

MÁGNESES SZERKEZETEK ÉS FÁZISÁTALAKULÁSOK VIZSGÁLATA A MÁSODRENDŰ FÁZISÁTALAKULÁSOK LANDAU ELMÉLETE ALAPJÁN*

SÓLYOM JENŐ

MTA Központi Fizikai Kutató Intézet
Szilárdtestfizikai Főosztály, Budapest

Tartalom

<i>Bevezetés</i>	523
I. Kristálytani alapfogalmak	526
1. Tércsoportok és ábrázolásaik	526
a) Pontcsoportok	526
b) Bravais-rács, kristályrendszerek	527
c) Kristályosztályok és tércsoportok	527
d) Tércsoportok irreducibilis ábrázolásai	528
II. A másodrendű fázisátalakulások Landau-elmélete	530
1. Az első- és másodrendű fázisátalakulások jellemzése	530
2. A másodrendű fázisátalakulások Landau-féle termodinamikai elmélete	531
3. A szimmetria változása másodrendű fázisátalakulásnál	533
III. A Landau-elmélet alkalmazása mágneses szerkezetek meghatározására	538
1. Mangán alapú ötvözetek mágneses szerkezete	538
a) A γ mangán antiferromágneses szerkezete	539
b) Mn_3Pt és Mn_3Rh mágneses szerkezete	545
c) $MnPt$ és $MnPd$ mágneses szerkezete	550
2. $FeGe_2$ mágneses szerkezete	552
IV. Több lépésű mágneses fázisátalakulások	553
1. A több lépésű fázisátalakulások elmélete	553
2. A $MnSO_4$ lehetséges mágneses fázisátalakulásai	554
V. Kvázi-fázisátalakulás	557
1. A kvázi-fázisátalakulás fogalma	557
2. A vivianit szerkezete és fázisátalakulása	559
<i>Összefoglalás, következtetések</i>	560
<i>Köszönetnyilvánítás</i>	561
<i>Irodalom</i>	561
<i>Függelék</i>	563
1. Bravais-rács típusok	563
2. A Kovaljev-feltétel bizonyítása	563
3. $\chi^{(k,m)}(h')$ meghatározása	564
4. A szimmetriaműveletek jelölése	565

Bevezetés

A szilárd anyagok mágnességének vizsgálatában az utóbbi időben igen lényeges helyet kapott a mágneses szerkezetek és mágneses fázisátalakulások tanulmányozása. A klasszikus mágneses anyagok, a vas, kobalt, nikkell és ezek ötvözetei ferromágnesesek, vagyis olyan anyagok, melyekben az egyes atomok mágneses momentumai paralel beállásban egymás hatását erősítik. 1932-ben Néel [1] néhány átmeneti fém (króm és mangán) és ötvözetek szuszceptibilitásának hőmérséklet-függését annak

* Érkezett 1970. febr. 26. Kandidátusi disszertáció

a feltevésnek a segítségével magyarázta meg, hogy a kristályban két alrác van, melyeken belül az atomok momentumai paralelen egy irányban állnak, a két alrácson viszont egymáshoz képest antiparalelen, és így kikompenzálják egymást. Néeltől függetlenül Landau [2] szimmetriamegfontolásokkal jutott ilyen szerkezet feltételezésére. Ez a szerkezet kapta az antiferromágneses elnevezést. Az utóbbi két évtizedben intenzíven megindult kutatás, elsősorban a neutrondiffrakciós mérések, az egyszerű két-alrácson antiferromágneses szerkezeténél bonyolultabb szerkezetek felfedezésére vezetett. A ritka földfémek esetén például nem kollineáris csavarszerkezetet, egyes spinelekben pedig háromszögszerkezetet is észleltek.

A különböző típusú mágneses szerkezetek megjelenése a mágneses momentumok között fellépő közvetlen vagy közvetett kölcsönhatások következménye. A leglényegesebb ezek közt a direkt kicserélődés, a Kramers-féle szuperkicserélődés, ill. a vezetési elektronok által közvetített kicserélődési kölcsönhatás. A kicserélődési kölcsönhatás csak a momentumok egymáshoz képesti viszonyát szabja meg, azt, hogy azok paralelen vagy antiparalelen álljanak, esetleg bonyolultabb nem kollineáris szerkezetet, pl. háromszögszerkezetet alkossanak. A mágneses momentumoknak a kristálytani tengelyekhez képesti elhelyezkedését a kicserélődési kölcsönhatásnál gyengébb anizotrópia erőik, a spin-pálya kölcsönhatás határozza meg. A hőmérséklet változásával a különböző kölcsönhatások egymáshoz képesti erőssége változik, és ennek következtében az addig stabilis szerkezet instabilissá válhat és más mágneses momentum eloszlás jöhet létre. Magas hőmérsékleten a termikus energia már legyőzheti a spineket beállító kicserélődési kölcsönhatást, a spineket szabaddá válnak, és minden atomon időbeli átlagban a momentum zérus. Ezt a fázist nevezzük paramágneses fázisnak.

A különböző mágneses fázisok közötti átalakulásokat vizsgálva, ide értve természetesen a nem mágneses (paramágneses) — mágneses átalakulást is, a következő kérdéseket vehetjük fel:

1. milyen mágneses szerkezetek valósulhatnak meg és milyen mágneses fázisátalakulások játszódhatnak le egy kristályban,

2. melyek azok a kölcsönhatások, amelyek a mágneses szerkezetet elsősorban meghatározzák, és a hőmérséklet változásával hogyan változik a kölcsönhatások erőssége,

3. hogyan jelentkezik a fázisátalakulás a termodinamikai mennyiségekben (a fajhő, szuszceptibilitás anomáliája, a mágneszettség, rácsállandó változása).

