.
47. Озеров Р. П. — Кристаллография, 1967, т. 12, с. 239.
48. Озеров Р. П. — Кристаллография, 1969, т. 14, с. 393.
49. Озеров Р. П., Фадеева Н. В. — Журн. эксперим. и теор. физ. Письма, 1972, т. 16, с. 282.
50. Плахтий В. П., Голосовский И. В. — Физ. твердого тела, 1972, т. 14, с. 2760.
51. Плахтий В. П., Голосовский И. В., Кудряшов В. А. и др. — Журн. эксперим. и теор. физ., Письма, 1972, т. 16, с. 276.

52. Плахтий В. П. Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Ленинград, 1973 (Ленинградск. ин-т ядерной физики им. Б. П. Константинова).
53. Плахтий В. П., Голосовский И. В., Бедризова М. Н. и др. — Препринт ЛИЯФ-240, Гатчина, 1976.
- 53а. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М., Наука, 1975.
- 53б. Тавгер Б. А., Зайцев В. М. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1956, т. 30, с. 564.
54. Туров Е. А., Найш В. Е. — Физ. металлов и металловедение, 1960, т. 9, с. 10.
55. Туров Е. А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
56. Цирельсон В. Г., Местечкин М. М., Озеров Р. П. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 108.
57. Цирельсон В. Г., Парини Е. В., Озеров Р. П. — Докл. АН СССР, 1980, т. 191, с. 17.
58. Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. — Кристаллография, 1979, т. 24, с. 1156.
59. Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. М., Изд-во АН СССР, 1951.
60. Alikhanov R. A. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, Suppl. B III, p. 58.
61. Alperin H. A. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, v. 17, Suppl. B III, p. 12.
62. Anderson P. W. — Phys. Rev., 1950, v. 79, p. 705.
63. Axe J. D. — Proceedings of the Conference on Neutron Scattering — CONF-760601 — Pl1, Gatlinburg, Tennessee, USA, 1976, v. 1, p. 353.
64. Bacon G. E. Neutron Diffraction, Third. Ed., Oxford, Clarendon Press, 1975.
65. Bainasconi J., Kuse D. — J. Phys., 1971, v. 32, p. C1—205.
66. Bak P., Lebech B. — Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 800.
67. Barbara B., Boucherle J. X., Desclaux J. P. e. a. — In: Crystal Field Effects in Metals and Alloys. Ed. A. Furrer, 1977, p. 168.
68. Barbara B., Rossignol M. F., Boucherle J. X. e. a. — Solid State Commun., 1977, v. 24, p. 481.
69. Becker P. J., Coppens Ph. — Acta Crystallogr., 1974, v. A30, p. 129, 148.
70. Bertaut E. F. — J. Phys. Chem. Sol., 1961, v. 21, p. 256.
71. Bertaut E. F. — In: Magnetism. V. 3. Ed. G. Rado, H. Suhl. N. Y., Acad. Press, 1963.
72. Bertaut E. F. — Acta Crystallogr., 1968, v. A24, p. 217.
73. Bertaut E. F. — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1592.
74. Bertaut E. F. — Ann. Phys., 1975, v. 9, p. 93; 109.
75. Bertaut E. F. — Acta Crystallogr., 1976, v. A32, p. 976.
76. Bertaut E. F. — Ann. Phys. 1977, v. 2, p. 169.
77. Bertaut E. F., Sayetat F., Tcheou F. — Solid State Commun., 1970, v. 8, p. 239.
78. Birman J. L. Theory of crystal space groups and infra-red and Raman lattice processes of insulating crystals. Berlin—Heidelberg — New York, Springer Verlag, 1974.
79. Blume M. — Phys. Rev., 1963, v. 130, p. 1670.

