

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

538+548.3+621.039.556

**НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ  
СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ****Ю. А. Изюмов****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	387
2. Способы описания магнитных структур кристаллов . . . . .	389
а) Магнитная симметрия (389). б) Волновые векторы структуры (391). в) Разложение по базисным функциям (394).	
3. Расшифровка магнитной структуры из данных нейтронографического эксперимента . . . . .	395
а) Дифракция нейтронов на магнитоупорядоченном кристалле (395). б) Определение волновых векторов (396). в) Определение векторов атомных спинов (399). г) Возможности использования поляризованных нейтронов (400).	
4. Вычисление базисных функций . . . . .	401
а) Неприводимые представления пространственных групп (401). б) Приводимые представления пространственных групп (402). в) Формулы для базисных функций (404). г) Пример (405).	
5. Анализ магнитных структур на основе теории фазовых переходов . . . . .	407
а) Концентрация одного неприводимого представления (407). б) Обменные мультиплеты (408). в) Мульти- <b>k</b> -структуры (410)	
6. Магнитная дифракция нейтронов на структурно-искаженных кристаллах . . . . .	413
а) Подстройка кристаллической структуры под магнитную (413). б) Магнитно-структурные сателлиты (417).	
7. Заключение . . . . .	420
Цитированная литература . . . . .	421

**1. ВВЕДЕНИЕ**

К настоящему времени методом нейтронной дифракции исследованы магнитные структуры много больше тысячи магнитных веществ. Результаты этих исследований наиболее полно представлены в изданном в 1976 г. в Польше на английском языке справочнике по магнитным структурам <sup>1</sup>. В книге, насчитывающей более 700 страниц текста, даются основные сведения о магнитной структуре кристаллов, исследованных методом нейтронной дифракции за последние 25 лет.

По приведенной в этом справочнике библиографии можно проследить, как развивались нейтронографические исследования в течение этого времени (рис. 1). Максимум их приходится на период с 1960 по 1970 гг. (золотое десятилетие магнитной нейтронографии), что объясняется возникновением большого числа нейтронографических лабораторий по всему миру и интересом, вызванным открытием к началу этого периода геликоидальных и других экзотических магнитных структур. В последние годы поток нейтронографических работ уменьшился, но он все еще весьма высок.

Два вопроса возникают при изучении и сопоставлении материала, приведенного в справочнике <sup>1</sup>: первый — можно ли как-то систематизи-

ровать этот «зоопарк» магнитных структур, и второй — насколько надежно определены сами магнитные структуры? Последний вопрос особенно актуален, поскольку, как известно, на нейтронограмме хорошо выделяется обычно небольшое количество магнитных рефлексов (брэгговских пиков), и расшифровка магнитной структуры по ним не всегда может быть дана однозначно. Эта неопределенность в интерпретации картины магнитного рассеяния нейтронов на кристалле тем выше, чем сложнее кристалл и чем больше магнитных атомов приходится на его элементарную ячейку.

Данная статья имеет целью показать, каким образом последовательный учет симметрии кристалла помогает разрешить оба эти вопроса. Плодотворным при этом оказывается способ, опирающийся не на симметрию магнитоупорядоченной структуры, а на симметрию исходной

парамагнитной фазы кристалла, описываемую его пространственной группой  $G$ . Основанием к этому является тот факт, что магнитная структура обычно возникает из парамагнитной фазы кристалла, причем, как правило, при этом фазовом переходе искажения самой кристаллической структуры пренебрежимо малы, и дело сводится только к ориентации атомных магнитных моментов.

Практически разрешение проблем классификации магнитных структур и построение эффективных методов расшифровки их из данных нейтронографического эксперимента может быть достигнуто с помощью идей симметричной теории фазовых переходов

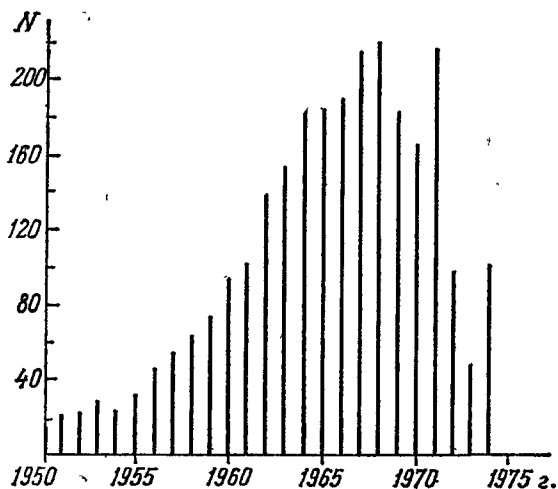


Рис. 1. Ежегодное число работ по нейтронографии магнитных структур за 25 лет исследований на реакторах.

Ландау <sup>2</sup>, в которой плотность параметра, характеризующего низкосимметричную фазу (в данном случае спиновую плотность магнитоупорядоченного кристалла) разлагается по базисным функциям неприводимых представлений группы симметрии исходной фазы. Впервые такой подход к описанию магнитных структур кристаллов успешно использовал Дзялошинский <sup>3,4</sup>; систематический метод, который и составляет рабочий аппарат применения симметрии при нейтронографическом исследовании магнитных структур, развит недавно в серии работ Изюмова, Найша, Петрова и Сыромятникова <sup>5-10</sup>.

Анализ результатов нейтронографических исследований кристаллов, проводимых в последние годы на высокопоточных реакторах в Брукхейвене, Ок-Ридже, Гренобле и в других лабораториях мира, показывает, что исследование магнитных структур перешло на качественно новый уровень, при котором целью является не стандартное (грубое) определение магнитной структуры кристалла, а выявление тонких ее характеристик или сопутствующих явлений, например, сопровождающей магнитное упорядочение кристаллической подстройки. В этой ситуации важно руководствоваться в экспериментальном исследовании теоретическими соображениями, которые часто основываются на теории симметрии или общих концепциях теории фазовых переходов.

В данном обзоре будут подведены главные итоги нейтронографическим исследованиям магнитных структур на основе указанных выше идей теории симметрии и концепций фазовых переходов и будут приведены примеры «тонких» нейтронографических исследований последнего времени, проводимых с учетом этих идей, которые, по-видимому, и определяют уровень и характер нейтронографических исследований следующего десятилетия.

## 2. СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

### а) Магнитная симметрия

Первые плодотворные попытки систематизации магнитных структур кристаллов связаны с изучением их собственной симметрии как системы пространственно упорядоченных аксиальных векторов (атомных магнитных моментов). Такой подход представляет естественное развитие теории симметрии кристаллических структур как пространственно-упорядоченных систем точек (атомов). Известно, что все разнообразие кристаллических структур может быть описано с помощью 230 федоровских (пространственных) групп. Полностью описать какую-либо кристаллическую структуру — это значит задать ее пространственную группу и позиции кратных точек, занимаемых в ней атомами, т. е., по существу, положение атомов в элементарной ячейке.

Пространственная группа кристалла  $G$  представляет групповую совокупность операций симметрии, состоящих из трансляций, поворотов, инверсии и т. д., оставляющих этот кристалл инвариантным. Для описания магнитных структур было предложено добавить к перечисленным чисто кристаллографическим элементам симметрии одну дополнительную операцию  $R$  — обращение спина, т. е. изменение направления спина на противоположное. Построенные с помощью элементов пространственных групп и операции  $R$  групповые совокупности называются шубниковскими группами. Всего существует 1651 шубниковская группа, призванная описывать симметрию магнитоупорядоченных кристаллов (включая и 230 федоровских групп, описывающих симметрию парамагнитных кристаллов)<sup>11</sup>. Указать магнитную структуру кристалла — это значит задать его шубниковскую группу и позиции кратных точек в ней, т. е., по существу, задать ориентацию атомных спинов в элементарной ячейке.

Такой подход до определенного времени описывал все известные магнитные структуры и казался вполне удовлетворительным. До открытия геликондалных и других так называемых несоизмеримых магнитных структур, все магнитные структуры могли быть охарактеризованы элементарной магнитной ячейкой. Нейтронографические исследования первого десятилетия (50-е годы) привели к открытию множества магнитных структур с увеличением магнитной ячейки в два, четыре, восемь раз по сравнению с химической ячейкой кристалла. Такого типа магнитные структуры прекрасно описываются аппаратом шубниковской симметрии. Важным при этом оказывается понятие магнитной решетки.

Хорошо известно, что кристаллические структуры характеризуются решетками Браве, построенными на основных векторах трансляций  $t_1, t_2, t_3$ . Каждая из 230 федоровской группы описывается одной из 14 решеток Браве. Магнитная решетка, построенная на основных векторах трансляций  $t_1^m, t_2^m, t_3^m$  магнитоупорядоченного кристалла, принадлежит к одной из 36 магнитных (черно-белых) решеток Браве. Понятие магнитной решетки включает в себя понятие антитрансляции, т. е. операции  $tR$ ,

состоящей из обычной трансляции и обращения спина. На рис. 2 для примера изображены некоторые магнитные решетки, которые могут возникнуть из простой тетрагональной решетки кристалла  $\Gamma_q$ . Трансляции исходной решетки, связывающие узлы разного цвета в магнитной

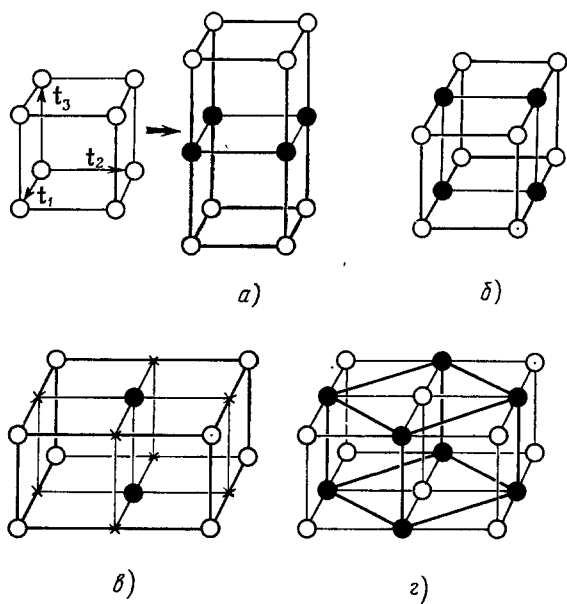


Рис. 2. Магнитные решетки, возникающие из простой тетрагональной решетки  $\Gamma_q$ .

решетке соответствуют анти-трансляциям. Случаи а) и б) соответствуют удвоению магнитной ячейки по одному направлению, случай в) — по двум направлениям, а г) — соответствует увеличению объема магнитной ячейки в два раза. Если черным и белым кружкам присписать различную ориентацию атомных спинов, указанные решетки описывают коллинеарные магнитные структуры, причем в случаях а) — в) — антиферромагнитные, а в случае г) — ферромагнитную.

Любая решетка шубниковской симметрии описывает коллинеарную магнитную структуру, однако не следует думать, что шубниковские группы не могут описывать неколлинеарных магнитных структур. Подобно тому как любая сколь угодно сложная кристаллическая структура

может рассматриваться как совокупность некоторого числа одинаковых решеток Браве, вложенных друг в друга, многие неколлинеарные магнитные структуры могут рассматриваться как вложенные друг в друга магнитные решетки Браве. Каждая из этих решеток образована коллинеарными спинами, однако относительная ориентация спинов, принадлежащих различным решеткам, может быть произвольной и приводить к неколлинеарной антиферромагнитной структуре. Примером может служить антиферромагнитная структура  $\text{UO}_2$  (рис. 3), состоящая из четырех коллинеарных ферромагнитных решеток Браве<sup>12</sup>.

Шубниковская симметрия недостаточна для описания магнитных структур, для которых не существует магнитной ячейки; примером таковых являются структуры: простая спираль (SS) и продольная спиновая волна (LSW) (рис. 4). В первой из них имеются ферромагнитные слои, в которых ориентация спинов меняется на некоторый угол при переходе от одного слоя к другому вдоль направления гексагональной оси. Такого типа структуры, получившие названия спиральных, геликоидальных или винтовых, обнаружены во многих десятках различных кристаллов. Вторая структура из рис. 4 является примером также часто встречающихся магнитных структур типа спиновой волны. Эта структура коллинеарная, но с изменением проекций атомного спина по гармоническому закону вдоль некоторого направления. Если сохраняющаяся проекция спина ориентирована вдоль направления модуляции (как на рис. 4, б), структура называется продольной спиновой волной (LSW), а если перпендикулярно к этому направлению — поперечной спиновой волной (TSW).

Такого типа магнитные структуры (их часто называют модулированными) не являются редкими случаями, а наблюдаются в различных вариациях во множестве кристаллов различного типа (см., например, справочник<sup>1)</sup>). Поскольку изменение фазы между двумя соседними спинами может быть произвольным, говорят о несоизмеримости периода такой структуры по отношению к кристаллическому, а отсюда следует, что их нельзя охарактеризовать конечной элементарной магнитной ячейкой.

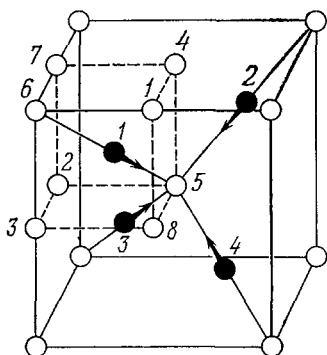


Рис. 3. Одна из предполагаемых магнитных структур в  $\text{UO}_2$ .

Черными кружками показаны атомы урана, расположенные на пространственных диагоналях куба. Кислород занимает положения в вершинах и центре куба, в середине всех граней и в середине всех ребер. Полностью показаны атомы кислорода только в одном октанте элементарной ячейки.

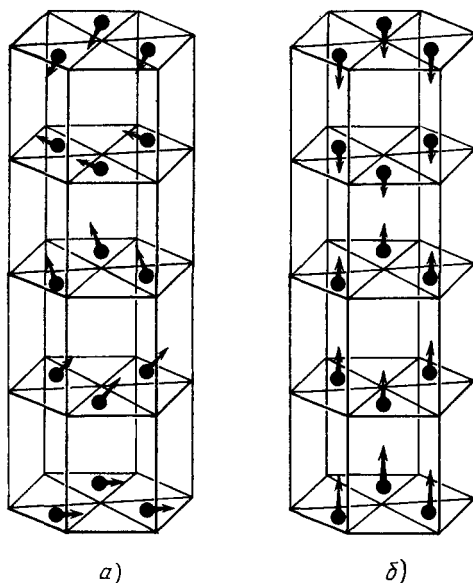


Рис. 4. Несоизмеримые магнитные структуры, наблюдаемые в редкоземельных металлах: простая спираль (Dy, Tb, Ho) (a), продольная спиновая волна (Er, Tm) (б).

Для описания их симметрии, а также для ряда других структур, не описываемых аппаратом шубниковских групп, развивались различные обобщения этих групп, получившие общее название цветной симметрии<sup>13-15</sup>, однако, с физической точки зрения этот способ описания магнитных структур мало конструктивен, и успех в описании самого общего типа магнитных структур связан с использованием теории представлений пространственных групп кристаллов. Прежде чем переходить к изложению основной идеи этого метода, рассмотрим вопрос о волновых векторах магнитной структуры.