Mindhárom kérdéskör megválaszolására folynak elméleti és kísérleti kutatások. Jelen dolgozatban az első kérdéssel kívánunk foglalkozni, vagyis azt fogjuk elméletileg vizsgálni, hogy milyen mágneses szerkezet alakulhat ki egy kristályban, ill. egy kísérletileg megfigyelt mágneses szerkezetnél azt nézzük, hogy milyen esetleges közbenső fázisokon keresztül jöhetett létre.

Egy adott kristályszerkezetnél a lehetséges mágneses szerkezetek meghatározására három út kínálkozik. Az egyik eljárás Luttinger és Tisza [3] nevéhez fűződik, később Lyons és Kaplan [4] általánosították a módszert. Az alap gondolat az volt, hogy feltételezve egy $J(f-g)$ kicserélődési kölcsönhatást az f és g rácspontban ülő spinek között, meghatározták, hogy milyen spin-konfiguráció esetén lesz a Heisenberg-modell Hamilton-operátorából molekuláris tér közelítésben kapható

$$E = - \sum_{f,g} J(f-g) \vec{S}_f \vec{S}_g \quad (1)$$

mágneses energia minimális. Hasonló eredményeket ad az az eljárás, melyben egy adott konfigurációhoz molekuláris tér közelítésben meghatározzák a Néel-pontot és feltételezik, hogy az a szerkezet lesz a Néel-pont alatti teljes hőmérséklettartományban stabilis, melyhez a legmagasabb Néel-pont tartozik. Mindkét módszerrel tulajdonképpen az alapállapotú spinkonfigurációt lehet meghatározni a kicserélődési kölcsönhatások relatív erősségének függvényében. A spinhullám-elmélet első korrekciójának figyelembevétele [5] egy kis módosítást okoz az így kapott fázisdiagramban. Ez a két módszer bizonyos felvilágosítást ad a második problémakörre is, hiszen egy szerkezet megfigyelése esetén visszakövetkeztethetünk a kicserélődési kölcsönhatások relatív erősségére, sőt még elvben az anizotrópia tagokat is figyelembe lehet venni (1)-ben.

Egészen más oldalról közelíti meg a problémát a másodrendű fázisátalakulások Landau-féle elmélete [6]. Ez az elmélet a paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással kialakuló mágneses fázis szerkezetének meghatározására alkalmas. A módszer legnagyobb sikerét a gyenge ferromágnesség értelmezésével érte el [7]. Ha a mágneses anyagban több fázisátalakulás játszódik le, akkor itt egy magas hőmérsékleti fázis szerkezetét kapjuk, szemben az előbbi módszerekkel, melyekben az alapállapotú momentum-eloszlást lehetett meghatározni. Látni fogjuk, hogy a Landau-elmélet a többi fázisátalakulás vizsgálatára is alkalmas, ha az átalakulások mind másodrendűek. Az előbb említett módszerekkel szemben megvan az az előnye is ennek az elméletnek, hogy nincs egy konkrét Hamilton-operátorhoz és a momentumok szorzatában négyzetes energiakifejezéshez kötve. Ez az elmélet a harmadik kérdéskörre is ad választ, meghatározható ugyanis a mágnesezettség, szuszceptibilitás, fajhő hőmérsékletfüggése az átalakulási pont közelében. Itt is az effektív tér módszerek egy változatával állunk szemben és ezért a nyert eredmények csak közelítő érvényűek. A fázisátalakulási pont közvetlen közelében a termodinamikai viselkedést illetően a kísérletek eltérést mutatnak az elmélet eredményeitől, a lehetséges szerkezetekre vonatkozóan viszont nincs olyan pontos mérés, mely eltérést jelezn.

A dolgozatban a Landau-elméletnek a másodrendű fázisátalakulások során kialakuló mágneses szerkezetek szimmetriájára vonatkozó állításaival foglalkozunk.

Az I. fejezetben a későbbiek során felhasználásra kerülő kristálytani fogalmakat ismertetjük, különös tekintettel a kristályok osztályozásánál előforduló tércsoportokra és azok irreducibilis ábrázolására.

A II. fejezet a másodrendű fázisátalakulások Landau-féle elméletét ismerteti. A másodrendű átalakulások definiálása után meghatározzuk a termodinamikai mennyiségek hőmérsékletfüggését az átalakulási pont közelében, majd leírjuk, hogyan lehet meghatározni egy adott kristályszerkezetnél a paramágneses fázisból kialakuló mágneses szerkezeteket.

A III. fejezet az elmélet néhány alkalmazását mutatja be. Meghatározzuk néhány mangán alapú ötvözet lehetséges mágneses szerkezetét, melyek közül azután már a neutrontdiffrakciós mérések eredménye alapján lehet kiválasztani a természetben megvalósuló szerkezetet. Megvizsgáljuk az FeGe_2 szerkezetét is.

A IV. fejezetben a több egymás utáni másodrendű fázisátalakulással kialakuló szerkezetek vizsgálatára általánosítjuk a korábbi eredményeket. Alkalmazásképpen MnSO_4 bonyolult mágneses szerkezetét vizsgáljuk.

Az V. fejezetben egy további általánosításképpen bevezetjük a kvázi fázisátalakulás fogalmát. Itt is egy konkrét példán, a vivianit szerkezetén mutatjuk be, mit is értünk ezen.

Végül összefoglaljuk az elmélet alkalmazásával és általánosításával kapott eredményeket, valamint a kísérletekkel való összehasonlítás eredményét, és rámutatunk a további kísérletekre, melyek az elméleti eredmények igazolását szolgálhatnák.

I. Kristálytani alapfogalmak

A csoportelmélet alapjait ismertnek tételezve fel [8], az alábbiakban röviden ismertetjük a tércsoportokat; valamint azok irreducibilis ábrázolásainak előállítási módját.

