ГЛАВА V

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ

§ 37. Магнитная симметрия кристаллов

Между электрическими и магнитными свойствами кристаллов существует глубокое отличие, связанное с разницей в поведении зарядов и токов по отношению к изменению знака времени.

Как известно, ввиду инвариантности уравнений движения по отношению к изменению знака времени, формальная замена t на $-t$, примененная к какому-либо термодинамически равновесному состоянию тела, должна приводить к состоянию, которое тоже является одним из возможных равновесных состояний. В связи с этим возникают две возможности: состояния, переходящие друг в друга при замене t на $-t$, либо совпадают, либо не совпадают.

Будем обозначать в этом параграфе посредством $\rho(x, y, z)$ и $\mathbf{j}(x, y, z)$ истинную (микроскопическую) плотность зарядов и плотность токов в каждой точке кристалла, усредненную только по времени (но не по «физически бесконечно малым» объемам, как это делается в макроскопической теории). Это — те функции, которые определяют собой соответственно электрическую и магнитную структуру кристалла.

Замена t на $-t$ меняет знак $\mathbf{j}$. Если в результате этого преобразования состояние тела не меняется, то это значит, что $\mathbf{j}=-\mathbf{j}$, т. е. $\mathbf{j}=0$. Таким образом, имеется причина, в силу которой могут существовать тела со строго равной нулю функцией $\mathbf{j}(x, y, z)$. Вместе с плотностью тока в таких телах строго обращаются в нуль средние (по времени) значения магнитного поля и магнитных моментов в каждой точке тела (разумеется, речь идет везде о состояниях тела в отсутствие внешнего магнитного поля). О таких телах можно сказать, что они не обладают никакой *магнитной структурой*. Фактически к этой категории относится огромное большинство тел.

Плотность же зарядов ρ при преобразовании $t \to -t$ вообще не меняется. Поэтому нет никаких причин, в силу которых эта функция могла бы тождественно обратиться в нуль. Другими словами, не существует кристаллов, которые не обладали бы «электрической структурой». В этом заключается упомянутое выше существенное отличие между электрическими и магнитными свойствами кристаллов.

Обратимся к кристаллам, у которых замена t на $-t$ меняет состояние и потому $\mathbf{j} \neq 0$. О таких телах мы будем говорить, как о телах с магнитной структурой.

Прежде всего отметим, что хотя $\mathbf{j}$ и не равно нулю, но никакого полного тока (в равновесном состоянии тела) не может быть, т. е. интеграл $\int \mathbf{j}\, dV$, взятый по объему элементарной ячейки, должен всегда обращаться в нуль[1]). В противном случае этот ток создавал бы макроскопическое магнитное поле и кристалл обладал бы магнитной энергией (на единицу объема), быстро возрастающей с увеличением размеров тела. Ввиду энергетической невыгодности такого состояния оно, очевидным образом, не может соответствовать термодинамическому равновесию.

В то же время токи $\mathbf{j}$ могут создавать отличный от нуля макроскопический магнитный момент, т. е. интеграл $\int [\mathbf{rj}]\, dV$ (снова взятый по объему элементарной ячейки) может быть отличен от нуля. Соответственно этому, среди тел, в которых $\mathbf{j} \neq 0$, можно различать два типа: тела с отличным от нуля макроскопическим магнитным моментом и тела, в которых такой момент отсутствует. Первые называются *ферромагнитными*, а вторые — *антиферромагнитными*.

Возникает вопрос о возможных типах (группах) симметрии распределения токов $\mathbf{j}(x, y, z)$. Эта симметрия складывается, прежде всего, из обычных элементов — поворотов, отражений и трансляций, соответственно чему среди возможных групп симметрии $\mathbf{j}$ во всяком случае имеется 230 обычных кристаллографических пространственных групп. Этим, однако, далеко не исчерпывается список искомых групп. Как уже было указано, замена t на $-t$ меняет знак вектора $\mathbf{j}$. В связи с этим возникает новый возможный элемент симметрии — симметрии по отношению к преобразованию, заключающемуся в изменении направления всех токов на обратное; обозначим условно это преобразование посредством R. Если распределение токов обладает элементом симметрии R самим по себе, то это значит, что $\mathbf{j} = -\mathbf{j}$, т. е. $\mathbf{j} = 0$, и тело вообще не обладает магнитной структурой. Отличная от нуля функция $\mathbf{j}(x, y, z)$ может, однако, обладать симметрией по отношению к различным комбинациям преобразования R с другими элементами симметрии — поворотами, отражениями и трансляциями. Таким образом, задача об определении возможных типов симметрии распределения токов (*магнитных пространственных групп*) заключается в построении всех возможных групп, составленных как из преобразований, имеющихся в обычных пространственных группах, так и из преобразований,