## б) Волновые векторы структуры

Информацию о трансляционных свойствах магнитной структуры кристалла удобно выразить с помощью понятия волнового вектора. По определению, волновой вектор  $\mathbf{k}$  магнитной структуры связывает спин  $S_{ni}$   $i$ -го атома в  $n$ -й примитивной ячейке \*) кристалла со спином  $S_{0i}$   $i$ -го

\*) Здесь и далее мы будем говорить о примитивной ячейке кристалла, поскольку понятие элементарная ячейка не тождественно понятию примитивной ячейки для всех центрированных решеток. Понятие элементарной ячейки, удобное и общепринятое в задачах дифракции и структурного анализа, уступает место понятию примитивной ячейки в теоретико-групповом анализе. отождествление этих двух различных понятий может быть причиной серьезных ошибок.

атома в нулевой ячейке посредством соотношения

$$S_{ni} = e^{ikt_n} S_{0i}, \quad (2.1)$$

где  $t_n$  — вектор трансляции из нулевой ячейки в  $n$ -ю. Волновой вектор структуры является всегда одним из волновых векторов первой зоны Бриллюэна и может быть представлен в виде

$$\mathbf{k} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (2.2)$$

где  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  — основные векторы обратной решетки кристалла, а  $h, k$  и  $l$  — некоторые числа, такие, чтобы вектор (2.2) всегда лежал в первой зоне.

Легко проверить, что магнитные решетки, изображенные на рис. 2, имеют волновые векторы:

$$\text{а) } \mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_3, \quad \text{б) } \mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_1,$$

$$\text{г) } \mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{b}_2. \quad (2.3)$$

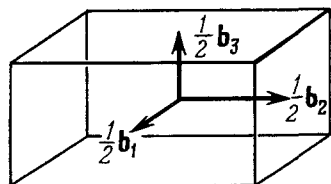


Рис. 5. Две звезды волнового вектора  $\left\{\frac{1}{2} \mathbf{b}_3\right\}$  и  $\left\{\frac{1}{2} \mathbf{b}_1, \frac{1}{2} \mathbf{b}_2\right\}$  простой тетрагональной решетки.

Напомним, что звездой волнового вектора называется совокупность неэквивалентных лучей, получаемых из данного волнового вектора (луча  $\mathbf{k}_1$ ) действием всех элементов симметрии  $h$  точечной группы кристалла. Если обозначить элементы, порождающие неэквивалентные лучи  $\mathbf{k}_L$  через  $h_L$ , то вся звезда может быть получена с помощью соотношения

$$\mathbf{k}_L = h_L \mathbf{k}_1, \quad (2.4)$$

где  $L = 1, 2, \dots, l_k$  — число лучей звезды.

На рис. 5 показаны две звезды для  $\Gamma_q$ -решетки. Одна из них однолучевая с  $\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_3$ , а другая — двухлучевая с

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2} \mathbf{b}_1 \quad \text{и} \quad \mathbf{k}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{b}_2. \quad (2.5)$$

Ясно, что многолучевые звезды появляются в том случае, когда волновой вектор лежит в направлении, для которого имеются кристаллографические эквивалентные направления. Если волновой вектор принадлежит к многолучевой звезде, то возможна суперпозиция состояний, описываемых одним лучом. Так, в случае звезды (2.5) возможна магнитная решетка со следующей связью между  $S_{ni}$  и  $S_{0i}$ :

$$S_{ni} = e^{i \frac{1}{2} \mathbf{b}_1 t_n} S_{0i}^1 + e^{i \frac{1}{2} \mathbf{b}_2 t_n} S_{0i}^2, \quad (2.6)$$

где  $S_{0i}^1$  и  $S_{0i}^2$  — некоторые векторы, заданные в нулевой ячейке кристалла. Испытывая все векторы трансляции  $t_n$  исходной решетки, мы увидим, что некоторые из них являются трансляциями, а некоторые антитрансляциями магнитной решетки. Так получается решетка б) на рис. 2. Узлы исходной решетки, отмеченные на рисунке крестиками, не соответствуют ни трансляциям, ни антитрансляциям. Спины соответствующих им атомов не коллинеарны спинам выделенной черными и белыми кружками магнитной решетки и должны образовывать сами по себе такую же решетку.

Из разобранный примера видно, что в случае многолучевой звезды магнитная структура должна характеризоваться всеми лучами этой звезды, и вместо соотношения (2.1) мы должны иметь следующее <sup>7</sup>:

$$S_{ni} = \sum_L e^{i\mathbf{k}_L t n} S_{0i}^L. \quad (2.7)$$

Векторы  $S_{0i}^L$ , которые могут быть и комплексными, назовем *лучевыми вкладами* в магнитную структуру.

Фундаментальное соотношение (2.7) определяет трансляционные свойства произвольной магнитной структуры, если задана звезда волнового вектора. Однако эти свойства зависят не только от звезды, но также и от того, какие лучевые вклады  $\{S_{0i}^L\}$  отличны от нуля. Назовем совокупность лучей звезды, для которых лучевые вклады отличны от нуля, *каналом перехода* <sup>7, 16</sup>. Нетрудно увидеть, что именно канал перехода задает однозначно трансляционные свойства магнитной структуры. Возникает, таким образом, следующая теоретическая задача: указать все магнитные решетки, которые могут получиться из данной кристаллической решетки путем магнитного упорядочения.

Для решения ее следовало бы взять различные по симметрии звезды волнового вектора для каждой из 14 решеток Браве (список всех таких звезд конечен и содержится в справочниках, например, в книге Ковалева <sup>17</sup>) и для всех каналов каждой звезды (комбинируя различным образом ее лучи) найти по соотношению (2.7) соответствующую им решетку. Для всех лифшицевских звезд <sup>18</sup> (волновые векторы которых оканчиваются в симметричных точках зоны Бриллюэна) такая работа была проделана в <sup>5, 7</sup> и результаты сведены в таблицу, по которой для заданного канала перехода в исходной решетке можно указать магнитную решетку. Оказалось, что во всех каналах лифшицевских звезд возникает одна из 36 магнитных решеток шубниковской симметрии. Таким образом, указание магнитной решетки и понятие элементарной магнитной ячейки оказывается ненужным, если указаны волновые векторы магнитной структуры, точнее, канал перехода.

В случае нелифшицевских звезд соотношение (2.7) приводит к модулированным магнитным структурам. Действительно, в кристаллах с центром инверсии любая нелифшицевская звезда наряду с лучом  $\mathbf{k}$  содержит и луч  $-\mathbf{k}$ , так что всегда имеет место двухлучевой канал, в котором соотношение (2.7) принимает вид

$$S_{ni} = e^{i\mathbf{k} t n} S_{0i}^{\mathbf{k}} + e^{-i\mathbf{k} t n} S_{0i}^{\mathbf{k}*}. \quad (2.8)$$

Это соотношение описывает структуру типа спиновой волны (LSW или TSW), если лучевой вклад  $S_{0i}^{\mathbf{k}}$  вещественный, и некоторую спиральную структуру, если  $S_{0i}^{\mathbf{k}}$  — комплексный. В частности, если  $S_{0i}^{\mathbf{k}} = S(\mathbf{m}_{1i} + i\mathbf{m}_{2i})$ , где  $\mathbf{m}_{1i}$  и  $\mathbf{m}_{2i}$  — два ортогональных вектора, перпендикулярных к волновому вектору  $\mathbf{k}$ , соответствующая (2.8) магнитная структура представляет простую спираль (SS).

Итак, мы приходим к выводу, что для полного задания любой магнитной структуры кристалла нет необходимости указывать отдельно вектор спина на каждом магнитном атоме кристалла. Для этого достаточно задать канал перехода (т. е. участвующие лучи звезды) и набор лучевых вкладов — векторов  $S_{0i}^L$ , задаваемых в нулевой примитивной ячейке кристалла. Если канал и лучевые вклады известны, соотношение (2.7) позволяет найти векторы спина атомов в любой ячейке кристалла. Максимальное число векторных параметров  $S_{0i}^L$  равно  $l_h \sigma$ , где  $\sigma$  — число магнитных атомов в примитивной ячейке кристалла.

В основе фундаментального соотношения (2.7) лежит гипотеза, что магнитная структура описывается одной звездой волнового вектора. Это утверждение является обобщением огромного экспериментального материала по магнитным структурам и имеет также теоретическое обоснование в рамках теории фазовых переходов Ландау<sup>2</sup> (см. ниже). Имеется несколько исключений, в которых структура характеризуется сразу двумя звездами. Каждая из них обычно характеризует упорядочение ортогональных друг к другу проекций атомного магнитного момента. Примером может служить ферромагнитная спираль (FS), обнаруженная в  $\text{Ho}$  и  $\text{Er}$ . В этом случае геликоидальное упорядочение проекций спинов на базисную плоскость характеризуется нелифшицевской звездой, а ферромагнитная составляющая спинов на гексагональную ось — звездой  $\mathbf{k} = 0$ .

### в) Р а з л о ж е н и е п о б а з и с н ы м ф у н к ц и я м

Дальнейшее углубление описания магнитной структуры можно достичь, разложив лучевые вклады по базисным функциям неприводимых представлений группы волнового вектора  $\mathbf{k}_L$ . Это разложение можно записать в виде<sup>6</sup>

$$S_{0i}^L = \sum_v \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{Lv} S \left( \begin{matrix} \mathbf{k}^{Lv} \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right), \quad (2.9)$$

где  $S \left( \begin{matrix} \mathbf{k}^{kv} \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right)$  — атомная компонента базисной функции  $v$ -го неприводимого представления группы  $G_{\mathbf{k}}$  (неприводимые представления группы  $G_{\mathbf{k}}$  будем обозначать  $d^{kv}$ , индекс  $\lambda$  нумерует базисные функции этого представления). Сама базисная функция представляет многомерный столбец, составленный из всех атомных компонент  $S \left( \begin{matrix} \mathbf{k}^{kv} \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right)$  кристалла, однако, благодаря соотношению<sup>6</sup>

$$S \left( \begin{matrix} \mathbf{k}^{kv} \\ \lambda \end{matrix} \middle| ni \right) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} S \left( \begin{matrix} \mathbf{k}^{kv} \\ \lambda \end{matrix} \middle| 0i \right), \quad (2.10)$$

она полностью задается атомными компонентами  $S \left( \begin{matrix} \mathbf{k}^{kv} \\ \lambda \end{matrix} \middle| 0i \right)$  нулевой примитивной ячейки, которые будем обозначать  $S \left( \begin{matrix} \mathbf{k}^{kv} \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right)$ .

Если обозначить многокомпонентный столбец векторов атомных спинов  $S_{ni}$  через  $S^{(\mathbf{k})}$ , то благодаря соотношениям (2.7), (2.9) и (2.10) получим следующее представление магнитной структуры  $S^{(\mathbf{k})}$  через базисные функции  $\psi_{\lambda}^{kv}$  группы волнового вектора:

$$S^{(\mathbf{k})} = \sum_{L^v} \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{Lv} \psi_{\lambda}^{kLv}. \quad (2.11)$$

Набор базисных функций для всех лучей звезды осуществляет неприводимое представление пространственной группы кристалла  $G$ , таким образом, соотношение (2.11) выражает разложение магнитной структуры по базисным функциям неприводимого представления пространственной группы. Такого рода соотношения лежат в основе теории фазовых переходов Ландау. Соотношение (2.9) и эквивалентное ему (2.11) является точным. Если использовать конструктивную идею Ландау, что фазовый переход (в данном случае из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу) идет по одному неприводимому представлению (скажем,  $d^{kv}$ ), то в выражениях (2.11) и (2.9) сумму по  $v$  можно опустить, и тогда (2.9) запишется в виде

$$S_{0i}^L = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{Lv} S \left( \begin{matrix} \mathbf{k}^{Lv} \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right). \quad (2.12)$$

Гипотеза одного неприводимого представления находит свое микроскопическое обоснование в структурных переходах дисторсионного типа,



проходящих через механизм мягкой моды. Применительно к магнитным фазовым переходам ее справедливость не столь очевидна, поскольку в парамагнитной фазе кристалла нет никаких мягких магнитных мод, которые чиже температуры магнитного перехода  $T_k$  могли бы «вмерзнуть» в кристалл, образуя его магнитную структуру. Однако вблизи  $T_k$  в системе появляются флуктуации магнитного порядка, которые могут быть классифицированы по неприводимым представлениям пространственной группы кристалла. Те из них, собственная энергия которых раньше (при более высокой температуре) обращается в нуль, как бы вмерзают в кристалл, создавая тем самым его магнитную структуру. Назовем соответствующее неприводимое представление *ответственным* или релевантным.

Эти рассуждения дают некоторое основание ожидать, что магнитный фазовый переход проходит по одному неприводимому представлению группы  $G$  и, следовательно, магнитная структура кристалла должна описываться одним неприводимым представлением. В гл. 5 мы проанализируем, как выполняется это предположение, а пока что, забегаая вперед, отметим его удовлетворительную выполнимость. Сказанное делает понятным, почему магнитная структура описывается одной звездой волнового вектора: неприводимое представление пространственной группы нумеруется прежде всего звездой волнового вектора (а дополнительно к этому индексом  $\nu$ ).

Подведем теперь итоги. Магнитная структура может быть описана с помощью двух соотношений — (2.7) и (2.12); Первое из них определяет трансляционные свойства и сводит магнитную структуру всего кристалла к магнитной структуре его примитивной ячейки. Второе соотношение выражает магнитную структуру примитивной ячейки через коэффициент смешивания базисных функций ответственного представления.

Далее обсудим следующие вопросы: 1) каким образом из данных нейтронной дифракции определяют необходимые характеристики магнитной структуры, 2) как выполняются использованные предположения о магнитной структуре, в частности, гипотеза одного неприводимого представления, 3) как вычислить базисные векторы  $S \left( \begin{smallmatrix} kv \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right)$ , по которым ведется разложение неизвестной магнитной структуры.

### 3. РАСШИФРОВКА МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ ДАННЫХ НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

#### а) Д и ф ф р а к ц и я н е й т р о н о в н а м а г н и т о у п о р я д о ч е н н о м к р и с т а л л е

Дифракция определяется известным выражением для сечения упругого магнитного рассеяния<sup>19</sup>

$$\frac{d\sigma_{\kappa}^m}{d\Omega} = (r_0\gamma)^2 |F(\kappa)|^2, \quad (3.1)$$

где  $r_0 = e^2/mc^2$  — электромагнитный радиус электрона,  $\gamma = -1,99$  — магнитный момент нейтрона в ядерных магнетонах, а

$$F(\kappa) = \sum_l e^{-i\kappa R_l} F_l(\kappa) (S_l - (eS_l) e); \quad (3.2)$$

здесь  $S_l$  и  $F_l(\kappa)$  — спин и магнитный формфактор  $l$ -го атома, расположенного в узле решетки  $R_l$ ,  $e = \kappa/\kappa$  — единичный вектор рассеяния.