1. Tércsoportok és ábrázolásaik

a) Pontcsoportok

Pontcsoportnak nevezzük a teljes ortogonális csoport azon diszkrét alcsoportjait, melyek $\frac{2\pi}{n}$ szögű forgásból és inverzióból vagy ezek kombinációjából állnak. A forgástengelyek és az inverziós centrum úgy van elhelyezve, hogy egy pont mindig változatlanul marad. A pontcsoportokat aszerint különböztetjük meg, hogy hány és milyen forgástengely szerepel bennük. Az elsőfajú pontcsoportokban csak forgatásos elemek vannak, a másodfajúakban inverzió vagy tükrözés is. Az alábbiakban felsoroljuk a pontcsoportokat, mert az itt bevezetendő jelölések a tércsoportok leírásánál is előfordulnak.

ELSŐFAJÚ PONTCSOPORTOK:

1. C_n (egy tengelyű csoport): egy tengely körüli $\frac{2\pi}{n}$ -szögű forgásokat tartalmaz,
2. D_n (diéderes csoport): egy n -edrendű forgástengelyt és n erre merőlegesen elhelyezett kétforgású forgástengelyt tartalmaz,
3. T (tetraéderes csoport): egy szabályos tetraédert önmagába vivő négy harmadrendű és három másodrendű tengelyt tartalmaz,
4. O (oktaéderes csoport): egy kockát önmagába vivő forgásokat tartalmazza,
5. Y (ikosaéderes csoport): a szabályos ötszögű dodekaédert önmagába vivő forgásokat tartalmazza.

MÁSODFAJÚ PONTCSOPORTOK:

1. S_{2n} : egy tengely körüli $\frac{\pi}{n}$ -szögű forgás után a tengelyre merőleges síkra tükrözünk,
2. C_{nh} : az n értékű forgástengelyen kívül egy arra merőleges tükörsíkot is tartalmaz,
3. C_{nv} : az n -edrendű forgástengelyen kívül n számú, a tengelyen átmenő tükörsíkot tartalmaz, a szabályos n oldalú gúla szimmetriaelemeit tartalmazza,
4. D_{nh} : D_n szimmetriaelemein kívül egy az n -edrendű tengelyre merőleges tükörsíkot tartalmaz, vagyis a szabályos n -oldalú hasáb szimmetriaelemeit,

5. D_{nd} : D_n szimmetriaelemein kívül a kétértékű forgástengelyek szögfelezőjében elhelyezett, az n -edrendű forgástengelyen átmenő tükörsíkokat tartalmazza,
6. T_d : a szabályos tetraéder összes szimmetriaelemét tartalmazza,
7. T_h : T szimmetriaelemein kívül az inverziót tartalmazza,
8. O_h : a kocka összes szimmetriaelemét tartalmazza,
9. Y_h : a szabályos ötszögű dodekaéder összes szimmetriaelemét tartalmazza.

b) Bravais-rács, kristályrendszerek

A későbbiekben ideális kristályos anyagban lejátszódó jelenségeket fogunk vizsgálni. A kristályokat az jellemzi, hogy található három olyan, nem egy síkban fekvő \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 és \mathbf{a}_3 vektor (ezeket úgy választjuk, hogy az általuk kifeszített paralelepipedon térfogata minimális legyen), hogy tetszőleges egész számból álló m_1 , m_2 , m_3 számhármast véve és a kristályt a $\mathbf{t} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$ vektorral eltolva, annak minden pontja önmagával ekvivalens pontba menjen át. A \mathbf{t} vektorok végpontjai által kifeszített rácsot nevezzük Bravais-rácsnak. A Bravais-rácsot önmagába vivő forgások és tükrözések alkotják a Bravais-rács homogén szimmetriacsoportját.

Az \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 vektorokkal kifeszített elemi cella általában nem rendelkezik a Bravais-rács szimmetriájával. Mindig lehet olyan, az elemi cellánál esetleg nagyobb cellát választani, mely már rendelkezik ezzel a szimmetriával. Ezt nevezzük Bravais-cellának.

A Bravais-rács szimmetriacsoportja a pontcsoportok valamelyikével egyezik meg. A pontcsoportok véges alakzatok szimmetriáját írják le, a Bravais-rács rács-pontjai pedig az egész teret betöltik, ezért nem felel meg minden pontcsoportnak egy Bravais-rács. Csak 2, 3, 4 és 6 értékű forgástengelyek szerepelhetnek. A \mathbf{t} vektorral együtt a $-\mathbf{t}$ vektor is ad egy rácspontot, ezért a Bravais-rács szimmetriacsoportjában az inverzióknak szerepelnie kell. Könnyen belátható, hogy egy Bravais-rács szimmetriacsoportjának a C_n alcsoporttal együtt a C_{nv} alcsoportot is tartalmaznia kell $n > 2$ esetén. A pontcsoportok közül csak 7 tesz eleget ezeknek a kikötéseknek:

$$S_2, C_{2h}, D_{2h}, D_{3d}, D_{4h}, D_{6h}, O_h \quad (\text{I. 1.1})$$

Ezeket nevezzük kristályrendszereknek vagy szingóniáknak.

Az azonos szingóniához tartozó Bravais-rácsok között is tehetünk megkülönböztetést. Két Bravais-rácsot azonos típusúnak nevezzük, ha a rácsponthelyek folytonos deformálásával egymásba átvihetők oly módon, hogy közben a szimmetriacsoport ne változzék. Így 14 típust lehet megkülönböztetni, ezeket szokás Bravais-rácsként emlegetni. Egy szingónián belül a típusok abban különböznek, hogy az \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 alapvektorok más és más ortogonalitási feltételnek tesznek eleget. A függékben adjuk meg a 14 Bravais-rács típust.