80. Blume M., Freeman A. J., Watson R. E. — *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 37, p. 1245; 1964, v. 41, p. 1878.
81. Boucherle J. X., Givord D., Laforest J. e. a. — Цит. по кн. III школа по нейтронной физике, Алушта, 1978. Дубна. Изд. ОИЯИ, 1978, с. 69—96.
82. Boucherle J. X., Schweizer J. — *Physica*, 1977, v. B86-88, p. 178.
83. Brown P. J., Welford P. J., Forsyth J. B. — *J. Phys. C*, 1973, v. 6, p. 1405.
84. Brun T. O., Lander G. H. — *Phys. Rev. Lett.*, 1969, v. 23, p. 1295.
85. Brun T. O., Lander G. H., Felcher G. P. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1971, v. 16, p. 325.
86. Caglioti G., Pompa F. — *Nuovo cimento*, 1966, v. 46, p. 248.
87. Cable J. W., Wilkinson M. K., Wollan E. O. — *Phys. Rev.*, 1960, v. 118, p. 950.
88. Cable J. W., Wollan E. O., Felcher G. P. e. a. — *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 34, p. 278.
89. Condon E. U., Shortley G. H. *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, 1963, p. 52.
90. Cooper M. J., Rouse K. D. — *Acta Crystallogr.*, 1976, v. A32, p. 806.
91. Coppens P. — In: *Neutron Diffraction*. Ed. H. Dachs. Berlin, Springer Verlag, 1978, p. 71.
92. Corliss L. M., Elliott N., Hastings J. M. — *Phys. Rev.*, 1960, v. 117, p. 929.
93. Corliss L. M., Hastings J. M. — *J. Appl. Phys.*, 1964, v. 35, p. 1051.
94. Cox D. E. — *IEEE Transactions on Magnetics*, 1972, v. 8, p. 161.
95. Cracknell A. P. *Magnetism in Crystalline Materials*, Pergamon Press, 1975.
96. Cracknell A. P., Davies B. L. — *J. Phys. C*, 1977, v. 10, p. 2741.
97. Dzyaloshinskii I. E. — *Communications on Physics*, 1977, v. 2, p. 69.
98. Faber J., Jr., Lander G. H., Cooper B. R. — *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 35, p. 1770.
99. Faber J., Jr., Mueller M. H., Cooper B. R. — *Phys. Rev.*, 1978, v. B17, p. 4884.
100. Fender B. E. F., Jacobson A. J., Wadgwood F. A. — *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 48, p. 990.
101. Frazer B. C., Shirane G., Cox D. E., e. a. — *Phys. Rev.*, 1965, v. A140, p. 1448.
102. Freeman A. J. — *Phys. Scripta*, 1977, v. 15, p. 80.
103. Freeman A. J. — *Physica*, 1977, v. B91, p. 103.
104. Freeman A. J., Harmon B. N., Watson-Yang T. J. — *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 34, p. 281.
105. Freeman A. J., Watson R. E. — *Phys. Rev.*, 1960, v. 118, p. 1168.
106. Freeman A. J., Watson R. E. — *Acta Crystallogr.*, 1961, v. 14, p. 231.
107. Freeman A. J., Watson R. E. — *Phys. Rev.*, 1962, v. 127, p. 2058.
108. Golosovsky I. V., Plakhty V. P., Mill B. V. e. a. — *Solid State Commun.*, 1974, v. 14, p. 309.
109. Gurewitz E., Shapiro S. M., Kupferberg L. C. e. a. — Preprint BNL-25308, Brookhaven National Laboratory, USA, 1978.
110. Guymont M. — *Phys. Rev.*, 1978, v. B18, p. 5385.
111. Haar ter D., Lines M. E. — *Phil. Transactions Royal Society of London*, 1962, v. A255, p. 1.
112. Haar ter D., Lines M. E. — *Phil. Transactions Royal Society of London*, 1962, v. A254, p. 521.