В случае, когда в кристалле имеется магнитная структура, характеризующаяся звездой волнового вектора  $\{k_L\}$ , спин атома  $l$  ( $R_l = t_n + x_i$ ) произвольной ячейки кристалла выражается через лучевые вклады  $S_{0i}^L$

посредством соотношения (2.7). Подставляя его в (3.2) и суммируя по всем трансляциям  $\mathbf{t}_n$ , представим сечение  $d\sigma_{\kappa}^m/d\Omega$  в следующем виде:

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\kappa}^m}{d\Omega} = (r_0 \gamma)^2 \sum_{\mathbf{L}} (\mathbf{M}_{\kappa}^L \mathbf{M}_{\kappa}^L) N \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\kappa - \mathbf{k}_L, \mathbf{b}}; \quad (3.3)$$

здесь

$$\mathbf{M}_{\kappa}^L = \mathbf{f}_{\kappa}^L - (e \mathbf{f}_{\kappa}^L) \mathbf{e}, \quad (3.4)$$

$$\mathbf{f}_{\kappa}^L = \sum_i e^{-i \kappa x_i} \mathbf{F}_i(\kappa) S_{0i}^L, \quad (3.5)$$

а суммирование по  $\mathbf{b}$  ведется по векторам обратной решетки исходного кристалла.

При получении выражения (3.3) было использовано известное тождество

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{-i \mathbf{q} \mathbf{t}_n} = \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{b}} \quad (3.6)$$

( $N$  — число ячеек в кристалле,  $\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}$  — символ Кронекера), а также тот факт, что два луча звезды  $\mathbf{k}_L$  и  $\mathbf{k}_L'$  не могут отличаться на целый вектор обратной решетки. Благодаря последнему обстоятельству рассеяние на магнитной структуре аддитивно по лучевым вкладам и группируется в брэгговские пики, угловое положение которых определяется условиями

$$\kappa = \mathbf{b} + \mathbf{k}_L. \quad (3.7)$$

Сечение ядерного рассеяния описывается выражением<sup>19</sup>

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\kappa}^{\text{яд}}}{d\Omega} = |\mathbf{f}_{\kappa}^{\text{яд}}|^2 N \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\kappa, \mathbf{b}}, \quad (3.8)$$

означающим появление ядерного пика при условии

$$\kappa = \mathbf{b},$$

т. е. в каждом узле обратной решетки кристалла. Величину  $\mathbf{f}_{\kappa}^{\text{яд}}$  называют структурной амплитудой ядерного рассеяния, а величину  $\mathbf{f}_{\kappa}^L$  (3.5) следует назвать структурной амплитудой магнитного рассеяния.

Таким образом, в общем случае пики магнитного рассеяния не совпадают с пиками ядерного рассеяния, и только если магнитная структура характеризуется волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$  (а это имеет место в случае ферромагнитной структуры или антиферромагнитной при совпадении магнитной и кристаллической ячейки) они налагаются друг на друга. Наблюдение системы магнитных рефлексов позволяет определить по соотношению (3.7) волновые векторы магнитной структуры, что составляет первый этап нейтронографического исследования магнитной структуры. Измерение интенсивностей пиков в силу соотношений (3.3) — (3.5) позволит определить векторы атомных спинов  $S_{0i}$ , что составляет второй, окончательный этап нейтронографического исследования. Рассмотрим теперь оба эти этапа более подробно.

#### б) Определение волновых векторов

Из соотношения (3.7) следует, что каждый луч звезды порождает систему магнитных рефлексов, размножаемых из некоторого данного всеми трансляциями обратной решетки исходного кристалла. Каждый магнитный рефлекс, характеризуемый вектором рассеяния  $\kappa$  ( $\kappa = \mathbf{h}\mathbf{b}_1 + \mathbf{h}\mathbf{b}_2 + \mathbf{h}\mathbf{b}_3$ ),

может быть изображен тройкой чисел  $(hkl)$ , называемых миллеровскими индексами. Если из миллеровских индексов магнитных рефлексов вычесть индексы ядерных рефлексов, то будут получены миллеровские индексы  $(h_L k_L l_L)$  луча  $\mathbf{k}_L$  исследуемой магнитной структуры. Так должны определяться волновые векторы магнитной структуры, составляющие канал перехода.

Рассмотрим для примера магнитные структуры, появляющиеся в ГЦК решетке в результате магнитного перехода по трехлучевой звезде с лучами

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{k}_2 = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3 = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) \quad (3.9)$$

(звезда  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  по номенклатуре <sup>17</sup>). Основные векторы обратной решетки равны

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\bar{1}11), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (1\bar{1}1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (11\bar{1}), \quad (3.10)$$

где  $a$  — длина ребра кубической элементарной ячейки кристалла, характеризуемого кратчайшими трансляциями:

$$\mathbf{t}_1 = \left(0 \frac{a}{2} \frac{a}{2}\right), \quad \mathbf{t}_2 = \left(\frac{a}{2} 0 \frac{a}{2}\right), \quad \mathbf{t}_3 = \left(\frac{a}{2} \frac{a}{2} 0\right). \quad (3.11)$$

Легко проверить по соотношению (2.7), что в трех каналах: однолучевом (с волновым вектором  $\mathbf{k}_1$ ), двухлучевом ( $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{k}_3$ ) и трехлучевом ( $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$ ,  $\mathbf{k}_3$ ) получаются магнитные решетки, изображенные на рис. 6. Каждую из этих решеток отличают магнитные рефлексы: (001) — для однолучевого канала; (010) и (100) — для двухлучевого канала и (001), (010) и (100) — для трехлучевого канала. Миллеровские индексы этих рефлексов совпадают с записью лучей (3.9) с помощью выражений (3.10):

$$\mathbf{k}_1 = \frac{2\pi}{a} (001), \quad \mathbf{k}_2 = \frac{2\pi}{a} (010), \quad \mathbf{k}_3 = \frac{2\pi}{a} (100). \quad (3.12)$$

Из этого примера ясно видно, каким образом канал перехода должен определяться по системе магнитных рефлексов. В работах <sup>5, 7</sup> составлена таблица, по которой по наблюдаемой системе магнитных рефлексов можно определить канал перехода и магнитную решетку (ее элементарную ячейку и символ шубниковской группы) для всех лифшицевских звезд всех 14 исходных решеток Браве. Экспериментатор может, пользуясь этой таблицей, переводить информацию о трансляционных свойствах магнитных структур с дифракционного языка на теоретико-групповой, т. е. определить звезду волнового вектора и канал перехода.

Очевидно, что канал перехода в принципе может определяться по системе магнитных рефлексов (т. е. не рассматривая интенсивностей) только из нейтронографии на монокристаллах. При нейтронографии на порошках следует иметь в виду, что, например, для кубического кристалла рефлексы (100), (010) и (001) неразличимы, и для установления канала перехода, т. е. магнитной решетки, необходимо сравнение интенсивностей магнитных рефлексов. Таким образом, исследование порошков позволяет по системе магнитных рефлексов установить только звезду волнового вектора, так что магнитную структуру следует представить в виде суперпозиции (2.7) спиновых функций на отдельных лучах и подбирать коэффициенты межлучевого смешивания (или лучевые вклады  $S_{0i}^L$ ) из наилучшего совпадения с экспериментом.

Однако описанная ситуация относится лишь к случаю, когда в исследуемом монокристалле не существует доменной (антиферромагнитной) структуры. Наличие доменов существенно осложняет возможность опреде-

ления канала перехода по системе магнитных рефлексов. Один домен отличается от другого (при произвольном различии в их объеме и форме) лишь общей ориентацией магнитной структуры. Ориентации спинов атомов в двух доменах связаны поворотным преобразованием  $h_a$ , не зависящим от номера атома  $l$ , т. е.

$$S_l^a = h_a S_l^1, \quad (3.13)$$

где  $S_l^1$  — спин  $l$ -го атома в первом домене,  $S_l^a$  — спин этого же атома, если бы он принадлежал домену  $a$ .

Изучим теперь картину нейтронной дифракции в многодоменном образце. Для этого выпишем структурную магнитную амплитуду  $F(\kappa)$ , разбив суммирование в (3.2) по всем атомам монокристалла на сумму

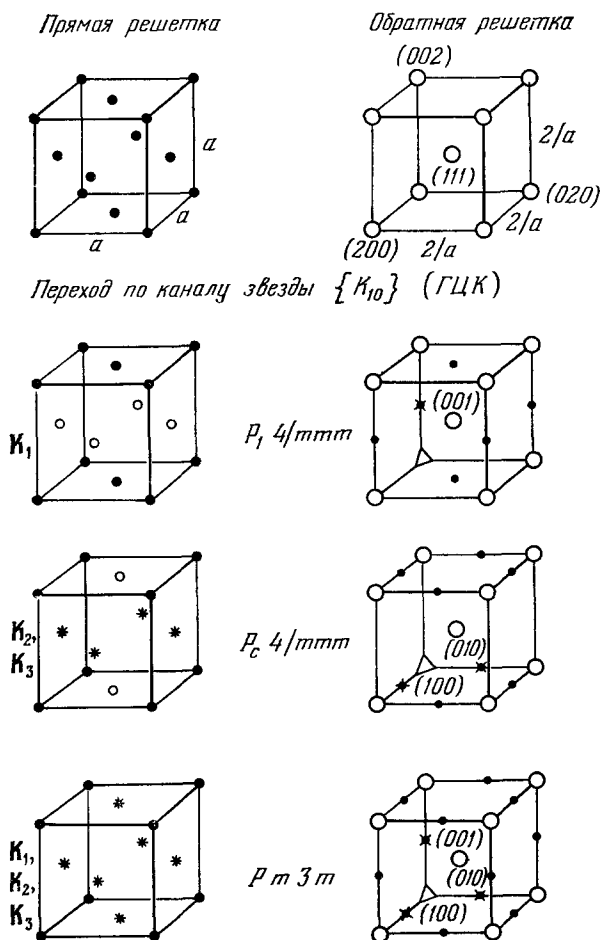


Рис. 6. Магнитные решетки, получаемые по трем различным каналам звезды  $\{k_{10}\}$  из ГЦК кристалла и отвечающая им картина магнитных и ядерных рефлексов. В правой части рисунка светлыми кружками обозначены ядерные рефлексы, расположенные в узлах обратной решетки, темными — магнитные рефлексы.

по доменам и внутри отдельного домена. Поскольку домены имеют макроскопические размеры, на каждом из них возникает когерентное рассеяние, и мы можем при вычислении амплитуды (3.2) перейти к пределу, устремив число ячеек  $N_a$ , попавших в отдельный домен, к бесконечности. Когерент-

ный характер рассеяния позволяет перейти к усредненной магнитно амплитуде  $\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle$ :

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{ni} e^{-i\mathbf{x} \cdot (\mathbf{t}_n + \mathbf{x}_i)} F_i(\mathbf{x}) \sum_a p_a h_a [\mathbf{S}_{ni}^1 - (\mathbf{eS}_{ni}^1) \mathbf{e}], \quad (3.14)$$

где  $p_a$  — относительная доля доменов сорта  $a$ .

Вычисление выражения (3.14) зависит от типа доменов. Предположим, что в отдельном домене реализуется магнитная структура с одним волновым вектором (однолучевой канал). В этом случае должны существовать домены с кристаллографически эквивалентными направлениями волнового вектора. Все такие волновые векторы являются лучами звезды и могут получаться из первого луча посредством соотношения (2.4). Сопоставляя это соотношение с (3.13), видим, что поворотная операция  $h_a$ , совмещающая магнитные структуры в двух доменах, и есть операция  $h_L$ .

В однолучевом канале соотношение (2.7) сводится к следующему:  $\mathbf{S}_{ni}^1 = e^{ik_L \mathbf{t}_n} \mathbf{S}_{0i}$ . Подействовав на него слева и справа операциями  $h_L$ , получим

$$h_a \mathbf{S}_{ni}^1 = e^{ik_L \mathbf{t}_n} h_L \mathbf{S}_{0i}. \quad (3.15)$$

Подставив это соотношение в (3.14) и просуммировав по целым трансляциям с помощью (3.6), представим магнитную амплитуду для многодоменного образца в таком виде:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle = \sum_L p_L \sum_i F_i(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}_i} h_L \mathbf{S}_{0i}^1 \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{x} - \mathbf{k}_L + \mathbf{b}}. \quad (3.16)$$

Таким образом, вычисление сечения (3.1) с помощью этой амплитуды приводит к возникновению той же структуры, что и (3.3), а именно: возникают пики магнитного рассеяния при векторах рассеяния  $\mathbf{x} = \mathbf{k}_L + \mathbf{b}$ , такие же, как и при рассеянии на магнитной структуре, характеризующейся всеми лучами звезды (полноручевой канал). Следовательно, системы магнитных рефлексов для однолучевой структуры в многодоменном образце и полноручевой структуры в однодоменном образце неотличимы. Это и вносит трудности при установлении канала перехода в нейтронографии на монокристалле. Мы рассмотрели простейший случай доменной магнитной структуры. В общем случае дифракционная картина становится более сложной. В некоторых случаях возможно выделить эффекты доменной структуры при расшифровке нейтронограмм по различиям в интенсивностях брэгговских пиков в случае однодоменной и многодоменной структуры<sup>20</sup>. Вопрос о том, каким же образом экспериментаторы устанавливают канал перехода, будет детальнее обсужден в гл. 5.

#### в) Определение векторов атомных спинов

После того как выявлена звезда волнового вектора и канал перехода, необходимо определить векторы атомных спинов в примитивной ячейке, для чего следует воспользоваться выражением для интенсивности магнитных рефлексов:

$$I_{\mathbf{x}}^L \sim (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^L \mathbf{M}_{\mathbf{x}}^{L*}). \quad (3.17)$$

Каждый рефлекс из всей серии магнитных рефлексов, порождаемых одним лучом  $\mathbf{k}_L$ , содержит  $\sigma$  комплексных векторов  $\mathbf{S}_{0i}^L$ , которые можно найти вариационной процедурой из наилучшего согласия с измеренными интенсивностями. Аналогичная процедура для серии рефлексов, отвечающих другому лучу, позволяет найти векторы соответствующего лучевого вклада.

да, и т. д. Каждый раз варьируются  $\sigma$  комплексных векторов, если исследование ведется на монокристалле (однодоменном), и  $l_h \sigma$  векторов в случае исследований на порошковой нейтронограмме.

Это соответствует традиционному пути расшифровки магнитной структуры, когда ищут непосредственно векторы атомных спинов (или лучевых вкладов  $S_{0i}^L$  в случае многолучевой магнитной структуры). Используя теорию представлений пространственных групп, можно число варьируемых параметров резко сократить. Действительно, подставим выражение (2.12) для лучевого вклада через базисные функции некоторого неприводимого представления группы волнового вектора  $G_k$  в формулу (3.5) для структурной магнитной амплитуды. Мы видим, что она разлагается на сумму нормальных амплитуд  $f_{\kappa\lambda}^{Lv}$ :

$$f_{\kappa}^L = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{Lv} \sum_i e^{-i\kappa x_i} F_i(\kappa) S\left(\begin{smallmatrix} k_L v \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i\right) \equiv \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{Lv} f_{\kappa\lambda}^{Lv}, \quad (3.18)$$

которые могут быть вычислены заранее и поэтому считаются известными. Таким образом, при использовании выражения (3.18) в формуле (3.17) для интенсивности брэгговского пика варьированию подлежат не  $\sigma$  неизвестных комплексных векторов  $S_{0i}^L$ , а  $l_v$  коэффициентов смешивания  $C_{\lambda}^{Lv}$ , где  $l_v$  — размерность ответственного неприводимого представления. Для пространственных групп  $l_v$  — небольшие числа (1, 2, 3, реже 6). Сокращение переменных варьирований в подгоночной процедуре особенно эффективно при большом числе магнитных атомов  $\sigma$  в примитивной ячейке кристалла.