c) Kristályosztályok és tércsoportok

A Bravais-rács szimmetriájának vizsgálatakor elfeledkeztünk az elemi cellában az atomok elhelyezkedéséről és a csúcspontokat geometriai pontokként tekinthettük. A fizikai tulajdonságok szempontjából azonban lényeges, hogy az elemi cella hogyan van kitöltve a különböző atomokkal vagy atomsoportokkal. Makroszkopikus szempontból az érdekes, hogy különböző irányokhoz viszonyítva milyen az atomok elhelyezkedése. A kristály iránycsoportját azok a forgatásos és tükrözéses elemek

alkotják, melyek a kristályban minden irányt önmagával ekvivalens irányba visznek át. Az iránycsoport elemeinek benne kell lenniök a Bravais-rács szimmetriacsoportjának elemei között, de nem kell annak minden elemét tartalmaznia és ezért annyi iránycsoport lehetséges, ahány alcsoportot lehet kiválasztani a 7 szingóniából. Összesen 32 iránycsoportot kapunk, mégpedig

triklin: E, S_2 ,
 monoklin: C_{0h}, C_2, C_{2h} ,
 ortorombos: C_{2v}, D_2, D_{2h} ,
 tetragonális: $S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}$,
 romboédes: $C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$,
 hexagonális: $D_6, D_{6h}, C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}, C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}$,
 köbös: T, T_h, T_d, O, O_h .

Romboédes Bravais-cellánál ugyanazok az iránycsoportok lehetségesek, mint hexagonális Bravais-cellánál, ezért van látszólag több mint 32 iránycsoport.

A kristályokat iránycsoportjuk szerint osztályozva az azonos iránycsoporttal rendelkezőket egy kristályosztályba tartozóknak nevezzük. A 32 iránycsoportnak megfelelően 32 kristályosztály létezik.

A kristályok összes szimmetriaelemét vizsgálva ezek között szerepelnek a tiszta translációk, továbbá lehetséges forgatás, tükrözés, inverzió vagy ezek valamelyikének és egy nem egész rácsvektorral való eltolásnak az egymásutánja. Ezeket az elemeket $\{t_{\alpha_i} | h_i\}$ -vel jelöljük, ahol h_i tiszta forgatás, tükrözés, vagy inverzió, t_{α_i} pedig α_i vektorral való eltolás. A szimmetriaelemek összes lehetséges kombinációjával 230 tércsoportot lehet előállítani. A tércsoport $\{t_{\alpha_i} | h_i\}$ alakú elemeiből az iránycsoport elemeit a t_{α_i} translációk elhagyásával kapjuk és ezért a tércsoportok jelölésére a kristályosztály jelét használhatjuk, melyet még egy felső indexszel látunk el. A tércsoportok egy másik fajta jelölésénél azt tüntetik fel, hogy milyen szimmetriaműveletek fordulnak elő. A tércsoportok részletes leírása néhány csoportelméleti [8] és krisztallográfiai [9] könyvben megtalálható.

d) Tércsoportok irreducibilis ábrázolásai

A kristályt önmagába vivő translációk csoportja a tércsoportnak egy alcsoportja és először ennek az irreducibilis ábrázolásait nézzük.

A translációs csoport Abel-féle csoport, irreducibilis ábrázolásai egydimenziósak. Az \mathbf{a}_i vektorral való eltolás jelentsen Θ_i -vel való szorzást, vagyis

$$D' \{\mathbf{a}_i | e\} = \Theta_i. \quad (\text{I. 1.2})$$

D akkor adja a translációs alcsoport ábrázolását, ha

$$D' \{\mathbf{R}_n | e\} D' \{\mathbf{R}_m | e\} = D' \{\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m | e\}. \quad (\text{I. 1.3})$$

Egy $\mathbf{t} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$ vektorral való eltolásnál akkor

$$D' \{\mathbf{t} | e\} = \Theta_1^{m_1} \cdot \Theta_2^{m_2} \cdot \Theta_3^{m_3}. \quad (\text{I. 1.4})$$

Az ábrázolás uniter lesz, ha $|\Theta_i|^0 = 1$, Válasszuk Θ_i -t $\Theta_i = \exp(-ik_i)$ alakban. (I. 1.4) alapján akkor

$$D \{\mathbf{t} | e\} = e^{-ikt} \quad \text{ahol} \quad \mathbf{kt} = k_1 m_1 + k_2 m_2 + k_3 m_3 \quad (\text{I. 1.5})$$

Az (I. 1.4) és (I. 1.5) egyenleteket \mathbf{k} -ra megoldva

$$\mathbf{k} = \frac{-1}{2\pi i} \sum_{i=1}^3 \mathbf{b}_i \ln \Theta_i + \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{b}_i \quad (\text{I. 1.6})$$

ahol n_i tetszőleges egész szám,

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}.$$

Θ_i pedig az egységkör egy pontja. A \mathbf{b}_i vektorokat nevezzük a reciprokrács alapvektorainak. Az egész számú reciprokrács vektorban különböző \mathbf{k} vektorokat ekvivalenseknek nevezzük. A reciprok térben kiválaszthatunk egy olyan tartományt, mely az ekvivalens \mathbf{k} vektorok közül csak a legrövidebbet tartalmazza. Ez a tartomány a Brillouin-zóna.

A translációs csoport irreducibilis ábrázolásai tehát (I. 1.5) alakban adhatók meg és egy Brillouin-zónabeli \mathbf{k} vektorral jellemezhetők. Kiválasztva egy \mathbf{k}_1 vektort és egy Φ_1 függvényt, mely translációnál \mathbf{k}_1 szerint transzformálódik, hattassuk Φ_1 -re a tércsoport forgatásos elemeit és nézzük az így kapott $D\{t_i|h_i\}\Phi_1$ függvények translációs tulajdonságait. Ez a függvény a $h_i\mathbf{k}_1$ vektor szerint fog transzformálódni. Innen következik, hogy a tércsoport irreducibilis ábrázolásaiban olyan \mathbf{k} vektorok szerint transzformálódó függvények keveredhetnek, melyek egymásból a kristályosztály elemeivel előállíthatók. Az ily módon kapott \mathbf{k} vektorok adják a tércsoport ábrázolásának csillagát. A csillag egy vektorát elég mindig megadni, mert a kristályosztály ismeretében a többi előállítható.