113. Halpern O., Jonson M. — *Phys. Rev.*, 1939, v. 55, p. 898.
114. Hammann J. — *Phys. Lett.*, 1968, v. A26, p. 263.
115. Hammann J. — *J. Phys.*, 1968, v. 29, p. 495.
116. Hammann J. — *Acta Crystallogr.*, 1969, v. B25, p. 1853.
117. Hamilton W. — *Acta Crystallogr.*, 1958, s. 11, p. 585.
118. Hastings J. M., Corliss L. M. — *Phys. Rev.*, 1956, v. 104, p. 328.
119. Hastings J. M., Corliss L. M. — *Phys. Rev.*, 1962, v. 126, p. 556.
120. Hastings J. M., Corliss L. M. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1968, v. 29, p. 9.
121. Hastings J. M., Corliss L. M., Windsor L. M. — *Phys. Rev.*, 1965, v. A138, p. 176.
122. Hastings J. M., Elliott N., Corliss L. M. — *Phys. Rev.*, 1959, v. 115, p. 13.
123. Heesch H. — *Z. Krist.*, 1930, Bd 72, S. 325.
124. Henshaw D. C., Brockhouse B. N. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, v. 2, p. 9.
125. Herpin A., Koehler W. C., Meriel P. — *Compt. rend.*, 1960, v. 251, p. 1359.
126. Hubbard J., Marshall W. — *Proc. Phys. Soc.*, 1965, v. 86, p. 561.
127. Hutchings M. T., Windsor C. G. — *Proc. Phys. Soc.*, 1967, v. 91, p. 928.
128. International Tables for X-ray Crystallography. Birmingham, Kynoch Press, 1952.
129. Izumov Yu. A. — *J. Mag. Magnet. Mat.*, 1980, v. 21, p. 33.
130. Izumov Yu. A., Naish V. E. — *J. Mag. Magnet. Mat.*, 1979, v. 12, p. 239.
131. Izumov Yu. A., Naish V. E., Syromyatnikov V. N. — *J. Mag. Magnet. Mat.*, 1979, v. 12, p. 249.
132. Izumov Yu. A., Naish V. E., Petrov S. B. — *J. Mag. Magnet. Mat.*, 1979, v. 13, p. 267.
133. Izumov Yu. A., Naish V. E., Petrov S. B. — *J. Mag. Magnet. Mat.*, 1979, v. 13, p. 275.
134. Izumov Yu. A., Ozerov R. V. *Magnetic Neutron Diffraction*. N. Y., Plenum Press Corp., 1970.
135. Jacobson A. J., Tofield B. C., Fender B. E. F. — *J. Phys. C*, 1973, v. 6, p. 1615.
136. Janovec V., Dvorak V., Petzelt J. — *Czech. J. Phys.*, 1975, v. B25, p. 1362.
137. Johnston D. F. — *Proc. Phys. Soc.*, 1966, v. 88, p. 37.
138. Johnston D. F., Rimmer D. E. — *J. Phys. C*, 1969, v. 2, p. 1151.
139. Kasper J. S., Roberts B. W. — *Phys. Rev.*, 1956, v. 101, p. 537.
140. Khan G. C., Erickson R. A. — *Phys. Rev.*, 1970, v. B1, p. 2243.
141. Koehler W. C., Cable J. W., Child H. R. e. a. — *Phys. Rev.*, 1967, v. 158, p. 450.
142. Koehler W. C., Moon R. M. — *Phys. Rev. Lett.*, 1976, v. 36, p. 616.
143. Koehler W. C., Wollan E. O. — *Phys. Rev.*, 1953, v. 92, p. 1380.
144. Kucab M., Koptzik V. A. — Препринт ОИЯИ Е4-10788, Дубна, 1977.
145. Laar van B., Maniawski F., Kaprzyk S. — *Acta Crystallogr.*, 1979, v. A35, p. 468.
146. Lander G. H., Brun T. O., Desclaux J. P. e. a. — *Phys. Rev.*, 1973, v. B8, p. 3237.
147. Lander G. H., Brun T. O., Vogt P. — *Phys. Rev.*, 1973, v. B7, p. 1988.
148. Lander G. H., Reddy J. F. — *Proc. Conf. Neutron Scat.*, Gatlinburg, 1976, p. 623.