В исследуемой магнитной структуре ответственное неприводимое представление заранее неизвестно, поэтому следует перебирать одно за другим все неприводимые представления пространственной группы с заданной звездой (их число невелико, и сами неприводимые представления берутся из справочников). Каждый раз при этом приходится иметь дело с небольшим числом варьируемых параметров — коэффициентов смешивания. То представление, для которого получается наилучшее согласие рассчитанных и наблюдаемых интенсивностей, и определяет ответственное представление. Если окажется, что ни одно неприводимое представление не дает удовлетворительного согласия, следует комбинировать их, предполагая что магнитная структура описывается приводимым представлением пространственной группы (см. гл. 5).

#### г) Возможности использования поляризованных нейтронов

Мы рассмотрели расшифровку магнитных структур с помощью неполяризованных нейтронов. Ясно, что в этом случае часть информации о магнитной структуре, содержащейся в рассеянном пучке, теряется из-за усреднения по спину нейтронов. Использование поляризованных нейтронов позволяет в принципе получать более надежную информацию о магнитной структуре при существенно меньшем числе измеренных магнитных рефлексов. 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.

Интенсивность  $I_{\kappa}^L$  брэгговского пика  $\kappa = b + k_L$  поляризованного пучка с вектором поляризации  $p_0$  определяется соотношением<sup>10 21</sup>

$$I_{\kappa}^L \sim \{ (M_{\kappa}^L M_{\kappa}^L)^* + i [M_{\kappa}^L M_{\kappa}^L] p_0 \}. \quad (3.19)$$

(Это выражение справедливо лишь для  $\mathbf{k}_L \neq 0$ , поскольку в случае магнитного упорядочения с  $\mathbf{k}_L = 0$  имеет место суперпозиция магнитного и ядерного рассеяния, и формула для интенсивности становится другой.) Вектор поляризации  $\mathbf{p}$  рассеянного в этот брэгговский пик пучка дается выражением<sup>10, 21</sup>

$$\mathbf{p} = \frac{-i [\mathbf{M}_\kappa^L \times \mathbf{M}_\kappa^L] + (\rho_0 \mathbf{M}_\kappa^L) \mathbf{M}_\kappa^{*L} + (\rho_0 \mathbf{M}_\kappa^{*L}) \mathbf{M}_\kappa^L - \rho_0 (\mathbf{M}_\kappa^L \mathbf{M}_\kappa^L)}{(\mathbf{M}_\kappa^L \mathbf{M}_\kappa^L) + i [\mathbf{M}_\kappa^L \mathbf{M}_\kappa^L] \rho_0}.$$

Как видно из формул (3.17), (3.19) и (3.20), все эффекты брэгговского рассеяния на магнитной структуре определяются одним и тем же аксиальным вектором  $\mathbf{M}_\kappa^L$ , зависящим от векторов лучевого вклада  $\mathbf{S}_{0i}^L$ .

Если измерить интенсивность брэгговского пика для трех взаимно перпендикулярных положений вектора начальной поляризации  $\mathbf{p}_0$ , то благодаря второму члену в (3.19) получаем три уравнения для определения вектора  $\mathbf{M}_\kappa^L$ . Если магнитная структура получается по представлению размерности не выше трех (а большая размерность встречается редко), то этих уравнений оказывается достаточно для определения коэффициентов смешивания  $C_{\lambda}^{Lv}$  одного лучевого вклада. Для полного определения магнитной структуры тогда достаточно исследовать по одному рефлексу из системы рефлексов, порождаемых отдельным лучом. Аналогичным образом можно определить лучевой вклад в магнитную структуру, измеряя вектор поляризации рассеянного пучка поляризованных нейтронов или вектор спонтанной поляризации, возникающий при рассеянии неполяризованного пучка. Таким образом, если магнитная структура характеризуется однолучевой звездой или однолучевым каналом некоторой звезды, для полного ее определения часто достаточно было бы иметь лишь один магнитный рефлекс, если измерять поляризационные эффекты с использованием симметричного анализа. Максимальное число необходимых рефлексов при произвольной магнитной структуре, очевидно, не больше числа лучей звезды.

Конечно, эти уникальные возможности поляризованных нейтронов работают только в случае однодоменного образца. При наличии магнитных доменов с равновероятным распределением по их ориентациям, указанные эффекты исчезают в результате усреднения по этим ориентациям.

#### 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ

##### а) Неприводимые представления пространственных групп

В предыдущих разделах было показано, что проблема описания и расшифровки магнитной структуры кристалла сводится к вычислению базисных функций неприводимых представлений его пространственной группы, т. е. векторных величин  $S(\mathbf{k}^v | i)$ . Сейчас мы покажем, каким образом они должны вычисляться. Вначале приведем необходимые сведения из теории неприводимых представлений пространственных групп.

Представление пространственной группы  $D\{\mathbf{k}\}^v$  строится из представлений  $d^{\mathbf{k}^v}$  группы волнового вектора  $G_{\mathbf{k}}$ . Группа волнового вектора является подгруппой пространственной группы  $G$ , составленной из элементов  $g$ , оставляющих волновой вектор  $\mathbf{k}$  инвариантным, т. е. элемент  $g$  входит в  $G_{\mathbf{k}}$ , если

$$g\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{b}, \quad (4.1)$$

где  $\mathbf{b}$  — произвольный вектор обратной решетки.

Представлением группы  $G_k$  является набор матриц  $d_{\lambda\mu}^{kv}(g)$ , сопоставленных каждому элементу  $g \in G_k$ , удовлетворяющих тем же правилам умножения, что и сами элементы группы. Матрицы неприводимых представлений затабулированы для элементов  $g = \{h | \tau_h\}$  так называемого нулевого блока группы  $G_k$ , т. е. для совокупности элементов, не содержащих целых трансляций  $t$  ( $\tau_h$  — некоторая дробная часть трансляции, сопровождающая поворот  $h$ )<sup>17</sup>. Для произвольных элементов группы  $G_k$  имеет место соотношение

$$d_{\lambda\mu}^{kv}(\{h | \tau_h + t\}) = e^{-ikt_n} d_{\lambda\mu}^{kv}(\{h | \tau_h\}), \quad (4.2)$$

сводящее все к элементам нулевого блока. Матрица  $d_{\lambda\mu}^{kv}(g)$  определена на некотором базисе функций  $\psi_\lambda^{kv}$ , преобразующихся друг через друга под действием элемента  $g \in G_k$  посредством соотношения<sup>22</sup>

$$T(g) \psi_\lambda^{kv} = \sum_\mu d_{\mu\lambda}^{kv}(g) \psi_\mu^{kv}. \quad (4.3)$$

Если подействовать на функцию  $\psi_\lambda^{kv}$  элементом  $g$  пространственной группы  $G$ , не принадлежащим  $G_k$ , будут возникать линейные комбинации, составленные из функций  $\psi_\lambda^{kL\nu}$ , принадлежащих другим лучам звезды  $\{k\}$ . Таким образом, набор функций  $\psi_\lambda^{kL\nu}$  с номерами  $L = 1, 2, \dots, l_k$ ;  $\lambda = 1, 2, \dots, l_\nu$  преобразуется друг через друга, осуществляя неприводимое представление группы  $G$  с тем же номером  $\nu$ , что и неприводимое представление группы  $G_k$ . Размерность представления, очевидно, равна  $l_k \times l_\nu$ . В дальнейшем все окончательные формулы будут содержать лишь матрицы неприводимых представлений группы  $G_k$ , поэтому мы не поясняем структуры матриц представления большой группы  $G$ .

#### б) Приводимые представления пространственных групп

Для вычисления базисных функций неприводимых представлений групп  $G$  и  $G_k$ , по которым возможно разложение спиновой плотности кристалла в виде (2.9) или (2.11) (а также других величин, например, плотности заряда, плотности дипольного момента и т. п.), полезно использовать приводимые представления этих групп, построенные на локализованных атомных функциях, тем самым включающих информацию об интересующих нас свойствах 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, 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 лишь его определенного номера в кристалле, так что при действии элементов пространственной группы на такого типа вектор состояния кристалла все сводится к перестановке атомных номеров.



В другом случае с каждым атомом может быть связана характеристика, описываемая полярным вектором (например, смещением его из положения равновесия) или аксиальным вектором (псевдовектором), которым может быть магнитный момент атома. При действии элементов группы  $G$  вместе с изменением номера атома будет преобразовываться и приписываемый ему вектор. Представления пространственной группы, порождаемые на базисе скалярных, векторных и псевдовекторных атомных функций, называется соответственно *перестановочным*, *механическим* и *магнитным*. Механическое представление используется для описания фононов в кристалле и атомных смещений при структурных фазовых переходах<sup>22</sup>, магнитное — для описания магнитных структур кристаллов<sup>6, 23, 24</sup>, перестановочное представление носит вспомогательный характер и будет использовано нами для анализа обменного гамильтониана в кристалле<sup>9</sup>.

Мы приведем окончательный вид матриц этих трех представлений, вывод которых в столь удобной форме сделан в работах<sup>5, 6</sup>. Перестановочное, механическое и магнитное представления группы волнового вектора  $G_k$  для заданного кристалла будем обозначать соответственно  $d_p^k$ ,  $d_m^k$  и  $d_M^k$ . Их матрицы имеют следующий вид:

$$\{d_p^k(g)\}_{ij} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g,j)}\delta_{i,gj}, \quad (4.4)$$

$$\{d_m^k(g)\}_{i\alpha,j\beta} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g,j)}\delta_{i,gj}R_h^{\alpha\beta}, \quad (4.5)$$

$$\{d_M^k(g)\}_{i\alpha,j\beta} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g,j)}\delta_{i,gj}\delta_h R_h^{\alpha\beta}. \quad (4.6)$$

Здесь  $i$  и  $j$  — номера атомов в примитивной ячейке кристалла,  $\alpha$  и  $\beta$  — векторные индексы  $x, y, z$ . Таким образом, матрицы перестановочного представления имеют размерность  $\sigma \times \sigma$ , а векторных представлений —  $3\sigma \times 3\sigma$ .  $R_h^{\alpha\beta}$  — матрица поворота радиус-вектора под действием поворотной части  $h$  элемента  $g = \{h | \tau_h\}$ , а  $\delta_h = \pm 1$  в зависимости от того, является ли элемент  $h$  элементом первого рода (обычные повороты) или второго рода (инверсия, отражение). Вектор  $\mathbf{a}_p(g, j)$ , называемый *возвращающей трансляцией*, указывает, в какую ячейку переводится атом номера  $j$  из нулевой ячейки под действием элемента  $g$  (в новой ячейке он имеет номер  $i$ ) и определяется из соотношения

$$g\mathbf{x}_j = h\mathbf{x}_i + \tau_h \equiv \mathbf{x}_i + \mathbf{a}_p(g, j). \quad (4.7)$$

Таким образом, матрицы всех трех представлений могут быть легко вычислены, если составить таблицу перестановок атомов примитивной ячейки под действием элементов группы  $G_k$ .

Введенные представления могут быть разложены по неприводимым представлениям группы  $G_k$ . Например, для перестановочного представления это разложение имеет вид

$$d_p^k = \sum_{\nu} n_p^{\nu} d^{\nu k}, \quad (4.8)$$

где

$$n_p^{\nu} = \frac{1}{n(G_k^0)} \sum_{h \in G_k^0} \chi_p^h(g) \chi^{\nu k}(g); \quad (4.9)$$

здесь  $\chi^{\nu k}(g)$  — характер неприводимого представления  $d^{\nu k}$ , а  $\chi_p^h$  — характер перестановочного представления;

$$\chi_p^h(g) = \sum_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g,j)}\delta_{j,gj}. \quad (4.10)$$

Суммирование в (4.9) ведется по элементам нулевого блока группы  $G_k$ ,  $n(G_k^0)$  — число этих элементов (совпадает с числом элементов точечной

группы  $G_k^0$ , соответствующей группе  $G_k$ ). Для механического и магнитного представлений могут быть получены формулы, аналогично (4.8), (4.9), а характеры их даются формулами

$$\chi_m^k(g) = \chi_p^k(g) \operatorname{Sp} R_h, \quad (4.11)$$

$$\chi_M^k(g) = \chi_p^k(g) (\delta_h \operatorname{Sp} R_h). \quad (4.12)$$

$\operatorname{Sp} R_h$  можно рассматривать как характер представления  $V$ , по которому преобразуется вектор под действием поворотной части элемента пространственной группы, а  $\delta_h \operatorname{Sp} R_h$  — характер представления  $V'$ , по которому преобразуется псевдовектор. Из соотношений (4.11) и (4.12) поэтому следует, что векторные представления  $d_m^k$  и  $d_M^k$  являются прямым произведением перестановочного представления  $d_p^k$  на представление  $V$  или  $V'$ , т. е.

$$d_m^k = d_p^k \times V, \quad d_M^k = d_p^k \times V'. \quad (4.13)$$

#### в) Ф о р м у л ы д л я б а з и с н ы х ф у н к ц и й

Для построения базисных функций  $\psi_\lambda^{kv}$  неприводимых представлений группы  $G_k$  можно воспользоваться общей формулой оператора проектирования (см., например, <sup>22</sup>):

$$\psi_\lambda^{kv} = \frac{1}{N} \sum_{g \in G_k} d_{\lambda\mu}^{*kv}(g) T(g) \psi; \quad (4.14)$$

здесь  $d_{\lambda\mu}^{kv}$  — матрицы выбранного представления, а  $\psi$  — некоторая стартовая функция. Если фиксировать индекс  $\mu$ , формула (4.14) определяет  $l_v$  базисных функций  $l_v$ -мерного неприводимого представления  $d^{kv}$ . Выбирая в качестве стартовой функции вектор состояния в пространстве локализованных атомных функций, получим один из трех типов базисных функций — скалярный, векторный или псевдовекторный.

Приведем окончательные формулы для атомных компонент функций скалярного, векторного и псевдовекторного базисов, соответственно <sup>6</sup>:

$$\varphi \left( \begin{matrix} kv \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right) = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda[\mu]}^{*kv}(g) e^{-ika_p(g,j)} \delta_{i,g[j]}, \quad (4.15)$$

$$u^\alpha \left( \begin{matrix} kv \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right) = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda[\mu]}^{*kv}(g) e^{-ika_p(g,j)} \delta_{i,g[j]} R_h^{\alpha[\beta]}, \quad (4.16)$$

$$S^\alpha \left( \begin{matrix} kv \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right) = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda[\mu]}^{*kv}(g) e^{-ika_p(g,j)} \delta_{i,g[j]} \delta_h R_h^{\alpha[\beta]}. \quad (4.17)$$

Векторы  $S \left( \begin{matrix} kv \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right)$  являются именно теми величинами, которые фигурировали в разложениях спиновой плотности кристалла (2.9) и (2.12). Индексы  $\mu$ ,  $j$  и  $\beta$ , заключенные в квадратные скобки, должны при вычислениях фиксироваться. Переход к другому набору индексов означает смену старта в формуле (4.14) и может привести либо к тождественному нулю, либо дать новый набор функций, преобразующихся по данному представлению, если оно входит не один раз в состав соответствующего приводимого представления  $d_p^k$ ,  $d_m^k$  или  $d_M^k$ .