Válasszuk ki a tércsoport forgatásos elemeiből azokat, melyek a kiszemelt \mathbf{k}_1 vektort önmagába vagy azzal ekvivalensbe viszik át. Ezek alkotják a \mathbf{k}_1 vektor $G_{\mathbf{k}_1}$ kis-csoportját. Tegyük fel, hogy ismerjük a kis-csoport irreducibilis ábrázolásait. Megmutatjuk, hogy akkor ezekből a teljes tércsoport irreducibilis ábrázolásai határozhatók meg [8].

A \mathbf{k}_1 vektor kis-csoportja tartalmazza a $g_1^{(1)}, g_2^{(1)}, \dots, g_n^{(1)}$ elemeket. A kis-csoport m irreducibilis ábrázolását jelölje $\tau^{(k_1, m)}(g_i^{(1)})$, az ábrázolás μ bázisfüggvényét pedig $\Phi_\mu^{(1)}$. A Φ függvényeket is el kellene látni (k_1, m) indexszel, ezt azonban itt most elhagyjuk. Feltevésünk szerint a $\tau^{(k_1, m)}(g_i^{(1)})$ ábrázolás $\tau_{\mu\nu}^{(k_1, m)}(g_i^{(1)})$ mátrix-elemeit ismerjük. Válasszunk ezután olyan $g_1^{(2)}, g_1^{(3)}, \dots, g_1^{(s)}$ tércsoportelemeket, melyek a \mathbf{k}_1 vektorból az ábrázolás csillagának többi $\mathbf{k}_2 = g_1^{(2)}\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3 = g_1^{(3)}\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s = g_1^{(s)}\mathbf{k}_1$ vektorát állítják elő. Defináljuk ezután a

$$\Phi_\mu^{(p)}(\mathbf{r}) = T(g_1^{(p)})\Phi_\mu^{(1)}(\mathbf{r}) = \Phi_\mu^{(1)}[(g_1^{(p)})^{-1}\mathbf{r}] \quad (\text{I. 1.7})$$

$$\mu = 1, 2, \dots$$

$$p = 1, 2, \dots$$

függvényeket. Állításunk az, hogy ezek a függvények már a tércsoport ábrázolásának bázisfüggvényeit alkotják.

Vizsgáljuk a tércsoport egy tetszőleges g elemének hatását a $\Phi_\mu^{(p)}$ függvényre.

A $\mathbf{k}_p = g_1^{(p)} \mathbf{k}_1$ vektort a g elem vigye át $\mathbf{k}_h = g_1^{(h)} \mathbf{k}_1 = g \mathbf{k}_p$ -be. Könnyű belátni, hogy akkor a $g_0^{(1)} = (g_1^{(h)})^{-1} g g_1^{(p)}$ elem a $G_{\mathbf{k}_1}$ kis-csoportba tartozik, hiszen

$$g_0^{(1)} \mathbf{k}_1 = (g_0^{(h)})^{-1} g g_1^{(p)} \mathbf{k}_1 = (g_0^{(h)})^{-1} g \mathbf{k}_p = (g_0^{(h)})^{-1} \mathbf{k}_h = \mathbf{k}_1 \quad (\text{I. 1.8})$$

Ekkor viszont $g - t g = g_1^{(h)} g_0^{(1)} (g_1^{(p)})^{-1}$ alakban írva

$$T(g) \Phi_\mu^{(p)} = T(g_1^{(h)}) T(g_0^{(1)}) T[(g_1^{(p)})^{-1}] \Phi_\mu^{(p)} = T(g_1^{(h)}) T(g_0^{(1)}) \Phi_\mu^{(1)}$$

A \mathbf{k}_1 vektor szerint transzformálódó alterben $T(g_0^{(1)})$ -nak a $\tau^{(k_1, m)}(g_0^{(1)})$ irreducibilis kis-csoport-ábrázolást véve a kapott ábrázolás legyen $T^{(k_1, m)}$.

$$T^{(k_1, m)}(g) \Phi_\mu^{(p)} = T(g_1^{(h)}) \tau_{\nu\mu}^{(k_1, m)}(g_0^{(1)}) \Phi_\nu^{(1)} = \tau_{\nu\mu}^{(k_1, m)}(g_0^{(1)}) \Phi_\nu^{(h)} \quad (\text{I. 1.9})$$

Az (I. 1.7)-ben megadott Φ_μ^p függvényekben valóban ábrázolódik a tércsoport. Könnyű belátni, hogy ha $\tau^{(k_1, m)}$ irreducibilis ábrázolás, akkor a $T^{(k, m)}$ ábrázolás is irreducibilis és a tércsoport minden irreducibilis ábrázolása előállítható ily módon [8].

A $G_{\mathbf{k}_1}$ kis-csoport irreducibilis ábrázolásainak előállításával itt nem foglalkozunk, mert ezek mind a 230 tércsoporthoz, azok mindenfajta \mathbf{k} vektorához megtalálhatók Kovaljev [10] könyvében. Lényeges megjegyezni, hogy nem közvetlenül a kis-ábrázolások vannak táblázatba gyűjtve, hanem az ún. súlyozott kis-ábrázolások. A kettő akkor különbözik egymástól, ha a szimmetriaelemek között csavartengely vagy csúszósík is előfordul. $\{\nu|h\}$ -val jelölve egy ilyen elemet és $\tau^{(k)}\{\nu|h\}$ -val az ehhez az elemhez tartozó mátrixot, a súlyozott ábrázolás mátrixát a következőképpen definiáljuk

$$\hat{\tau}^{(k)}(h) = \tau^{(k)}\{\nu|h\} e^{+ik\nu} \quad (\text{I. 1.10})$$

A súlyozott ábrázolás ismeretében tehát (I. 1.10) alapján meghatározhatjuk a \mathbf{k} vektor kis-csoportjának irreducibilis ábrázolásait, majd a fent leírt módon a teljes tércsoport irreducibilis ábrázolásait is.