149. Lovesey S. W. — J. Phys. C., 1969, v. 2, p. 470.
150. Lovesey S. W., Rimmer D. E. — Rept. Prog. Phys., 1969, v. 32, p. 333.
151. Marshall W., Lovesey S. W. Theory of Thermal Neutron Scattering. Oxford, Clarendon Press, 1971.
152. Mezei F. — Z. Phys., 1972, Bd 255, S. 146.
153. Miller S. C., Löve W. F. Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Corepresentations of Magnetic Space Groups. — Pruett Press, Boulder, Colorado, 1967.
154. Minkiewicz V. J., Shirane G., Frazer B. C. e. a. — J. Phys. Chem. Sol., 1968, v. 29, p. 881.
155. Mook H. A. — Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 495.
156. Mook H., Shull C. G. — J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 1034.
157. Moon R. M. — Phys. Rev., 1964, v. A136, p. 195.
158. Moon R. M. — Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 527.
159. Moon R. M. — I. J. Magnet., 1971, v. 1, p. 219.
160. Moon R. M. Magnetism and Magnetic Materials, 1974, 20th Ann. Conf., San Francisco, p. 425.
161. Moon R. M., Cable J. W., Koehler W. C. — J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 1041.
162. Moon R. M., Koehler W. C. — Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 883.
163. Moon R. M., Koehler W. C. — AIP Proc. Conf. (1972), Magn. and Magn. Mater., 1973, № 10, p. 1314.
164. Moon R. M., Koehler W. C., Cabble J. W. e. a. — Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 997.
165. Moon R. M., Koehler W. C., Sinha S. K. e. a. — Intern. Conf. on Magnetism, Munich, 1979.
166. Moon R. M., Koehler W. C., Trego A. L. — J. Appl. Phys. 1966, v. 37, p. 1036.
167. Moon R. M., Riste T., Koehler W. C. — Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 920.
168. Moon R. M., Riste T., Koehler W. C. e. a. — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1445.
169. Moon R. M., Shull C. G. — Acta Crystallogr., 1964, v. 17, p. 805.
170. Nathans R., Alperin H. A., Pickart S. J. e. a. — J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 1182.
171. Nathans R., Paoletti A. — Phys. Rev. Lett., 1959, v. 2, p. 254.
172. Nathans R., Pickart S. J., Alperin H. A. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1960, v. 5, p. 455.
173. Nathans R., Shull C. G., Shirane G. e. a. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, v. 10, p. 138.
174. Neutron Diffraction Commission, International Union of Crystallography — A Compilation of Magnetic Structures, Ed. D. E. Cox, v. 1, ch. 18: Magnetic Form Factors, Ed. W. C. Koehler, R. M. Moon.
175. Niggli A. — Z. Krist., 1959, Bd 111, S. 288.
176. Oleš A., Kajzar F., Kucab M. e. a. Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction. Warszawa—Krakow, 1976.
177. Opechowski W., Dreyfus T. — Acta Crystallogr., 1971, v. A27, p. 470.
178. Overhauser A. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1962, v. 7, p. 241.
179. Paoletti A. — В кн.: Международная нейтронная школа. Лекции по нейтронной физике. Дубна, Изд. ОИЯИ, 1970, с. 97.
180. Plumier R. — Solid State Commun., 1971, v. 9, p. 1723.