Базисные функции для другого луча  $k_L$  звезды волнового вектора могут быть получены действием соответствующего элемента  $g_L = \{h_L \quad \tau_{h_L}\}$

на базисную функцию первого луча  $\mathbf{k}$ . Для псевдовекторного базиса, например, соответствующая формула имеет вид [6]

$$S^{\alpha} \left( \mathbf{k}_{L^{\nu}} \middle| i' \right) = e^{-i\mathbf{k}_L \mathbf{a}_p (g_L, i)} \delta_{h_L} \sum_{\beta} R_h^{\alpha\beta} S^{\beta} \left( \mathbf{k}_{\lambda} \middle| i \right). \quad (4.18)$$

Смена номеров атомов  $i$  и  $i'$  происходит согласно правилу

$$g_L \mathbf{x}_i = h_L \mathbf{x}_i + \tau_{h_L} \equiv \mathbf{x}_{i'} + \mathbf{a}_p (g_L, i). \quad (4.19)$$

Для фактического вычисления псевдовекторных базисных функций достаточно использовать формулы (4.17) и (4.18). Заметим, что необходимо вычислять базисные функции только тех неприводимых представлений, которые входят в состав магнитного представления  $d_M^{\mathbf{k}}$  (для других неприводимых представлений формулы (4.17) и (4.18) должны давать тождественный нуль).

### г) П р и м е р

Опишем в терминах базисных функций неприводимых представлений магнитные структуры тяжелых редкоземельных элементов, показанных на рис. 4. Их кристаллическая структура характеризуется пространственной группой  $D_{6h}^4$ , причем атомы занимают позиции 2 (с) с координатами (в гексагональной системе):

$$1 \left( \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} \right), \quad 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4} \right) \quad (4.20)$$

(рис. 7).

Группа  $D_{6h}^4$  содержит 24 элемента симметрии в нулевом блоке. Их поворотные части  $h$ , в соответствии со справочником<sup>17</sup>, обозначим  $h_1, h_2, \dots, h_{24}$ , причем  $h_1$  — единичный элемент,  $h_2$  —  $h_6$  — повороты  $C_6^n$  вокруг гексагональной оси,  $h_7$  —  $h_{12}$  — повороты  $C_2$  вокруг осей второго порядка, перпендикулярных к главной оси,  $h_{13}$  — инверсия, а все последующие — произведения указанных поворотов на инверсию, так что  $h_{12+i} = h_i h_{13}$ . В группе  $D_{6h}^4$  поворотные элементы с четными номерами содержат сопровождающую трансляцию  $\tau = \left\{ 00 \frac{1}{2} \right\}$  на полпериода вдоль гексагональной оси<sup>17</sup>. Под действием указанных элементов группы атомы 1 и 2 переставляются; их перестановки, вычисленные по соотношению (4.7), показаны в табл. I вместе с возвращающими трансляциями  $\mathbf{a}_p$ .

Из рис. 4 непосредственно видно, что волновой вектор структуры SS и LSW направлен вдоль гексагональной оси, поэтому в обоих случаях  $\mathbf{k} = \mu \mathbf{b}_3$ , где  $\mu$  — численный параметр, определяющий изменение фазы магнитной структуры при переходе от одной кристаллической плоскости к другой. Согласно справочнику<sup>17</sup> этот волновой вектор принадлежит к двухлучевой звезде, второй луч которой  $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1 = h_{13} \mathbf{k}_1$ . Группа волнового вектора  $G_{\mathbf{k}}$  содержит, следовательно, 12 элементов в нулевом блоке и имеет шесть неприводимых представлений<sup>17</sup>:  $\tau_1, \dots, \tau_4$  — одномерные и  $\tau_5, \tau_6$  — двумерные. Их матрицы можно найти в справочнике<sup>17</sup>.

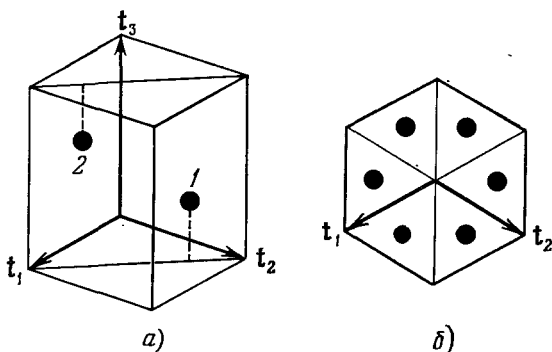


Рис. 7. Кристаллическая структура тяжелых редкоземельных металлов.

причем ясно, что они должны содержать параметр  $e^{-ik_1\tau} = e^{-i\pi\mu}$ , так что базисные функции, рассчитанные по формулам (4.17) и (4.18), также содержат такого типа фазовые факторы (табл. II). В табл. II выписаны базисные

Таблица I

Перестановки атомов для группы  $D_{6h}^4$ 

Элементы	Позиция 2 (с)		Элементы	Позиция 2 (с)	
	1, $a_p$	2, $a_p$		1, $a_p$	2, $a_p$
$h_1$	1	2	$h_{13}$	2, $-t_1 - t_2 - t_3$	1, $-t_1 - t_2 - t_3$
$h_2$	2, $-t_1$	1, $t_3$	$h_{14}$	1, $-t_2$	2, $-t_1 - t_2 - t_3$
$h_3$	1, $-t_1 - t_2$	2, $-t_1$	$h_{15}$	2, $-t_3$	1, $-t_2 - t_3$
$h_4$	2, $-t_1 - t_2$	1, $-t_1 - t_2 + t_3$	$h_{16}$	1	2, $-t_3$
$h_5$	1, $-t_2$	2, $-t_1 - t_2$	$h_{17}$	2, $-t_1 - t_3$	1, $-t_3$
$h_6$	2	1, $-t_2 + t_3$	$h_{18}$	1, $-t_1 - t_2$	2, $-t_1 - t_3$
$h_7$	2, $-t_1, -t_3$	1, $-t_1 - t_2 - t_3$	$h_{19}$	1, $-t_2$	2
$h_8$	1, $-t_1 - t_2$	2, $-t_1 - t_2 - t_3$	$h_{20}$	2	1, $t_3$
$h_9$	2, $-t_1 - t_2 - t_3$	1, $-t_2 - t_3$	$h_{21}$	1	2, $-t_1$
$h_{10}$	1, $-t_2$	2, $-t_3$	$h_{22}$	2, $-t_1$	1, $-t_1 - t_2 + t_3$
$h_{11}$	2, $-t_3$	1, $-t_3$	$h_{23}$	1, $-t_1 - t_2$	2, $-t_1 - t_2$
$h_{12}$	1	2, $-t_1 - t_3$	$h_{24}$	2, $-t_1 - t_2$	1, $-t_2 + t_3$

Таблица II

Базисные функции неприводимых представлений с  $k = \mu \mathbf{b}_3$  для группы  $D_{6h}^4$ 

Представления	Лучи	Атомы	
		1	2
$\tau_2$	$k_1$	(001)	(001) $e^{i\pi\mu}$
	$k_2$	(001) $e^{-i\pi\mu}$	(001) $e^{-i2\pi\mu}$
$\tau_4$	$k_1$	(001)	(001) $e^{i\pi\mu}$
	$k_2$	(001) $e^{-i\pi\mu}$	(001) $e^{-i2\pi\mu}$
$\tau_5$	$k_1$	(1-i0)	(1-i0) $e^{i\pi\mu}$
		(1-i0) $e^{-i\pi\mu}$	(1-i0) $e^{-i2\pi\mu}$
	$k_2$	(1-i0) $e^{-i\pi\mu}$	(1-i0) $e^{-i2\pi\mu}$
		(1-i0)	(1i0) $e^{i\pi\mu}$
$\tau_6$	$k_1$	(1-i0)	(1i0) $e^{i\pi\mu}$
		(1i0) $e^{-i\pi\mu}$	(1-i0) $e^{-i2\pi\mu}$
	$k_2$	(1i0) $e^{-i\pi\mu}$	(1-i0) $e^{-i2\pi\mu}$

функции тех неприводимых представлений группы  $G_k$ , которые входят в состав магнитного представления  $d_M^k$ . Согласно формулам (4.8) — (4.12)

$$d_M^k = \tau_2 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6 \quad (4.21)$$

Здесь указаны атомные компоненты базисных функций только для атомов примитивной ячейки кристалла. Для произвольного атома они могут

быть выражены через них с помощью соотношений (2.10). Каждая тройка чисел, указанная в табл. II, представляет три компоненты вектора  $S_k^{(h)}|i\rangle$ , записанного в декартовой системе координат.

Рассмотрим теперь структуру LSW, изображенную на рис. 4,б. Она может быть записана аналитически следующим образом:

$$S_{ni} = S_{0i} \cos(2\pi n_3), \quad S_{02} = S_{01} \cos \pi \mu, \quad S_{01} = (00W), \quad (4.22)$$

где  $n_3$  определяется записью произвольной трансляции  $t_n = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3$ . Легко проверить с помощью табл. II и соотношения (2.10), что эта структура отвечает двухлучевой суперпозиции базисных функций одномерного представления  $\tau_2$ :

$$\text{LSW: } \psi^{k_1 \tau_2} + e^{i\pi \mu} \psi^{k_2 \tau_2}. \quad (4.23)$$

Структура SS, изображенная на рис. 4,а, задается, очевидно, аналитически соотношениями:

$$S_{ni} = R_\varphi^{2n_3} S_{0i}, \quad S_{02} = R_\varphi S_{01}, \quad S_{01} = (UVO), \quad (4.24)$$

где  $R_\varphi$  — поворот на угол  $\varphi$  вокруг главной оси кристалла. Такая структура отвечает следующей суперпозиции базисных функций двумерного представления  $\tau_5$ :

$$\text{SS: } \psi_1^{k_1 \tau_5} - e^{i\pi \mu} \psi_2^{k_2 \tau_5}, \quad (4.25)$$

причем  $\varphi = \pi \mu$ .

Таким образом, несоизмеримые магнитные структуры редкоземельных металлов описываются суперпозицией базисных функций для двух лучей  $k$  и  $-k$  звезды волнового вектора, которая всегда может дать вещественную комбинацию. Аналогично можно показать, что другие магнитные структуры, наблюдающиеся в тяжелых редкоземельных металлах: ферромагнитная спираль, сложная спираль, — могут быть описаны базисными функциями неприводимых представлений пространственной группы  $D_{6h}^4$ . В каскадах магнитных фазовых переходов, наблюдаемых в ряде редкоземельных элементов при изменении температуры, каждая магнитная фаза описывается базисными функциями неприводимых представлений одной и той же исходной фазы — парамагнитной, характеризуемой группой симметрии  $D_{6h}^4$ .

## 5. АНАЛИЗ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

### а) Концепция одного неприводимого представления

Фундаментальные соотношения (2.7) и (2.12), лежащие в основе симметричного анализа магнитных структур, являются следствием гипотезы Ландау о том, что фазовый переход идет по одному неприводимому представлению группы симметрии исходной фазы. Выполнимость этой гипотезы можно проверить, если известную магнитную структуру с заданным волновым вектором попытаться представить как суперпозицию базисных функций некоторого неприводимого представления группы волнового вектора.

Подобный анализ многочисленных магнитных структур, выполненный в работах <sup>5-9, 1</sup>, а также в <sup>50-52</sup>, показывает, что в подавляющем большинстве случаев магнитные структуры описываются базисными функциями одного неприводимого представления. В то же время имеется некоторое количество исключений.

Например, среди сорока редкоземельных ортоферритов, описанных в справочнике <sup>1</sup>, несколько  $\text{LuCrO}_3$ ,  $\text{NdMnO}_3$ ,  $\text{NdCrO}_3$ ,  $\text{ErFeO}_3$ ,  $\text{TmCrO}_3$  описываются одновременно двумя неприводимыми представлениями (все неприводимые представления их пространственной группы  $Pnma$  для  $\mathbf{k} = 0$  одномерны). Магнитные структуры антиферромагнетиков  $\text{DySb}$  и  $\text{HoSb}$ , характеризуемые волновым вектором  $\mathbf{k} = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ , описываются комбинацией одномерного и двумерного неприводимых представлений группы волнового вектора (пространственная группа  $Fm3m$ ).

Зонтичные структуры гранатов  $\text{ReFe}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{Re} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) описываются комбинацией трехмерного и одномерного неприводимых представлений пространственной группы  $Ia3d$ , и т. д. Однако эти исключения относительно редки.

### б) Обменные мультиплеты

Одной из причин появления магнитных структур одновременно по нескольким неприводимым представлениям группы  $G$  может быть вырождение обменной энергии. Известно, что симметрия обменного гамильтониана выше симметрии кристалла, описываемой его пространственной группой  $G$  из-за инвариантности вращения всех спинов на произвольный угол. Это непосредственно видно из записи обменного гамильтониана:

$$\mathcal{H}_{ex} = - \sum_{ij} \sum_{nn'} J_{ijn} (\mathbf{t}_n - \mathbf{t}_{n'}) \cdot \mathbf{S}_{ni} \mathbf{S}_{n'j}. \quad (5.1)$$

Группа симметрии гамильтониана (5.1) (обменная группа)  $G_{ex}$  может быть записана в виде  $G_{ex} = G_a \times G_s$ , где  $G_a$  — пространственная группа (действующая только на атомы кристалла) и  $G_s$  — группа вращений в спиновом пространстве <sup>26</sup>.

Отсюда следует, что ее неприводимые представления есть  $d^{kv} \times V'$ , где  $V'$  — представление, по которому преобразуется псевдовектор. В этих же терминах записывается магнитное представление  $d_M^k$  (см. второе соотношение из (4.13)), как прямое произведение перестановочного представления  $d_p^k$  на представление  $V'$ . Если подставить в (4.13) разложение (4.8) для  $d_p^k$  по неприводимым представлениям группы  $G_k$ , то получим фактически разложение магнитного представления группы  $G$  по неприводимым представлениям обменной группы:

$$d_M^k = \sum_{\nu} n_{\nu}^{\nu} (d^{kv} \times V'). \quad (5.2)$$

Представление  $d^{kv} \times V'$  — неприводимо для обменной группы, однако его ограничение на пространственной группе  $G$  приводимо; приведение выполняется с помощью очевидных соотношений:

$$d^{kv} \times V' = \sum_{\mu} r_{\mu}^{\nu} d^{k\mu}, \quad (5.3)$$

$$r_{\mu}^{\nu} = \frac{4}{n_i^{\nu}(G_k^0)} \sum_{h \in G_k^0} \chi^{kv}(g) \chi^{k\mu}(g) (1 + 2 \cos \varphi_h), \quad (5.4)$$

где  $\varphi_h$  — угол поворота, соответствующий элементу  $g = \{h | \tau_h\}$  (фактор  $(1 + 2 \cos \varphi_h)$  есть характер представления  $V'$ ). Строгий вывод этих формул был дан в работах <sup>5, 9</sup>.

Физический смысл соотношения (5.3) проясняется, если вспомнить теорему Вигнера о связи энергетических термов с неприводимыми представлениями группы симметрии гамильтониана. Правая часть соотношения (5.3) определяет набор состояний магнитоупорядоченного кристалла,

имеющих одинаковую обменную энергию. Назовем этот набор обменным мультиплетом. Обменный мультиплет порождается неприводимым представлением группы  $G_k$ , входящей в состав перестановочного представления. Таким образом, соотношение (5.2) дает разложение магнитного представления на обменные мультиплеты, а (4.3) определяет состав этих обменных мультиплетов.