[1]) Подчеркнем, что речь идет об истинной элементарной ячейке, учитывающей магнитную структуру кристалла. Эта «магнитная ячейка» может отличаться от чисто кристаллографической, учитывающей лишь симметрию распределения зарядов в решетке (ср. ниже § 32).

получающихся комбинированием преобразований обычного типа с преобразованием R.

Если симметрия распределения токов задана, то тем самым будет определена и кристаллографическая симметрия расположения частиц в данном кристалле, совпадающая с симметрией функции $\rho(x, y, z)$. Она будет определяться той пространственной группой, которая получится из группы симметрии $\mathbf{j}$, если формально считать преобразование R тождественным (каковым оно и является в применении к функции ρ).

Знание полной группы симметрии функции $\mathbf{j}(x, y, z)$, однако, не нужно, если мы интересуемся лишь макроскопическими свойствами тела. Эти свойства зависят только от направления в кристалле, а трансляционная симметрия кристаллической решетки не имеет к ним отношения. С чисто структурной кристаллографической точки зрения «симметрия направлений» в кристалле дается, как известно, 32 кристаллическими классами. Это есть группы симметрии, составленные из одних только чистых поворотов и отражений; они получаются из пространственных групп, если в последних считать все трансляции тождественным преобразованием, а винтовые оси и плоскости скольжения рассматривать как простые оси и плоскости симметрии. С точки зрения же магнитных свойств макроскопическая симметрия должна классифицироваться по группам, составленным из поворотов, отражений и их комбинаций с элементом R. Эти группы можно назвать *магнитными кристаллическими классами*. Они находятся в таком же отношении к магнитным пространственным группам, как обычные кристаллические классы к обычным пространственным группам.

К их числу относятся, прежде всего, 32 обычных класса, дополненных элементом R, и те же 32 класса без элемента R. Первые являются, в частности, группами макроскопической симметрии всех тел, не обладающих магнитной структурой. Но этими же классами симметрии могут обладать и тела с магнитной структурой. Для этого надо, чтобы в магнитную пространственную группу симметрии этого тела сам элемент R входил не как таковой, а только в комбинации с трансляциями.

Кроме того, имеется 58 классов, в которые элемент R входит только в комбинации с поворотами или отражениями. Каждый из них, если заменить в нем операцию R тождественным преобразованием, превращается в один из обычных кристаллических классов.

Следует отметить, что возникновение магнитной структуры (ферро- или антиферромагнитной) всегда связано со сравнительно слабыми взаимодействиями[1]). Поэтому кристаллографическая

---

[1]) Обычно обменное взаимодействие между магнитными моментами атомов приводит к насыщению валентных связей и образованию немагнитных струк-

структура магнитного тела представляет собой небольшое искажение по сравнению со структурой немагнитной фазы, из которой магнитная фаза обычно возникает при понижении температуры. В этом отношении ферромагнетик, в частности, отличается от обычных пироэлектрических тел, но аналогичен сегнетоэлектрикам.

Заданием магнитного кристаллического класса определяется характер всех макроскопических магнитных свойств тела. Наиболее важным из них является наличие или отсутствие макроскопического магнитного момента, т. е. спонтанной (без внешнего поля) намагниченности. Магнитный момент **M** есть векторная величина, которая при поворотах и отражениях ведет себя как аксиальный вектор (векторное произведение двух полярных векторов), а при применении операции R меняет знак. Кристалл будет обладать спонтанной намагниченностью, если в нем есть хотя бы одно такое направление, что лежащий в нем вектор **M** с указанными свойствами остается инвариантным при всех преобразованиях данного магнитного кристаллического класса.