181. Plumier R. — Solid State Commun., 1972, v. 10, p. 5.
182. Plumier R. — Solid State Commun., 1972, v. 10, p. 529.
183. Plumier R. — Solid State Commun., 1973, v. 12, p. 109.
184. Plumier R., Tardieu A. — Compt. rend., 1963, v. 257, p. 3858.
185. Prandl W. — Z. Krystallogr., 1971, Bd 134, S. 333.
186. Prandl W. — Solid State Commun., 1972, v. 11, p. 645.
187. Prandl W. — Phys. Stat. Sol., 1973, v. B55, p. K159.
188. Prandl W. — Z. Krystallogr., 1976, Bd 144, S. 198.
189. Rao L. Madrav, Chakravarthy R., Jirak Z. e. a. — Phys. Rev., 1978, v. B18, p. 6275.
190. Rimmer D. E. — In: Thermal Neutron Diffraction. Ed. B.T.M. Willis. Oxford, Clarendon Press, 1970, p. 211.
191. Satya Murthy N. S., Samanathan C. S., Begum R. J. e. a. — Ind. J. Pure Appl. Phys., 1969, v. 7, p. 546.
192. Schweizer J. — В кн.: III школа по нейтронной физике. Алушта, 1978. Дубна, Изд. ОИЯИ, 1978, с. 69.
193. Shapiro S. M., Cowley R. A., Cox D. E. e. a. — Proceedings of the Conference on Neutron Scattering—Conf-760601—P1, Gatlinburg, Tennessee, USA, 1976, v. 1, p. 399.
194. Shirane G. — Acta Crystallogr., 1959, v. 12, p. 282.
195. Shirane G., Als-Nielsen J. — В кн.: Тр. Междунар. конф. по магнетизму, 1973 г. М., Наука, 1974, т. 2, с. 255.
196. Shirane G., Nathans R., Chen C. W. — Phys. Rev., 1964, v. A134, p. 1547.
197. Shirane G., Nathans R., Pickart S. J. e. a. — Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 223.
198. Shull C. G., Ferrier R. P. — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 10, p. 295.
199. Shull C. G., Mook H. A. — Phys. Rev. Lett., 1966, v. 16, p. 184.
200. Shull C. G., Wilkinson M. K. — Rev. Mod. Phys., 1953, v. 25, p. 100.
201. Shull C. G., Wollan E. O. — Solid. State Phys., 1956, v. 2, p. 137.
202. Shull C. G., Yamada Y. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, Suppl. B III, p. 1.
203. Sinha S. K. — In: Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths, Ed. Ir. Gschneidner, L. Eyring. North-Holland Pub. Corp., 1978.
204. Smart J. S. — Phys. Rev., 1952, v. 86, p. 968.
205. Spooner S., Lynn J. W., Cable J. W. — AIP Proc. Conf. (1971), Magn. and Magn. Mater., 1972, N 5, p. 1415.
206. Stassis C., Deckman H. W., Harmon B. N. e. a. — Phys. Rev., 1977, v. B15, p. 369.
207. Stassis C., Kline G. R., Freeman A. J. e. a. — Phys. Rev., 1976, v. B13, p. 3916.
208. Stassis C., Kline G. R., Sinha S. K. — Phys. Rev., 1975, v. B11, p. 2171.
209. Steinsvoll O., Shirane G., Nathans R. e. a. — Phys. Rev., 1967, v. 161, p. 499.
210. Stewart R. — J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4569.
211. Tcheou F., Fuess H., Bertaut E. F. — Solid State Commun., 1970, v. 8, p. 1745; v. 8, p. 1751.
212. Trammell G. T. — Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 1387.
213. Wadgwood F. A. — J. Phys. C., 1972, v. 5, p. 2427.

214. Watson R. E., Freeman A. J. — Acta Crystallogr., 1961, v. 14, p. 27.
 215. Watson R. E., Freeman A. J. — Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 1134.
 216. Watson R. E., Freeman A. J. — Phys. Rev., 1964, v. A134, p. 1526.
 217. Watson-Yang T. J., Freeman A. J., Koelling D. D. — J. Mag. Magnet. Mater., 1977, v. 5, p. 277.
 218. Weiss R. J., Freeman A. J. — J. Phys. Chem. Sol., 1959, v. 10, p. 147.
 219. White G. K., Sheard F. W. — J. Low Temp. Phys., 1974, v. 14, p. 445.
 220. Wolf W. P., Ball M., Hutchings M. T. e. a. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, Suppl., p. 443.
 221. Wollan E. O., Wilkinson M. K., Koehler W. C. e. a. — Bull Amer. Phys. Soc., 1960, v. 5, p. 464.
 222. Wood J. H., Pratt G. W. — Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 995.
 223. Yamada T., Kunitomi N., Nakai Y. e. a. — J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 28, p. 615.
 224. Zachariasen W. H. Theory of X-ray Diffraction in Crystals. N. Y., J. Wiley and Sons, 1945.