Размерность представления  $d^{kv} \times V'$ , соответствующая отдельному мультиплету, равна  $3l_v$  и определяет кратность вырождения состояний кристалла с соответствующей обменной энергией. При наличии анизотропного взаимодействия в кристалле, характеризуемого пространственной группой  $G_k$ , этот уровень может расщепляться в соответствии со структурой правой части соотношения (5.3). Если анизотропные взаимодействия малы по сравнению с обменной энергией, эти расщепления также малы, и магнитная структура может характеризоваться совокупностью неприводимых представлений пространственной группы, образующих обменный мультиплет.

Возникающая здесь ситуация полностью аналогична той, которая имеет место в теории сильных взаимодействий. Сильное взаимодействие между адронами обладает инвариантностью относительно вращений в пространстве изотопического спина и характеризуется группой  $SU(2)$ . Отвечающие неприводимым представлениям этой группы зарядовые мультиплеты частично расщепляются под влиянием электромагнитного взаимодействия, обладающего более низкой симметрией. Таким образом, с точки зрения идеологии фазовых переходов магнитная структура и в этом случае получается по одному неприводимому представлению, но не группы симметрии системы, а группы симметрии гамильтониана.

Мы видели, что классификация уровней энергии обменного гамильтониана достигается, фактически, перечислением неприводимых представлений пространственной группы  $G_k$ , входящих в состав перестановочного представления. Посмотрим теперь, какую информацию о магнитной структуре могут давать базисные функции перестановочного представления группы  $G_k$ . Еще в 1961 г. Берто<sup>29</sup> предложил метод исследования магнитной структуры, в котором она рассматривалась как собственная функция обменного гамильтониана. С этой точки зрения найти возможные магнитные структуры в данном кристалле (если обменные взаимодействия в нем являются доминирующими) означает решить проблему диагонализации обменного гамильтониана; тогда каждая собственная функция соответствует возможной магнитной структуре<sup>29, 30</sup>.

С другой стороны, собственные векторы обменной матрицы имеют прямое отношение к базисным функциям перестановочного представления. Если некоторое неприводимое представление  $d^{kv}$  группы  $G_k$  входит один раз в  $d_p^k$ , то базисная функция (4.15) этого представления и есть собственная функция обменной матрицы<sup>9</sup>. Если  $d^{kv}$  входит несколько раз в состав  $d_p^k$ , собственная функция обменной матрицы является суперпозицией соответствующих наборов базисных функций перестановочного представления<sup>9</sup>. Базисные функции  $\varphi\left(\begin{smallmatrix} kv \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i\right)$  перестановочного представления являются скалярными (не векторными) функциями и не могут в буквальном смысле задавать магнитную структуру. Атомная компонента некоторой функции  $\varphi\left(\begin{smallmatrix} kv \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i\right)$  определяет лишь косинус угла между вектором спина на данном атоме и некоторым другим вектором, поэтому они задают лишь относительную ориентацию векторов спинов отдельных атомов. Это является прямым следствием указанной выше инвариантности обменного гамильтониана относительно вращения всех спинов.

## в) Мульти-k-структуры

Анализ нейтронографически определенных магнитных структур, описанных в справочниках <sup>1, 25</sup>, показывает, что практически все они характеризуются только одним волновым вектором. В то же время нередко указываемый волновой вектор принадлежит многолучевой звезде. Возникает, таким образом, вопрос: заложено ли предположение об однолучевом канале с самого начала при расшифровке нейтронограмм, или перебирались все возможности многолучевых каналов, и наилучшее согласие рассчитанных интенсивностей с наблюдаемыми получалось именно при однолучевом канале? Получить определенный ответ из чтения оригинальной литературы очень трудно, поскольку обычно подобный вопрос в статьях не обсуждается.

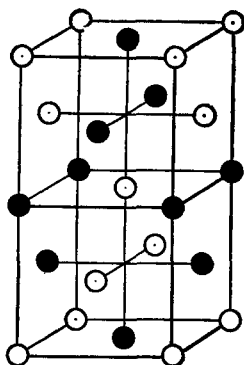


Рис. 8. III тип упорядочения в ГЦК решетке.

Большинство нейтронографических исследований проводится на порошках, где рефлексы, порождаемые отдельными лучами звезды волнового вектора, налагаются друг на друга и поэтому вообще не различимы. В случае исследований на монокристаллах определение канала перехода, как мы видели, затрудняется доменной структурой. Если обнаруживаются магнитные рефлексы в различных направлениях обратной решетки, то по их наличию нельзя утверждать, что магнитная структура получается в однолучевом канале, так как такой же эффект возникает от рассеяния на различно ориентированных доменах. Эти соображения приводят к выводу о

необходимости пересмотра результатов расшифровки магнитных структур с волновым вектором, принадлежащим многолучевой звезде.

В качестве примера магнитных структур, характеризующихся одновременно несколькими волновыми векторами, принадлежащими одной звезде (будем называть их мульти-k-структурами), можно привести так называемый III тип упорядочения в ГЦК кристалле <sup>32</sup> (рис. 8). Такая магнитная решетка получается по двум лучам

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{4} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2} (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1 \quad (5.5)$$

шестилучевой лифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$  <sup>33</sup>, что можно проверить с помощью фундаментального соотношения (2.7). Подставляя в (5.5) выражение (3.10) для основных векторов обратной решетки, находим, что им соответствуют магнитные рефлексы  $(10 \frac{1}{2})$  и  $(\bar{1}0 \frac{1}{2})$  (и другие, отличающиеся на любой вектор обратной решетки). При нейтронографическом исследовании монокристалла  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  (пространственная группа  $O_h^2$ ; магнитные атомы Ir занимают позиции 4 (a)) авторы <sup>34</sup> наблюдали магнитные рефлексы  $(1 \frac{1}{2} 0)$ ,  $(1 \frac{3}{2} 0)$ ,  $(1 \frac{5}{2} 0)$ ,  $(3 \frac{1}{2} 0)$ ,  $(3 \frac{3}{2} 0)$ . В этой системе выделяются два несводимых друг к другу родоначальника  $(1 \frac{1}{2} 0)$  и  $(1 \frac{3}{2} 0)$ , указывающие на звезду  $\{\mathbf{k}_8\}$ . Им соответствуют лучи  $\mathbf{k}_4$  и  $\mathbf{k}_3$  (причем  $\mathbf{k}_4 = -\mathbf{k}_3$ ), приводящие как раз к решетке, изображенной на рис. 8.

Другим примером мульти-k-структуры, отвечающей уже нелифшицевской звезде, является недавно исследованная магнитная структура  $\text{CeAl}_2$ . Исследование этой структуры весьма поучительно, поэтому мы



опишем его с некоторыми подробностями. Это вещество принадлежит к фазам Лавеса с пространственной группой  $O_h^1$  (ГЦК решетка). Первые нейтронографические исследования на порошках<sup>35</sup> показали существование сателлита с  $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2} + \mu, \frac{1}{2} - \mu, \frac{1}{2} \right)$  при  $\mu = 0,112$ . Этот волновой вектор можно представить как небольшое отклонение на  $\delta\mathbf{k}$  от лифшицевской точки  $\mathbf{k}_0$ :

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \delta\mathbf{k}_0, \quad \mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right), \quad \delta\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \mu (1\bar{1}0). \quad (5.6)$$

Первоначально<sup>35</sup> магнитная структура была расшифрована как синусоидальная модуляция в направлении  $[110]$ , перпендикулярном к плоскости  $(1\bar{1}0)$ . В этой плоскости лежат спины двух атомов Се, принадлежащих примитивной ячейке, с координатами  $1(000)$ ,  $2\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$  (позициями 8 (a)). Они ориентированы антипараллельно вдоль направления пространственной диагонали куба, т. е.  $S_{01} \sim [111]$ ,  $S_{02} \sim [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . Таким образом, имеется антиферромагнитное упорядочение спинов, характеризующееся волновым вектором  $\mathbf{k}_0$ , и дополнительная модуляция, описываемая вектором  $\delta\mathbf{k}$ .

Такая структура может быть описана базисными функциями неприводимых представлений группы  $G_k$ . Звезда вектора  $\mathbf{k}$ —24 лучевая. Ее три луча:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2} + \mu, \frac{1}{2} - \mu, 0 \right), \quad \mathbf{k}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2} - \mu, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \mu \right), \\ \mathbf{k}_3 &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \mu, \frac{1}{2} - \mu \right), \end{aligned} \quad (5.7)$$

группирующиеся вокруг вектора  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ , размножаются вокруг направлений  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ ,  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$  и т. д.

После работы<sup>35</sup> вопрос о магнитной структуре  $\text{CeAl}_2$  можно было бы считать законченным, если бы нейтронографические исследования, выполненные позднее на монокристалле<sup>36</sup>, не показали более сложную картину дифракции. Было обнаружено, что около  $\mathbf{k}_0$  имеется не один сателлит, а три — с волновыми векторами  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$ ,  $\mathbf{k}_3$  (5.7). Дополнительные сателлиты могут указывать на  $3\mathbf{k}$ -структуру (шестилучевая канал, поскольку в случае упорядочения по нелифшицевской звезде наряду с лучом  $\mathbf{k}$  всегда должен существовать луч  $-\mathbf{k}$ , чтобы обеспечить вещественность структуры), если 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  $\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$ , причем температурная зависимость его интенсивности иная, чем для основных сателлитов. Если интенсивность основных сателлитов меняется вблизи  $T_N = 3,85\text{K}$  как  $(T_N - T)^{2\beta}$ , то интенсивность дополнительного сателлита изменяется как  $(T_N - T)^{6\beta}$ . Появление этого сателлита и его особую температурную зависимость можно объяснить, если предположить, что в свободной энергии магнитоупорядоченного кристалла  $\text{CeAl}_2$  имеется составленный из параметров магнитного порядка  $S^k$  четверной член следующего вида:  $S^{k_1} S^{k_2} S^{k_3} S^{k_0}$ . Параметрами магнитного порядка служат некоторые симметризованные комбинации из векторов лучевых вкладов

$S_{0i}^L$ . В наших рассуждениях векторные индексы параметров порядка несущественны, поэтому мы используем упрощенную запись и указали только индексы лучей.

С точки зрения трансляционной симметрии такой член в энергии допускается, поскольку имеет место следующая связь между волновыми векторами:  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_0$ , а сумма всех волновых векторов в рассматриваемом четверном члене равна  $2\mathbf{k}_0$ , что равно вектору обратной решетки. Минимизация энергии с учетом квадратичного члена приводит к связи между параметрами порядка:  $S^{\mathbf{k}_0} \propto S^{\mathbf{k}_1} S^{\mathbf{k}_2} S^{\mathbf{k}_3} \propto (T_N - T)^{3\beta}$ , если  $S^{\mathbf{k}_L} \propto (T_N - T)^\beta$ . Это и объясняет наблюдаемое различие в температурной зависимости основных и дополнительного спутников. Поскольку четверной член такого типа может существовать только в случае структуры, характеризуемой сразу тремя волновыми векторами (3k-структура), наблюдение дополнительного пика может рассматриваться как основательный аргумент в пользу мульти- k-структуры в  $\text{CeAl}_2$ .

Другим веществом, в котором, возможно, существует мульти- k-структура, является неодим. В работе <sup>37</sup> было проведено нейтронографическое исследование на монокристалле Nd и определена магнитная структура в двух магнитоупорядоченных фазах с  $T_{N1} = 19\text{K}$  и  $T_{N2} = 7,5\text{K}$ . При  $T < T_{N1}$  наблюдались шесть магнитных спутников, отвечающих шестилучевой звезде волнового вектора  $\{\mathbf{k}_5\}$  (пространственная группа  $\text{Nd}-D_{6h}^4$ ):

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \mu \mathbf{b}_1, & \mathbf{k}_2 &= \mu \mathbf{b}_2, & \mathbf{k}_3 &= \mu (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1), \\ \mathbf{k}_4 &= -\mu \mathbf{b}_1, & \mathbf{k}_5 &= -\mu \mathbf{b}_2, & \mathbf{k}_6 &= -\mu (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1). \end{aligned} \quad (5.8)$$

Было предположено, что эти спутники возникают от трех типов магнитных доменов, в каждом из которых реализуется магнитная структура, характеризуемая парой сопряженных волновых векторов  $\mathbf{k}$  и  $-\mathbf{k}$ . Поскольку интенсивность спутников одинакова, предполагается, что ориентация доменов по трем возможным направлениям равновероятна. В каждом домене реализуется структура LSW с волновым вектором вдоль  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  или  $\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1$  <sup>37</sup>.

Как отметили сами авторы работы <sup>37</sup>, предложенная модель не согласуется со всеми деталями нейтронограммы, поэтому недавно были проведены новые нейтронографические исследования на монокристалле <sup>38</sup>, подтвердившие нейтронограмму, снятую впервые в работе <sup>37</sup>. В дополнение были тщательно измерены слабые спутники, не учитываемые в описанной модели магнитной структуры <sup>37</sup>. Оказалось, что интенсивность одного из них имеет другую температурную зависимость, чем интенсивность «основных» спутников, пропорциональная  $\sim (T_{N1} - T)^{2\beta}$  (температурная зависимость их указывает на непрерывное изменение параметров порядка вблизи  $T_{N1}$ , т. е. на фазовый переход второго рода). Интенсивность же слабого спутника меняется по закону, близкому к  $(T_{N1} - T)^{4\beta}$ .

Эти два новых установленных факта: фазовый переход второго рода и особая температурная зависимость слабого спутника — были использованы авторами <sup>38</sup> как подтверждение гипотезы о мульти- k-структуре в Nd, отвечающей переходу по шестилучевому каналу звезды (5.8).

Существенными здесь оказались соображения, основанные на феноменологической теории Ландау фазовых переходов второго рода. Анализ разложения свободной энергии по степеням параметра порядка для кристалла Nd показал, что магнитный фазовый переход второго рода возможен, в зависимости от соотношений между параметрами при четверных членах в разложении энергии, как в 1k-структуру, так и в 3k-структуру, где отличны от нуля все компоненты параметра порядка  $S^{\mathbf{k}_1}$ ,  $S^{\mathbf{k}_2}$  и  $S^{\mathbf{k}_3}$ .

одновременно. Однако анализ фазового перехода с учетом взаимодействия флуктуаций в критической области на основе метода ренорм-группы <sup>39</sup> показал, что существует только одна стабильная фиксированная точка, отвечающая области значений параметров в энергии, где должна реализоваться 3к-структура. Поскольку экспериментально было установлено, что переход в магнитоупорядоченную структуру в Nd является переходом второго рода, эта структура с неизбежностью является 3к-структурой. Эти рассуждения являются примером того, каким образом можно получить информацию о возможном магнитном состоянии кристалла, привлекая соображения современной теории фазовых переходов второго рода.

Однако каким образом экспериментально может быть сделан выбор между 1к- и 3к-структурами? Для разрешения этого вопроса была принята во внимание особая температурная зависимость слабого сателлита. Авторы <sup>38</sup> предположили, что этот сателлит имеет не магнитную, а ядерную природу и возникает в результате подстройки кристаллической структуры под магнитный порядок, характеризующийся волновыми векторами (5.8). 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- k-структуре, ведет к определенной связи между ними:  $U^{k_3} \sim S^{k_1} S^{-k_2}$ , приводящей к особой температурной зависимости интенсивности структурного сателлита  $\sim |U^k|^2 \sim (T_{N1} - T)^{4\beta}$ , наблюдаемой экспериментально.