Снова подчеркнем отличие от электрических (на этот раз — макроскопических) свойств. Характер последних полностью определяется обычным кристаллографическим классом. В частности, для того чтобы тело было пироэлектрическим, достаточно, чтобы его кристаллический класс допускал существование полярного вектора **P** (электрический момент). В то же время было бы совершенно неправильным делать заключения о существовании или отсутствии макроскопического магнитного момента на основании поведения аксиального вектора **M** по отношению к преобразованиям чисто структурного кристаллического класса данного тела, отвечающего симметрии функции $\rho(x, y, z)$ (мы вернемся еще к этому вопросу в следующем параграфе, после фактического построения магнитных классов).

Вместо симметрии функции $\mathbf{j}(x, y, z)$ можно говорить о симметрии распределения микроскопической плотности магнитного момента $\mathbf{M}(x, y, z)=[\mathbf{rj}(x, y, z)]$. В свою очередь, последнюю обычно можно рассматривать как симметрию расположения и ориентаций средних (по времени) значений магнитных моментов атомов (ионов) μ в кристаллической решетке. В теле без магнитной симметрии эти средние значения равны нулю. В ферромагнетике сумма атомных моментов в каждой элементарной ячейке отлична от нуля, а в антиферромагнетике — равна нулю.

О совокупности атомов в кристаллической решетке, обладающих одинаковыми значениями μ, говорят как о *магнитной подрешетке*. Очевидно, что антиферромагнетик содержит по крайней мере две подрешетки со взаимно антипараллельными и рав-

тур. К возникновению магнитной структуры приводит только относительно слабое обменное взаимодействие глубоко расположенных d- и f-электронов атомов элементов переходных групп системы Менделеева.

ными по величине значениями μ. Если направления моментов μ всех подрешеток параллельны или антипараллельны, антиферромагнетик называют *коллинеарным*; в противном случае говорят о *неколлинеарном* антиферромагнетике.

Ферромагнетик тоже может содержать несколько подрешеток. В узком смысле под ферромагнетиками понимают тела, у которых все средние атомные магнитные моменты параллельны. Если же кристалл содержит две или более подрешеток с несовпадающими по направлению (или величине) атомными моментами, его называют *ферримагнетиком*; в отличие от антиферромагнетиков, векторная сумма $\mathbf{M}$ магнитных моментов подрешеток в этих телах отлична от нуля. Ферромагнетик может быть как коллинеарным (если магнитные моменты всех подрешеток в нем параллельны или антипараллельны), так и неколлинеарным.

§ 38. Магнитные классы и пространственные группы

Покажем, каким образом фактически строятся магнитные группы симметрии; начнем с магнитных классов.

Как уже указывалось в предыдущем параграфе, магнитные классы можно разделить на три типа. К типу I относятся 32 обычных кристаллических класса, не содержащих элемента R вовсе. К типу II относятся те же 32 класса, дополненных элементом R. Каждый такой класс содержит все элементы обычного класса (точечной группы $\boldsymbol{G}$), а также все эти же элементы, умноженные на R; обозначив магнитный класс символом $\boldsymbol{M}$, можно написать

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{G} + R\boldsymbol{G} \tag{38,1}$$

(преобразование R, разумеется, коммутативно со всеми пространственными поворотами и отражениями; поэтому $RG = GR$, где G — любой элемент группы $\boldsymbol{G}$).

Эти два типа классов являются, в известном смысле, тривиальными. К нетривиальному типу III относятся 58 магнитных классов, в которые элемент R входит только в комбинациях с поворотами или отражениями. Каждый из них, если заменить в нем операцию R тождественным преобразованием, переходит в один из обычных кристаллических классов $\boldsymbol{G}$. Построение всех магнитных классов этого типа осуществляется на основании следующих соображений.

Обозначим символом $\boldsymbol{H}$ совокупность элементов группы $\boldsymbol{G}$, которые остаются (при построении магнитного класса $\boldsymbol{M}$) не умноженными на R. По самому определению такой совокупности, она содержит единичный элемент E (в противном случае $\boldsymbol{M}$ содержала бы элемент R сам по себе, т. е. относилась бы к типу II), а произведения любой пары ее элементов дают элементы той же совокупности. Другими словами, $\boldsymbol{H}$ есть подгруппа группы $\boldsymbol{G}$.