АЛФАВИТНО-ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Амплитуда рассеяния**
 магнитная атомная 131, 208
 магнитная структурная 132, 151,
 208
 парциальная (по лучам) 151
 парциальная (по модам) 159
 полная 132
 ядерная 131, 209
- Антитрансляции** 39
- Антиунитарные операторы** 43
- Асферичность распределения электронов в атоме** 217
- Базис локализованных атомных функций** 61
 скалярный 70
 векторный 71
 псевдовекторный 71
- Базисное пространство** 25
- Базисные функции**
 гранатов 270, 276, 278
 ГЦК-решетки 252
 для лучей звезды 74
 магнитного представления 71
 механического представления 71
 неприводимых представлений 24,
 69
 ортоферритов 98
 перестановочного представления 70
 пример вычисления 72
 РЗМ 111
 шпинелей 118, 119, 124
- Берто метод** 95
- Вектор поляризации** 183
- Вектор распространения** 167
- Вектор рассеяния** 131
- Вектор спирали** 167
- Векторы магнитной структуры** 79,
 139, 154
- Вещественности критерий** 24, 33
- Вигиера — Зейтца обозначения** 19,
 28, 32, 47
- Винтовые магнитные структуры** 55
- Возвращающие трансляции** 63, 84, 97
- Волновой вектор нейтронов** 131
- Выделение магнитной составляющей**
 рассеяния 228
- Геометрическое изображение пространственных групп** 18
- Гранаты**
 анализ обменного взаимодействия 270, 278
 двухподрешеточные 284
 зонтичные структуры 286
 кристаллическая структура 266
 магнитная структура
 в *a*-подрешетке 267
 в *d*-подрешетке 274
 в *c*-подрешетке 280
 в нескольких подрешетках 283
 моды 270, 276
 трехподрешеточные 286
 экспериментальные данные по магнитным структурам 268, 274, 280,
 287
- Группа волнового вектора** 28
- Группа симметрии гамильтониана** 89,
 93
 обменного гамильтониана 89
- Группы симметрии кристаллов** 10
 пространственные 9, 17, 19
 точечные 11
 трансляционные 14

- Группы магнитной симметрии 46
пространственные 40
точечные 37
трансляционные 39
цветные 56
шубниковские 36
- Деполяризация нейтронного пучка 246
- Диагонализация обменного гамильтонiana 93
- Дифракционная запись волнового вектора 156
- Длиннопериодические магнитные структуры 110, 172
кристаллов разных сингоний 168, 170
РЗМ 110, 165, 169, 176
рассеяние нейтронов 163
шпинелей 122, 125
- Добавочные симметричные точки в зоне Бриллюэна 265
- Домены
антифазные 190
лучевые 190
ориентационные 191
новоротные 191
роль в нейтронографии 189, 295
симметрийное описание 189
- Доменная структура магнетиков 295
- Звезды волнового вектора 28
лифициевские 30, 140
нелифициевские 30, 110, 163, 264
обозначения 29
определение 29
таблица лифициевских звезд 140
- Интенсивность рассеянного пучка 158
- Интернациональные символы кристаллографических групп 11, 17
шубниковских групп 38, 40
- Интерференция ядерного и магнитного рассеяния 179
- Исходная фаза 77, 84, 292
выбор 78, 292
- общее понятие 77, 292
симметрия 84
- Канал перехода
общие понятия 137
пример определения из эксперимента 152
таблица 144
- Классификация магнитных структур 45
сопоставление двух подходов 52
классификационный символ 46
- Компонента скользящей плоскости 10
- Концепция одного неприводимого представления 78, 88, 103, 160, 291
- Копредставления 44, 294
- Коэффициенты смешивания 77, 85
- Кратность вхождения неприводимого представления в приводимое 24, 83
- Кристаллографическое задание пространственных групп 17
- Лучевой вклад 80, 82, 137, 163
- Магнитная симметрия кристаллов 37, 45, 53, 59
- Магнитная структура
в модулированной кристаллической решетке 199
гранатов 266
ортоФерритов 97
РЗМ 110
ромбоэдрических магнетиков 104
шпинелей 116
- Магнитное представление 66
обменной группы 90
пример построения 68
характер 67
- Магнитоупругие взаимодействия 59
- Матрицы преобразования для поворотных элементов 13
- Миллера индексы 133, 154
- Модулированные кристаллические структуры 195
- Модулированные магнитные структуры 110, 172