II. A másodrendű fázisátalakulások Landau-féle elmélete

1. Az első- és másodrendű fázisátalakulások jellemzése

A természetben két különböző termodinamikai fázis egymásba történő átalakulása kétféle módon mehet végbe. Az egyik esetben az átalakulási pont a két egyensúlyban levő fázis termodinamikai potenciálja megegyezik ugyan, de entrópiája különböző, és ennek következtében ez a fajta fázisátalakulás mindig hőfelvétellel vagy hőleadással (latens hővel) jár együtt. Az ilyen típusú fázisátalakulást nevezzük elsőrendű fázisátalakulásnak. Az elsőrendű fázisátalakulásokra jellemző, hogy a két koegzisztáló fázis egymástól lényegesen különböző makroszkopikus tulajdonságokkal rendelkezik. Igen gyakran az átalakulás nem akkor történik meg, amikor a két fázis termodinamikai potenciálja megegyezik, hanem alacsonyabb vagy magasabb hőmérsékleten, mert egy energiagát akadályozza az átalakulást. Ez a hiszterézis jelensége.

A fázisátalakulások egy másik típusánál nemcsak a termodinamikai potenciál, hanem az entrópia is és minden termodinamikai állapotjelző folyamatosan változik az átalakulás során, de az egyik fázisban megjelenik valamilyen új tulajdonság,

mely a fázist az előzőtől megkülönbözteti. Ezeket a fázisátalakulásokat nevezzük másodrendű fázisátalakulásnak. Ezeknél az átalakulásoknál mindig található egy olyan rendparaméternek nevezhető η mennyiség, mely az egyik fázisban zérus értékű, a másikban zérustól különböző, de az átalakulási pontban folytonos a változás. A két fázist a rendparaméter értékének nulla vagy nem nulla volta különbözteti meg.

Az elsőrendű fázisátalakulások tipikus példája a folyadék-gáz átalakulás, az antiferromágneses-ferromágneses átalakulások. Másodrendű fázisátalakulás az ötvözetrendeződések egy része, egyes paramágneses-mágneses fázisátalakulások (a mágnesezettség vagy alrácsmágnesezettség vehető rendparaméternek), a normál fém-szupravezető átmenet mágneses tér nélküli esetben (itt a rendparaméter az energiapont) és a hélium szuperfolyékony állapotba való átmenete (rendparaméter a Bose-kondezátum mennyisége).

2. A másodrendű fázisátalakulások Landau-féle termodinamikai elmélete

Az elsőrendű fázisátalakulásokra nincs általános elmélet, ezzel szemben a másodrendű fázisátalakulásokra Landau [11] dolgozott ki egy egységes elméletet, mely első közelítésben a tapasztalatnak megfelelően írja le a jelenségeket. Az első közelítés kifejezés itt arra utal, hogy éppen a fázisátalakulási pont közvetlen közelében az elmélet alkalmazhatóságával problémák vannak. Erre majd a későbbiekben visszatérünk.

A Landau-elméletben a döntő lépés annak a felismerése volt, hogy minden másodrendű fázisátalakulásnál létezik egy rendparaméter, mely az egyik fázisban zérus értékű, a másikban pedig kis értékeket vesz fel és így sorfejtési paraméterként kezelhető. Az alábbiakban az egyszerűbb szóhasználat kedvéért a paramágneses-ferromágneses átalakuláson mutatjuk be az elméletet, de az eredmények a többi átalakulásra is igazak a fogalmak megfelelő cseréjével.

Vizsgáljuk egy izotróp ferromágneses rendszer Φ termodinamikai potenciálját mint a p nyomás, a T hőmérséklet és az M mágnesezettség függvényét, $\Phi(p, T, M)$ -t. Feltételezzük, hogy az átalakulási pont közelében, ahol M még kicsi, Φ sorba fejthető M hatványai szerint, vagyis

$$\Phi(p, T, M) = \Phi_0 + AM^2 + BM^4 + \dots \quad (\text{II. 2.1})$$

Φ_0 , A és B p -nek és T -nek folytonos függvénye. Ezzel a feltevéssel biztosítjuk a leg egyszerűbben a termodinamikai potenciál folytonos változását. A sorfejtésben csak páros hatványok fordulnak elő, mert a szabad energia invariáns az $M \rightarrow -M$ cserével szemben. Nem mágneses fázisátalakulásoknál, ahol ilyen érvelés nem használható, a stabilitási feltételekkel mutatható meg a páratlan hatványok eltűnése. Külső H mágneses tér esetén egy $-HM$ tagot kell hozzáírni (II. 2.1) kifejezéshez.

A sorfejtés A és B együtthatójáról még nem tudunk semmit. Abból a feltevésből határozzuk meg őket, hogy egy T hőmérséklet fölött, a paramágneses tartományban a Φ szabadenergia $M=0$ esetén minimális, míg T_c alatt $M \neq 0$ felel meg Φ minimumának és M folytonosan változik T_c -ben. Ezek a kikötések akkor teljesülnek, ha T_c fölött $A > 0$ és $B > 0$, T_c alatt pedig $A < 0$ de $B > 0$ és A folytonos függvénye T -nek, vagyis T_c -ben $A(p, T_c) = 0$.

A legegyszerűbb feltevésnek az kínálkozik, hogy

$$A(p, T) = a(T - T_c), \quad a > 0, \quad (\text{II. 2.2})$$

B -t pedig állandónak vesszük az átalakulás közelében.

Határozzuk meg a mágnesezettség hőmérsékletfüggését T_c alatt mágnesezés tér jelenléte nélkül. (II. 2.1) minimalizálásával

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M} = 2AM + 4BM^3 = 0$$

$$M^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B} \cdot (T_c - T) \quad (\text{II. 2.3})$$

$$M \sim \sqrt{T_c - T} \quad (\text{II. 2.4})$$

A mágnesezettség $T_c - T$ négyzetgyökével arányos.