Таким образом, установление ядерной природы слабого сателлита должно было бы быть подтверждением гипотезы о мульти- k-структуре в Nd. Однако поляризационный анализ этого пика, специально выполненный в Ок-Ридже, показал, что он имеет чисто магнитную природу. Таким образом, к настоящему моменту нет какого-либо экспериментального подтверждения гипотезы о 3к-структуре Nd. Ясно только, что она более сложная, чем ее модель, предложенная в работе <sup>37</sup> еще в 1964 г.

## 6. МАГНИТНАЯ ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ НА СТРУКТУРНО-ИСКАЖЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### а) Подстройка кристаллической структуры под магнитную

До сих пор мы предполагали, что возникновение магнитного упорядочения не искажает исходного кристалла. Обсудим теперь вопрос, каким образом при расшифровке магнитной структуры должны учитываться возможные искажения кристаллической структуры и как определить их одновременно с неизвестной магнитной структурой из данных нейтронограммы. Эту проблему лучше всего обсудить на конкретном примере нейтронографического исследования антиферромагнетика  $UO_2$ .

Кристалл  $UO_2$  имеет ГЦК решетку, пространственная группа  $O_h^2$ , а атомы урана и кислорода занимают позиции: U — 4(a), O — 8(c) (см. рис. 3). Таким образом, в примитивной ячейке содержится один атом U и два атома O с координатами:

$$U: 1(0\ 0\ 0), \quad O: 1\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right), \quad 2\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right).$$

Нейтронографическое исследование  $UO_2$  проводилось в разное время <sup>40-42</sup>, и в каждом эксперименте обнаруживалась система магнитных рефлексов с родоначальниками типа (100), что согласно рис. 6 указывает на звезду волнового вектора  $\{k_{10}\}$ . Лучи этой трехлучевой звезды даются выражениями (3.9). Хотя с точки зрения определения звезды волнового

вектора между работами <sup>40-42</sup> нет противоречия, однако, в каждой из них предлагается различная магнитная структура. В первой работе <sup>40</sup> предлагалась коллинеарная магнитная структура, соответствующая упорядочению типа I в ГЦК решетке <sup>32</sup> с ориентацией магнитного момента вдоль пространственной диагонали куба. В работе <sup>41</sup> предлагалась модель, соответствующая также типу I, но с ориентацией спинов вдоль ребра куба. Нетрудно показать, что упорядочение типа I в ГЦК кристалле, описываемое удвоением магнитной ячейки по одному из ребер куба, соответствует однолучевому каналу звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ . В недавнем нейтронографическом исследовании <sup>42</sup>, проведенном на монокристалле, были обнаружены все три типа магнитных рефлексов с родоназачальниками (100), (010) и (001), что указывает на трехлучевой 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  $\text{UO}_2$  может существовать неколлинеарная трехлучевая магнитная структура с ориентацией магнитных моментов на атомах урана 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  $\text{UO}_2$  возникают атомные смещения, возникли из несоответствия угловой зависимости интенсивностей магнитных рефлексов, рассчитанных с помощью магнитного форм-фактора урана (вычисленного с достаточно высокой точностью), с наблюдаемыми значениями в области больших углов. 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 наблюдаемой интенсивностью сверхструктурного пика и вычисленной интенсивностью, в предположении о чисто магнитной природе этого пика, возрастает с увеличением угла рассеяния, что не может быть объяснено с помощью чисто магнитного рассеяния на больших углах магнитным форм-фактором.

В результате указанного подхода к интерпретации нейтронограммы в <sup>42</sup> и была предложена четырехподрешеточная модель неколлинеарной магнитной структуры с ориентацией магнитных моментов атомов урана вдоль пространственных диагоналей 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  $\text{UO}_2$  ниже температуры магнитного упорядочения, которая была установлена с высокой степенью точности в рентгеноструктурном исследовании <sup>43</sup>.

Эти обстоятельства требуют дополнительного нейтронографического исследования кристалла  $\text{UO}_2$ , в котором следует руководствоваться результатами симметричного анализа, излагаемого ниже.

Звезда  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  имеет три луча, для каждого из которых следует вычислить базисные функции магнитного  $d_M^k$  и механического  $d_m^k$  представлений. По формулам (4.8) — (4.12) находим сначала состав этих представлений для группы волнового вектора  $G_k$ . Эта группа имеет 10 неприводимых представлений <sup>17</sup>: 8 одномерных ( $\tau_1, \dots, \tau_8$ ) и 2 двумерных ( $\tau_9$  и  $\tau_{10}$ ).

Магнитное представление на атомах U и механическое на атомах O имеют следующие разложения:

$$d_M^k = \tau_3 + \tau_9, \quad d_m^k = \tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}. \quad (6.1)$$

(Механическое представление на атомах U не потребуется, поскольку в нейтронографическом исследовании <sup>42</sup> не обнаруживается смещений этих атомов при магнитном упорядочении.)

Для представлений, вошедших в (5.1), вычислим по формулам (4.16) — (4.18) базисные функции  $S \left( \begin{smallmatrix} k_{Lv} \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right)$  и  $U \left( \begin{smallmatrix} k_{Lv} \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right)$  для атомов U и O соответственно, входящих в примитивную ячейку кристалла. Результаты вычислений для всех трех лучей звезды представлены в табл. III. Для атомов U и O, находящихся за пределами выбранной примитивной ячейки, компоненты базисных функций находятся с помощью соотношений (2.10).

Таблица III

Базисные функции магнитного и механического представлений для звезды {K10} кристалла UO<sub>2</sub>

Лучи		к <sub>1</sub>		к <sub>2</sub>		к <sub>3</sub>	
Представления		Уран					
Магнитное	τ <sub>3</sub>	001		010		100	
	τ <sub>9</sub>	110		101		011	
		110		101		011	
Представления		Кислород					
Механическое	τ <sub>1</sub>	001	001̄	010	010̄	100	100̄
	τ <sub>4</sub>	001	001	010	010	100	100
	τ <sub>9</sub>	110	110̄	101	101̄	011	011̄
		110̄	110	101̄	101	011̄	011
	τ <sub>10</sub>	110	110	101	101	011	011
		110̄	110̄	101̄	101̄	011̄	011̄

Из табл. III видно, что коллинеарная магнитная структура, предлагаемая в <sup>41</sup>, соответствует однолучевому каналу звезды и описывается базисными функциями двумерного представления  $\tau_9$ .

Рассмотрим теперь трехлучевую канал. Это означает, что магнитная структура должна описываться суперпозицией базисных функций для всех трех лучей звезды. Построим суперпозиции с одинаковыми коэффициентами межлучевого смешивания. Легко таким образом получить несколько магнитных структур, которые запишем, задав спины на четверке атомов урана (табл. IV). Атомные смещения кислородной подрешетки для атомов 1, 3, 5, 7 также показаны в этой таблице. На атомах 2, 4, 6, 8 смещения  $u$  определяются соотношениями:

$$u_2 = \pm u_1, \quad u_4 = \pm u_3, \quad u_6 = \pm u_5, \quad u_8 = \pm u_7, \quad (6.2)$$

где верхний знак берется в случае представлений  $\tau_4$  и  $\tau_{10}$ , а нижний — для  $\tau_1$  и  $\tau_9$ .

В работе <sup>44</sup> на основе минимизации свободной энергии Ландау были теоретически исследованы возможные типы магнитного упорядочения и сопровождающие его смещения кислородных атомов в UO<sub>2</sub>. Ими оказа-

лись как раз магнитные структуры и смещения, записанные в отдельных строках табл. IV. В частности, магнитная структура, соответствующая одномерному неприводимому представлению  $\tau_3$  (см. рис. 3), должна сопровождаться структурными искажениями, описываемом представлением  $\tau_4$  ( $\tau_1$  следует отбросить, поскольку оно не обладает симметрией относительно инверсии) (рис. 9). Таким образом, в  $\text{UO}_2$  должна реализоваться

Таблица IV

Допустимые магнитные структуры и структурные искажения кислородной подрешетки в  $\text{UO}_2$ , имеющие кубическую симметрию

Магнитные структуры					Атомные смещения				
пред- ставле- ния	Атомы U				пред- ставле- ния	Атомы O			
	1	2	3	4		1	3	5	7
$\tau_3$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\tau_1, \tau_4$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
$\tau_9$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\tau_9, \tau_{10}$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
$\tau_9$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\tau_9, \tau_{10}$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$

одна из неколлинеарных магнитных структур кубической симметрии (с ориентацией спинов на атомах урана вдоль пространственных диагоналей куба).

Модели магнитной структуры, предложенные в <sup>42</sup> и удовлетворяющие полученной дифракционной картине, описываются одной из двух строчек

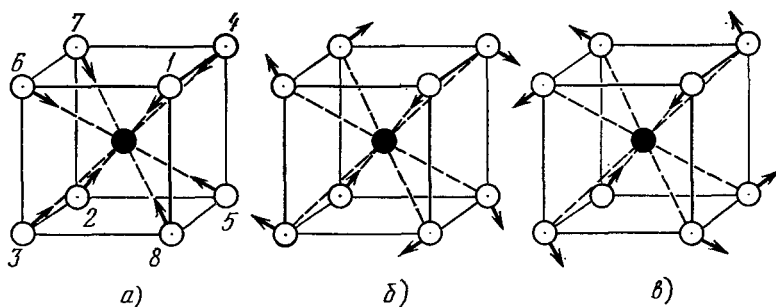


Рис. 9. Смещения атомов кислорода в  $\text{UO}_2$  согласно предсказаниям на основе термодинамической теории Ландау <sup>44</sup>.

а) Для представления  $\tau_4$ ; б, в) для представления  $\tau_{10}$ . Светлые кружки — кислород, темные — уран.

в табл. IV, соответствующих двумерному представлению  $\tau_9$ . Выбор между ними может быть, по-видимому, сделан после пересчета интенсивностей с учетом сопровождающей магнитную структуру подстройки кислородной подрешетки. Эта подстройка, как видно из табл. IV, должна отвечать также трехлучевому каналу, и согласуется с кубической симметрией магнитно-упорядоченного кристалла  $\text{UO}_2$ . В работе же <sup>42</sup> подстройка описывалась однолучевым каналом. Итак, для окончательного решения вопроса о магнитной структуре  $\text{UO}_2$  следовало бы произвести сравнение рассчитанных интенсивностей для двух вариантов магнитных структур, отвечающих представлению  $\tau_9$ , и жестко связанных с ними подстроек кристаллической решетки. Есть все основания ожидать подтверждения вывода, что в  $\text{UO}_2$  реализуется трехлучевая магнитная структура.

Как и в описанных выше случаях ( $\text{CeAl}_2$ ,  $\text{Nd}$ ), в которых также предполагается существование мульти- $\mathbf{k}$ -структур, в  $\text{UO}_2$  этот вывод сделан на основании обнаружения дополнительного свойства кристалла, в данном случае — структурного искажения, сопровождающего магнитное упорядочение. Существенные аргументы в пользу мульти- $\mathbf{k}$ -структуры дает всякий раз симметричный анализ.

## б) Магнитно-структурные сателлиты

Другой аспект дифракции нейтронов в структурно-искаженных кристаллах связан с изучением магнитного упорядочения в кристалле, в котором еще раньше (в смысле температуры) произошел некоторый структурный фазовый переход дисторсионного типа. Ясно, что оба эти перехода, — структурный и магнитный, — могут описываться в терминах одной и той же исходной фазы. Картина нейтронной дифракции в магнитоупорядоченной фазе осложняется некоторыми интерференционными явлениями, происходящими от образования сверхструктуры в кристалле, и требует специального изучения.

Вначале рассмотрим чисто ядерное рассеяние нейтронов на кристалле в котором возникла модуляция структуры, описываемая звездой волнового вектора  $\{\mathbf{q}\}$ , лучи которой будем обозначать через  $\mathbf{q}_M$  ( $M = 1, 2, \dots, l_q$ ). Многочисленные примеры таких структурных переходов, открытых в последние годы, приведены в обзоре <sup>45</sup>. Чаще всего волновые векторы сверхструктуры являются нелифшицевскими. Это означает, что в положениях части атомов исходного кристалла возникает некоторая модуляция, тогда как другая часть атомов не меняет своего положения, и возникающая после такого фазового перехода новая структура может рассматриваться как сверхструктура в основной фазе. Сверхструктура приводит к появлению сателлитов в дифракционной картине, закономерность которой мы сейчас опишем.

Смещение  $\mathbf{u}_{ni}$  атома номера  $i$  в  $n$ -й ячейке, связанное со спонтанной модуляцией, является в общем случае суперпозицией лучевых видов  $\mathbf{u}_{0i}^M$ , задаваемых в нулевой ячейке:

$$\mathbf{u}_{ni} = \sum_{M=1}^{l_q} \mathbf{u}_{0i}^M e^{i\mathbf{q}_M \cdot \mathbf{r}_n} \quad (6.3)$$

(ср. с соотношением (2.7)). В случае кристаллов с центром инверсии (а мы этим и ограничимся) наряду с лучом  $\mathbf{q}$  нелифшицевская звезда содержит и луч  $-\mathbf{q}$ , поэтому выражение (6.3) можно переписать в виде

$$\mathbf{u}_{ni} = \sum_{M=1}^{l_q/2} [\mathbf{v}_i^M \cos(\mathbf{q}_M \cdot \mathbf{r}_n) - \mathbf{w}_i^M \sin(\mathbf{q}_M \cdot \mathbf{r}_n)]. \quad (6.4)$$

Мы разложили лучевой вклад на вещественную и мнимую части:

$$\mathbf{u}_{0i}^M = \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i^M + i\mathbf{w}_i^M). \quad (6.5)$$

Этим выражением воспользуемся для вычисления структурного фактора ядерного рассеяния на модулированной решетке:

$$F^A(\mathbf{x}) = \sum_{ni} b_i e^{-i\mathbf{x} \cdot (\mathbf{r}_n + \mathbf{r}_i + \mathbf{u}_{ni})} \quad (6.6)$$

( $b_i$  — амплитуда ядерного рассеяния на атоме сорта  $i$ ). Известное разложение по бесселевым функциям:

$$e^{iz \sin \varphi} = \sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{ip\varphi} J_p(z) \quad (6.7)$$

позволяет преобразовать структурную амплитуду к виду

$$F^{\mathbf{r}}(\mathbf{x}) = N \sum_{\mathbf{b} \dots \mathbf{p}_M \dots \mathbf{s}_M \dots} \sum_i b_i e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}_i} \times \\ \times \prod_{M=1}^{l_q/2} [(-i)^{s_M} J_{s_M}(\mathbf{x} \mathbf{v}_i^M) J_{p_M}(\mathbf{x} \mathbf{w}_i^M)] \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{b} + \sum_M (p_M + s_M) \mathbf{q}_M}. \quad (6.8)$$

При получении этого выражения мы просуммировали по целым трансляциям с помощью соотношения (3.6). Мы видим, что модуляция решетки проявляется в появлении системы спутников, отстоящих от основных узлов обратной решетки исходного кристалла на векторы, кратные  $\mathbf{q}_M$ . Набор целых чисел  $\{p_M, s_M\}$  определяет спутник, характеризуемый вектором рассеяния

$$\mathbf{x} = \mathbf{b} + \sum_M (p_M + s_M) \mathbf{q}_M. \quad (6.9)$$

Рассмотрим сначала случай, когда модуляция структуры представляет собой простую волну, описываемую одним членом в (6.4), например, с  $\mathbf{v}_i^M = 0$ . Тогда (6.8) приводит к спутникам с

$$\mathbf{x} = \mathbf{b} + \sum_M p_M \mathbf{q}_M, \quad (6.10)$$

интенсивность которых

$$I_{\{\rho_M\}}(\mathbf{x}) \sim \left| \sum_i b_i e^{-i\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}_i} \prod_{M=1}^{l_q/2} J_{p_M}(\mathbf{x} \mathbf{w}_i^M) \right|^2. \quad (6.11)$$

Известно, что функции Бесселя при малых аргументах имеют разложения

$$J_0(z) = 1 - \frac{z^2}{4} + \dots, \quad J_p(z) = \frac{z^p}{2^p p!} + \dots, \quad (6.12)$$

которые позволяют оценить интенсивности спутников. Если все  $p_M = 0$ , получим основной рефлекс  $\mathbf{x} = \mathbf{b}$ ; интенсивность его будет, однако, меньше чем в исходном не модулированном кристалле в силу первого из соотношений (6.12). Если одно из чисел  $p_M$  равно 1, а остальные нулю, возникает спутник первого порядка с  $\mathbf{x} = \mathbf{b} + \mathbf{q}_M$  и с интенсивностью, пропорциональной  $(\mathbf{x} \mathbf{w}_i^M)^2$ . Количество таких спутников равно числу лучей в канале, т. е. определяется числом отличных от нуля значений амплитуд  $\mathbf{w}_i^M$ . В случае однолучевого канала (точнее, канала с  $q$  и  $-q$ ) имеется пара сопряженных спутников с  $\mathbf{x} = \mathbf{b} + \mathbf{q}$  ( $p = \pm 1$ ), имеющих одинаковую интенсивность в силу свойства бесселевых функций:  $J_{-p}(z) = (-1)^p J_p(z)$ .