- кристаллов разных сингоний 168, 170
рассеяние нейтронов 163
РЗМ 110, 165, 169, 176
шпинелей 122, 125
- Модулированных магнитных структур типы
поперечная спиновая волна 55, 114, 122, 125, 167
продольная спиновая волна 55, 112, 122, 125, 167
простая спираль 55, 114, 123, 126, 167
спиновая волна 168, 170
ферромагнитная спираль 55, 167
эллиптическая спираль 115
- Мульти- \mathbf{k} -структуры 173, 194
- Мягкой модели концепция 78, 88
- Недостаточность описания симметрии магнетиков шубниковскими группами 53
- Неприводимые представления
базисные функции 25
общее определение 23, 31
- Неприводимые представления пространственных групп 31
общие сведения 31
пример 33
трансляционных групп 26
шубниковских групп 41
- Неунитарные представления 42, 294
- Ниггли — Индепбома теорема 40
- Номер неприводимого представления 27
- Нулевой блок группы 20
- Обменная группа 90
- Обменная матрица 94, 127, 272, 286
- Обменные мультиплеты 89, 102, 127, 272, 279, 282
- Обратная трансляционная задача 254
- Обращение времени 43
- Обращение спина 37
- Овеществление базисных функций 35
- матриц представления 34
- Орбитальный вклад в спиновую плотность 210, 213
- Ортоферриты редкоземельные 97
кристаллическая структура 97
магнитная структура 99, 100
моды 98
обменные мультиплеты 102
таблица экспериментальных данных 100
- Оси винтовые 10, 46, 267
- Основные векторы обратной решетки 27
- Парамагнитная группа 84
- Парамагнитное рассеяние 236
- Параметры
позиционные 210
тепловые 210
фазового перехода 77
- Перестановочное представление 63
базисные функции 70
пример построения 127
характер 64
- Плоскости отражающие 133, 136
- Плоскости скольжения 10, 267
- Погасания 154
добавочные 161
систематические 162
- Подстройка кристаллической структуры под магнитную 54, 59, 201
- Позиции кратных точек 18, 97, 106, 110, 116, 266
- Полнота симметрийного описания магнетика 53
- Полуупорядоченные магнитные структуры 56
- Поляризационное отношение 233, 244
- Поляризационный анализ 234
- Представитель разложения группы по подгруппе 29, 48, 143
- Представления вещественные 24, 34
группы вращения 66, 91
комплексно-сопряженные 35

комплексные 35
 магнитное 66
 малые 32
 механическое 65
 неприводимые 23, 31
 неунитарные 42, 294
 перестановочное 63
 повторяющиеся 72, 101, 160
 проективные 32
 сопутствующие 160
 унитарные 41, 294
 физически-неприводимые 36
 эквивалентные 23
 Представленческий анализ 45
 Проекционный оператор 26, 69
 Пропавшие трансляции 138
Радиальные интегралы 211
 Ребра ячейки Браве 39, 104, 138, 150
 Редкоземельные металлы
 кристаллическая структура 110,
 176
 магнитные моды 111
 рассеяние нейтронов 163, 176
 таблица магнитных структур 169
 форм-фактор 221
 Рефлексы-родоначальники 151, 263
 Решетка
 Браве 14, 16
 магнитная 39
 обратная 27
 таблица 16
 Ромбоэдрические магнетики 106
 экспериментальные данные 108
Сечение упругого рассеяния 130, 181
 поляризованных нейтронов 179,
 181, 231
 Симметрийный анализ магнитных структур 61
 модулированных магнитных структур 168
 примеры 97,
 Симметрийный анализ обменного гамма-тонниана 89
 Сингония 11, 15
 Система обозначений Ковалева 11, 21