A szuszceptibilitást is meghatározhatjuk, ha a $-HM$ energijárulékot is figyelembe vesszük. Ekkor ugyanis

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M} = 2AM + 4BM^3 - H = 0,$$

a szuszceptibilitásra vonatkozó egyenlet pedig

$$2A\chi + 12BM^2\chi = 1 \quad (\text{II. 2.5})$$

A paramágneses tartományban $M = 0$ és így

$$\chi = \frac{1}{2A} = \frac{1}{2a(T - T_c)}, \quad \text{ha } T > T_c. \quad (\text{II. 2.6})$$

A szokásos Curie—Weiss-törvény adódik a szuszceptibilitásra. T_c alatt (II. 2.3) felhasználásával kapjuk, hogy

$$\chi = \frac{-1}{4A} = \frac{1}{4a(T_c - T)}, \quad \text{ha } T < T_c. \quad (\text{II. 2.7})$$

Végül meghatározhatjuk a fajhő viselkedését a fázisátalakulás során. (II. 2.3)-t (II. 2.1)-be behelyettesítve

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_0 & \text{ha } T > T_c \\ \Phi_0 - \frac{a^2(T - T_c)^2}{4B} & \text{ha } T < T_c \end{cases}$$

Ebből fajhő:

$$C_p = \begin{cases} C_{p0} & \text{ha } T > T_c \\ C_{p0} + \frac{a^2 T}{2B} & \text{ha } T < T_c \end{cases} \quad (\text{II. 2.8})$$

A ferromágneses fázisban a fajhő $\frac{a^2 T_c}{2B}$ -vel, egy véges értékkel nagyobb, mint a paramágneses fázisban.

A fent kapott eredmények megegyeznek az effektív tér vagy molekuláris tér közelítésben kapott eredményekkel. Bizonyos kísérleti eredmények értelmezésére ez az elmélet valóban elegendő, a fázisátalakulási pont közvetlen környezetében viszont a kísérletek ettől eltérő viselkedést adnak. Ez annak a következménye, hogy elfeledkeztünk a tárgyalás során a fluktuációkról, melyek igen lényegessé válnak T_c közelében. Ekkor már nem jogos egy helytől független M függvénnyel dolgozni, és M gradiensét tartalmazó tagok is beírandók Φ sorfejtésébe. *Ginzburg* [12] vizsgálta az elmélet alkalmazhatósági feltételét és azt találta, hogy mágneses anyagoknál várhatóan $|T - T_c/T_c| < 10^{-3}$ tartományon belül lesz jelentős a fluktuációk szerepe. A termodinamikai mennyiségek hőmérsékletfüggése egészen más lesz, mint amit a fentiek alapján várunk. Ennek a problémának a részleteibe itt nem megyünk bele, mert túl messzire vezetne. Minket elsősorban ugyanis a fázisátalakulás során bekövetkező szimmetriaváltozások érdekelnek és fel fogjuk tételni, hogy bár a (II. 2.1) típusú sorfejtés T_c közvetlen közelében nem jogos, az ily módon meghatározott, új szimmetriával rendelkező fázis T_c közvetlen környezetében is ezzel a szimmetriával rendelkezik.

3. A szimmetria változása másodrendű fázisátalakulásnál

A másodrendű fázisátalakulások Landau-féle elméletében igen fontos volt annak a felismerése, hogy az átalakulás során a rendszer termodinamikai jellemzői ugyan folytonosan változnak, de a rendparaméter zérustól különböző értékével együtt valamiféle ugrásszerű változás történik. Mágneses fázisátalakulásoknál ez az ugrásszerű változás a mágneses szimmetria megváltozását jelenti. Az ötvözetrendeződnél is szimmetriaváltozás jön létre, sőt általános szóhasználattal, a szupra-vezető és szuperfolyékony átalakulást is ide értve, mondhatjuk, hogy a rendparaméter nem zérus értéke egy új szimmetriájú fázis jelenlétét mutatja. Bizonyos elsőrendű fázisátalakulások is szimmetriaváltozással járnak, mint pl. az antiferromágneses-ferromágneses átalakulás. Lényeges különbség viszont az, hogy míg az elsőrendű fázisátalakulásoknál semmit sem mondhatunk arról, hogy egy adott szimmetriájú szerkezetből az átalakulás során milyen szimmetriájú szerkezet keletkezik, addig a másodrendű fázisátalakulásoknál a Landau-elmélet segítségével meghatározhatjuk, hogy milyen szimmetriájú szerkezetek alakulhatnak ki.

A Landau-elméletet *Lifsic* [13] alkalmazta rendeződő ötvözetek esetén a rendezett fázis szimmetriájának meghatározására. A mágneses fázisátalakulásokra *Dzjalosinszkij* [14] alkalmazta először az elméletet, részletesen viszont *Kovaljev* [15] írta le a módszert.

Az ötvözetrendeződnél képest a mágneses fázisátalakulásoknál lényeges különbség, hogy a rendparaméter, a mágnesezettség vektormennyiség. Ez teszi lehetővé nem kollineáris mágneses szerkezetek leírását (pl. csavarszerkezet, gyenge ferromágnesesség). Ugyancsak ezzel kapcsolatos a később tárgyalandó kvázi-fázisátalakulás is.

A paramágneses-mágneses fázisátalakulásokat fogjuk vizsgálni *Kovaljev* nyomán [15] és azt kívánjuk meghatározni, hogy egy adott szimmetriával rendelkező para-

mágneses kristályból a fázisátalakulás folytán T_c alatt milyen mágneses szerkezetek alakulhatnak ki.