Если какое-либо  $p_M = 2$ , а остальные  $p_M = 0$ , возникает спутник второго порядка с  $\mathbf{x} = \mathbf{b} + 2\mathbf{q}_M$  с более слабой интенсивностью  $\sim (\mathbf{x} \mathbf{w}_i^M)^4$  и т. д. Особый интерес представляет случай, когда модуляция характеризуется многолучевым каналом и включает, например, лучи  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$  одной звезды. В этом случае должны наблюдаться особые спутники второго порядка с  $\mathbf{x} = \mathbf{b} \pm \mathbf{q}_1 \pm \mathbf{q}_2$ , и их наблюдение принципиально важно, так как помогает установить канал перехода.

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, спутник первого порядка с  $\mathbf{x} = \mathbf{b} + \mathbf{q}$  определяется, согласно (6.8), соотношением

$$I(\mathbf{x}) \sim \left| \sum_i e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}_i} [J_1(\mathbf{x} \mathbf{w}_i^M) - i J_1(\mathbf{x} \mathbf{v}_i^M)] \right|^2, \quad (6.13)$$



Ввиду того, что интенсивность сателлита первого порядка с  $\mathbf{v}_i^M = 0$  и с  $\mathbf{v}_i^M \neq 0$  различна, существует возможность различать модуляцию типа спирали и простой волны.

Предположим теперь, что в модулированном кристалле возникла магнитная структура, характеризующая звездой волнового вектора  $\{\mathbf{k}_L\}$  с  $L = 1, 2, \dots, l_k$ . Если именно магнитные атомы испытали спонтанную модуляцию своих положений со звездой волнового вектора  $\{q\}$ , возникает модуляция фазы в выражении (3.2) для амплитуды магнитного рассеяния. Подставим в (3.2) соотношение (2.7) и учтем, что в модулированном кристалле  $\mathbf{R}_l = \mathbf{t}_n + \mathbf{x}_i + \mathbf{u}_{ni}$ . Описанным выше методом получим тогда следующее выражение для амплитуды магнитного рассеяния <sup>46</sup>:

$$F(\kappa) = N \sum_{\mathbf{b}} \sum_{L \dots} \sum_{p_M \dots} \sum_{s_M \dots} f_{\{p_M, s_M\}}^L(\kappa) \delta_{\kappa, \mathbf{b} + \mathbf{k}_L + \sum_M (p_M + s_M) \mathbf{q}_M}, \quad (6.14)$$

где

$$f_{\{p_M, s_M\}}^L(\kappa) = \sum_i e^{i\kappa \cdot \mathbf{x}_i} F_i(\kappa) [S_{0i}^L - (e S_{0i}^L) e] \prod_{M=1}^{l_q/2} \{(-i)^{s_M} J_{s_M}(\kappa \mathbf{v}_i^M) J_{p_M}(\kappa \mathbf{w}_i^M)\}. \quad (6.15)$$

Полученные формулы показывают, что наряду с магнитным брэгговским пиком  $\kappa = \mathbf{b} + \mathbf{k}_L$  в искаженной решетке имеются сателлиты разного порядка с

$$\kappa = \mathbf{b} + \mathbf{k}_L + \sum_M (p_M + s_M) \mathbf{q}_M. \quad (6.16)$$

Магнитный рефлекс нулевого порядка ( $p_M = 0, s_M = 0$ ) оказывается ослабленным в меру малости отклонения функции  $J_0(z)$  от 1. Интенсивности его сателлитов определяются соответствующими степенями параметров  $\kappa \mathbf{v}_i^M$  и  $\kappa \mathbf{w}_i^M$ . Эти сателлиты имеют интерференционную природу: они обусловлены магнитным рассеянием, но существуют только в структурно-искаженном кристалле, благодаря модуляции фазы в амплитуде магнитного рассеяния.

Правильная интерпретация магнитно-структурных сателлитов необходима при расшифровке магнитной структуры кристалла. Их обнаружение указывало бы также на то, что в спонтанной модуляции кристаллической структуры участвуют магнитные атомы кристалла.

Отметим также возможный случай, когда магнитная структура отвечает некоторой лифшицевской звезде, например, с волновым вектором  $\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}$ , где  $\mathbf{b}$  — один из основных векторов обратной решетки. Если имеется подстройка кристаллической решетки с тем же самым волновым вектором  $\mathbf{q} = \mathbf{k}$ , то сателлиты первого магнитного рефлекса с  $\kappa = \mathbf{b} \pm \mathbf{q}$  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  $\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}$  также и вектором  $\mathbf{k} = 0$ .

Описанные магнитно-структурные сателлиты наблюдались, по-видимому, в  $\text{BaMnF}_4$  <sup>47</sup>. В этом соединении имеются два фазовых перехода — структурный (при  $T_m = 247\text{K}$ ) и магнитный (при  $T_N = 26\text{K}$ ). Ниже  $T_m$  при исследовании на монокристалле обнаружены сателлиты, указывающие

на возникновение некоторой несоизмеримой сверхструктуры с волновыми векторами  $\mathbf{q}$ ,  $2\mathbf{q}$ ,  $3\mathbf{q}$ , где  $\mathbf{q} = (\mu, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$ . Ниже  $T_N$  обнаружены магнитные брэгговские пики, отвечающие волновому вектору  $\mathbf{k}_0 = (0, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$  и ряд других, положение которых определяется волновыми векторами  $\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}$ , что и указывает на их магнитно-структурную природу.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теперь мы можем вернуться к обсуждению двух вопросов, поставленных во Введении настоящего обзора: каким образом можно классифицировать все разнообразные магнитные структуры кристаллов и насколько надежно они расшифровываются в нейтронографических исследованиях.

Из изложенного материала, а также симметричного анализа многочисленных примеров магнитных структур, выполненного в работах <sup>1,5-10</sup>, следует вывод, что они могут классифицироваться по неприводимым представлениям пространственной группы. Магнитная структура будет полностью описана, если указаны: ее волновые векторы, принадлежащие к одной звезде  $\{\mathbf{k}\}$ , номер неприводимого представления  $\nu$  и коэффициенты смешивания базисных функций  $\{c_\lambda^{L\nu}\}$ . Тогда по соотношениям (2.7) и (2.12) она может быть полностью восстановлена, если будут вычислены атомные компоненты  $S \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{L\nu} \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right)$  базисных функций этого представления.

Такая информация о магнитной структуре (указание неприводимого представления) физически много содержательнее, чем, например, указание группы магнитной симметрии (шубниковской или цветной) и позиций магнитных моментов, занимаемых магнитными атомами в этой группе. Знание неприводимого представления для магнитной структуры может быть использовано для изучения магнитного фазового перехода в кристалле, так как позволяет известными методами находить инвариантные разложения свободной энергии по степеням параметров порядка. Успех такого подхода был недавно продемонстрирован в работах <sup>48-52</sup> при изучении магнитных фазовых переходов с помощью методов ренорм-групп и  $\epsilon$ -разложения.

Магнитные структуры, как правило (но не всегда!) действительно описываются одним неприводимым представлением пространственной группы кристалла. (Причины появления структур одновременно по нескольким неприводимым представлениям были обсуждены в гл. 5.) Это обстоятельство дает эффективный метод применения симметричного анализа при расшифровке нейтронограмм; он был довольно подробно описан в гл. 3. Надежность этого метода позволяет извлекать более тонкую информацию о магнитной структуре из данных нейтронографического эксперимента. В то же время на основе подхода, изложенного в данном обзоре, можно критически оценить степень однозначности расшифровки конкретных структур из нейтронограмм. Следует указать на один общий вывод такой оценки: не исключено, что при расшифровке магнитных структур с волновыми векторами, принадлежащими многолучевым звездам, некоторые экспериментаторы прошли мимо мульти- $\mathbf{k}$ -структур, априори предполагая, что исследуемая магнитная структура характеризуется только одним волновым вектором.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Oles A., Kajzar F., Kusab M., Sikora W. *Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction*.— Warszawa; Krakov, 1976.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Статистическая физика*. Ч. 1.— М.: Наука, 1976.
3. Дзялошинский И. Е.— *ЖЭТФ*, 1957, т. 32, с. 1547.
4. Дзялошинский И. Е.— *ЖЭТФ*, 1964, т. 46, с. 1420.
5. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Сыромятников В. Н., Петров С. Б.— *ФММ*, 1979, т. 47, с. 231, 455, 679.
6. Izumov Yu. A., Naish V. E.— *J. Magnetism and Magnet. Mater.*, 1979, v. 12, p. 239.
7. Izumov Yu. A., Naish V. E., Syromyatnikov V. N.— *Ibid.*, p. 249.
8. Izumov Yu. A., Naish V. E., Petrov S. B.— *Ibid.*, 1979, v. 13, p. 267.
9. Izumov Yu. A., Naish V. E., Petrov S. B.— *Ibid.*, p. 275.
10. Изюмов Ю. А.— *ФТТ*, 1979, т. 21, с. 1431.
11. Копчик В. А. *Шубниковские группы*.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1966.
12. Дзялошинский И. Е., Манько В. И.— *ЖЭТФ*, 1964, т. 46, с. 1352.
13. Найш В. Е.— *ФММ*, 1962, т. 14, с. 315.
14. Найш В. Е.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1963, т. 27, с. 1496.
15. Копчик В. А., Коцев И. Н.— *Препринты ОИЯИ* Р4-8066, Р4-8067, Р4-8066.— Дубна, 1974.
16. Найш В. Е., Сыромятников В. Н.— *Кристаллография*, 1976, т. 21, с. 1085.
17. Ковалев О. В. *Неприводимые представления пространственных групп*.— Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
18. Лифшиц Е. М.— *ЖЭТФ*, 1941, т. 11, с. 255.
19. Изюмов Ю. А., Озеров Р. П. *Магнитная нейтронография*.— М.: Наука, 1966.
20. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Сыромятников В. Н.— *Кристаллография*, 1979, т. 24, с. 1115.
21. Izumov Yu. A.— *J. Magnetism and Magnet. Mater.*, 1980.
22. Любарский Г. Я. *Теория групп и ее применение в физике*.— М.: Гостехиздат, 1957.
23. Bertaut E. F.— *Acta Cryst. Ser. A*, 1968, v. 24, p. 217.
24. Bertaut E. F.— *J. de Phys., Suppl.*, 1971, t. 32, p. C1-462.
25. *Neutron Diffraction Commission, International Union of Crystallography: A Compilation of Magnetic Structures*/Ed. D. E. Cox.
26. Brinkman W. F., Elliott R. J.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1966, v. 294, p. 343.
27. Андреев А. Ф., Марченко В. И.— *ЖЭТФ*, 1976, т. 70, с. 1522.
28. Найш В. Е., Сыромятников В. Н.— *ФММ*, 1979, т. 48, с. 1138.
29. Bertaut E. F.— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1961, v. 21, p. 256.
30. Bertaut E. F.— In: *Magnetism*/Ed. G. T. Rado, H. Suhl. III.— 1963.— P. 149.
31. Плахтий В. П., Голосовский И. В.— *ФТТ*, 1972, т. 14, с. 2760.
32. Smart J. S. *Effective Field Theories of Magnetism*.— Philadelphia; London W. S. Saunders, 1966.
33. Сыромятников В. Н.— *Тр. ИФМ УНЦ АН СССР*, 1980.
34. Minkiewicz V. J., Shirane G., Frazer B. C., Wheeler R. C., Dorain P. V.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1968, v. 29, p. 881.
35. Barbara B., Boucherle J. X., Deaclaux J. P.— *Sol. State Comm.*, 1977, v. 24, p. 481.
36. Gurewitz E., Shapiro S. M., Kupferberg L. C., Parks R. D.— *Preprint BNL-25308*.— Brookhaven, Nat. Lab., 1978.
37. Moon R. M., Cable J. W., Koehler W. C.— *J. Appl. Phys.*, 1964, v. 35, p. 1041.
38. Bak P., Lebech B.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 40, p. 800.
39. Wilson K., Kogut J.— *Phys. Rept.*, 1974, v. 12C, p. 75.
40. Henshaw D. G., Brookhouse B. N.— *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1957, v. 2, p. 9.
41. Frazer B. C., Shirane G., Cox D. E., Olsen C. E.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1965, v. 140, p. 1448.
42. Faber J., Lander G. H.— *Ibid. Ser. A*, 1976, v. 14, p. 1151.
43. White G. K., Sheard F. W.— *J. Low. Temp. Phys.*, 1974, v. 14, p. 445.
44. Dzyaloshinsky I. E.— *Comm. Phys.*, 1977, v. 2, p. 69.
45. Axe J. D. In: *Proc. of the Conference on Neutron Scattering*.— Catlinburg, Tennessee, USA, 1976 — V., p. 352.

46. Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н., Дубинин С. Ф.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 122.
47. Сох D. E., Sharipo S. M., Cowley R. A., Eibschutz M., Guggenheim H. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 5754.
48. Бразовский С. А., Дзялошинский И. Е., Кухаренко Б. Г.— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 2257.
49. Дзялошинский И. Е.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1930.
50. Mukamel D., Krinsky S.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 5065.
51. Mukamel D., Krinsky S.— Ibid., p. 5078.
52. Bak P., Mukamel D.— Ibid., p. 5086.