Системы координат для пространственных групп 21
 Системы магнитных рефлексов 151
 Собственные функции обменного гамма-тонниана 95
 Сопровождающие трансляции 20
 Спектрометр трехосный 234
 Спиновая плотность 210
 нелокализованная 294
 Структурный фактор 206
 Сумма прямая 63, 70
Типы магнитного упорядочения в ГЦК-решетке
 общие понятия 249
 симметрийный анализ
 I тип 251
 II тип 253
 III тип 254
 IV тип 261
 Тригональные *R*-группы 104
Угол рассеяния 133, 207
 Унитарные преобразования 22, 25,
 34, 73, 107, 260
 Уравнения баланса 246
Фазовый переход по многолучевой звезде 81
 Фазовых переходов концепция 77
 Фактор
 Лоренца 206
 повторяемости 206, 248
 структурный 206
 температурный 206, 242
 фазовый 80
 Факторы, влияющие на интенсивность 242
 Флуктуации магнитного порядка 79
 Фононный спектр
 ветви 78
 моды 78
 Форм-фактор магнитный атомный 206
 актинондов 226
 влияние химической связи 214, 226

3d-металлов 214
4d-металлов 221
 РЗМ 222
 теория 210
 электронных оболочек атома 211
Характер представления 23
 магнитного 67
 механического 66
 неприводимого 23
 перестановочного 64
 Херринга критерий 35
Цветная магнитная симметрия
 основные определения 56
 типы 57
 Цветные группы 57
Шинели 116
 кристаллическая структура 116
 магнитная структура 116
 обменные мультиплеты 127
 определение канала перехода 157
 погасания 162
 Шубниковская магнитная симметрия 36
 Шубниковские группы 37
 общие понятия 36
 одноцветные 37
 пространственные 40
 серые 37
 сопоставление данной магнитной структуре 48
 точечные 37
 трансляционные 39
 черно-белые 38, 209
Экстинкция 243
 Элементы симметрии кристаллов 9
Ядерно-спиновое рассеяние 239
 Ячейка
 Браве 15
 прimitивная 14
 элементарная 15

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко 2-му тому 5
Список основных обозначений 7

Г л а в а 1. Теория симметрии магнитоупорядоченных кристаллов

1. Пространственные группы кристаллов 9
2. Неприводимые представления пространственных групп 22
3. Шубниковские группы магнитоупорядоченных кристаллов 36
4. Представления шубниковских групп 41
5. Способы классификации магнитных структур 45
6. Недостаточность описания симметрии магнетиков с помощью шубниковских групп 53
7. Цветная магнитная симметрия 56

Г л а в а 2. Симметрийный анализ магнитных структур на основе теории представлений

8. Приводимые представления пространственной группы на базисе локализованных атомных функций 61
9. Базисные функции неприводимых представлений пространственных групп 69
10. Концепция фазовых переходов в описании магнитных структур 77
11. Построение магнитных структур из базисных функций 85
12. Симметрийный анализ обменного гамильтонiana 89

Г л а в а 3. Примеры симметрийного анализа магнитных структур

13. Магнитные структуры ортоферритов 97
14. Магнитные структуры в кристаллах с группой D_{3d}^6 104
15. Длиннопериодические магнитные структуры в гексагональных редкоземельных металлах 110
16. Возможные магнитные структуры шпинелей 116

Г л а в а 4. Теоретические основы нейтронографии магнитных структур

17. Рассеяние нейtronов магнитоупорядоченным кристаллом 130
18. Возможные типы магнитных решеток 137
19. Определение канала перехода или звезды волнового вектора из системы магнитных рефлексов 150
20. Определение магнитной структуры — второй этап нейтронографического исследования 158

Г л а в а 5. Интенсивность магнитных отражений

21. Особенности рассеяния на модулированных структурах 163
22. Рассеяние поляризованных нейтронов на магнитных структурах 179
23. Роль доменной структуры при нейтронографическом исследовании магнетиков 189
24. Магнитное рассеяние нейтронов в структурно искаженных кристаллах 194
25. Атомный форм-фактор магнитного рассеяния 206
26. Методы выделения магнитной составляющей при рассеянии нейтронов 228
27. Факторы, влияющие на интенсивность 242
28. Типы магнитного упорядочения в ГЦК-решетке 249
29. Гранаты с магнитными ионами в октаэдрической подрешетке 266
30. Гранаты с магнитными ионами в тетраэдрической подрешетке 274
31. Гранаты с магнитными ионами в додекаэдрической подрешетке 280
32. Гранаты с магнитными ионами в нескольких подрешетках 383

Заключение 290

Список литературы 297
Алфавитно-предметный указатель 305