A kristály mágneses szerkezetét egy $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ sűrűségfüggvénnyel írhatjuk le, mely az \mathbf{R}_i rácspontokban lokalizált $\mathbf{M}_{\mathbf{R}_i}$ momentumok esetén

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i} \mathbf{M}_{\mathbf{R}_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

alakban adható meg. Komponensekre kiírva

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha} M_{\alpha}(\mathbf{r}), \quad (\text{II. 3.1})$$

ahol \mathbf{e}_{α} ($\alpha = x, y, z$) az α irányú axiálvektor. A mágneses momentum axiálvektor jellege azt jelenti, hogy inverzió esetén a momentum nem vált előjelet, síkra való tükrözésénél a síkra merőleges komponens változatlan marad, míg a síkkal párhuzamos komponens előjelet vált. Forgatásoknál viszont közöséges vektorként viselkedik. A legegyszerűbben ezt úgy látjuk be, hogyha arra gondolunk, hogy a mágneses momentum irányára merőleges síkba folyó köráramtól származhat a momentum.

Jelöljük G -vel a kristály tércsoportját, vagyis azokat a szimmetriaműveleteket, melyek a kristályt önmagába viszik át. Jelölje R az időtükrözés műveletét, R alkalmazásakor a rendszerben folyó áramok és így a mágneses momentumok is váltsanak előjelet. A paramágneses fázisban, ahol nincs az atomokon eredő momentum, R nyilvánvalóan szimmetriaművelet, és ezért a paramágneses fázisban a mágneses tércsoport G és R direkt szorzata, $G \otimes R$. T_c alatt, a mágneses fázisban R már nem lesz szimmetriaművelet, és esetleg még egyéb, a $G \otimes R$ -ben szereplő művelet is hiányozni fog a mágneses fázis szimmetriaműveletei közül. A mágneses fázis szimmetriacsoportja mindig $G \otimes R$ alcsoportjaiból fog kikerülni.

Az irreducibilis ábrázolásokra vonatkozó teljességi tétel szerint [8] az $M_{\alpha}(\mathbf{r})$ függvényeket kifejezhetjük a $G \otimes R$ tércsoport irreducibilis ábrázolásainak bázisfüggvényei szerint:

$$M_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{\alpha i} \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 3.2})$$

Az i index itt összevontan jelenti az ábrázolás csillagának egy vektorát, a csillagon belül egy irreducibilis ábrázolást és ezen túl az ábrázolásban a bázisfüggvény sorszámát.

Mivel a mágneses momentum valós, a nem valós ábrázolásoknak a konjugált ábrázolással együtt kell szerepelniök, mégpedig komplex-konjugált együtthatókkal.

A G tércsoport irreducibilis ábrázolásai ismeretében könnyen megkaphatjuk $G \otimes R$ irreducibilis ábrázolásait. Mivel az R csoport két elemet tartalmaz, az E egységelemet és R -et, ezért ennek a csoportnak két egydimenziós ábrázolása van: $E=1$, $R=1$, ill. $E=1$, $R=-1$. G minden T ábrázolásából a $G \otimes R$ csoporthoz két ábrázolást készítettünk, melyek R -rel szemben párosok, ill. páratlanok lesznek. Jelölésük T_g , ill. T_u . A páros ábrázolásra $T_g(h) = T_g(Rh) = T(h)$, a páratlanra $T_u(h) = -T_u(Rh) = T(h)$. Mivel a mágneses momentum páratlan az időtükrözéssel szemben, a (II. 3.2) sorfejtésben csak a páratlan ábrázoláshoz tartozó bázisfüggvények fordulhatnak elő.

További megszorítást is tehetünk a (II. 3.2)-ben előforduló ábrázolásokra. Vannak ugyanis olyan ábrázolások, melyek bázisfüggvényei nem adnak az atomok

helyén zérustól különböző mágneses sűrűséget és így nem alkalmasak lokalizált momentum leírására. *Kovaljev* [15] adott egy feltételt az ilyen ábrázolások kiszűrésére. Annak meghatározására, hogy a tércsoport egy $T^{(k,m)}$ ábrázolása leírhat-e mágneses momentumot egy \mathbf{B} helyvektorú A atomon, a következőképpen járunk el. Válasszuk ki a kristály \hat{G} pontcsoportjának h elemei közül azokat, melyek a kristályt önmagába viszik át, ha a forgatásokat az illető atomon átmenő tengely körül, a tükrözéseket pedig az atomra illeszkedő síkon végezzük el. A h szimmetriaelemnek megfelelő műveletet az új koordinátarendszerben h' -nek nevezzük, mely a régi koordinátarendszerben

$$h' = \{\mathbf{B} - h\mathbf{B}|h\} \quad (\text{II. 3.3})$$

alakban adható meg. A h' szimmetriaműveletek alkotják a \hat{G}' pontcsoportot, mely az elemi cella különböző atomjaira különböző lehet. A *Kovaljev* által megadott feltétel azt mondja ki, hogy a $T^{(k,m)}$ ábrázolás bázisfüggvényei akkor adnak zérus momentumot egy A atom helyén, ha az A atomhoz tartozó $\hat{G}'(A)$ pontcsoport h' elemeire meghatározott $\chi^{(k,m)}(h')$ karakterek a

$$\sum_{\hat{G}'(A)} \chi^{(k,m)}(h') = 0 \quad (\text{II. 3.4})$$

egyenletnek tesznek eleget. Az elemi cella minden atomjára meghatározva a \hat{G}' pontcsoportot és a karaktereket, azok az ábrázolások, melyekre

$$\sum_{\hat{G}'(A)} \chi^{(k,m)}(h') = \sum_{\hat{G}'(B)} \chi^{(k,m)}(h') = \dots = 0 \quad (\text{II. 3.5})$$

egyáltalán nem adnak mágneses szerkezetet és ezért kihagyhatók a (II. 3.2) sorfejtésből. A tétel bizonyítását és $\chi^{(k,m)}(h')$ meghatározásának módját a függelék 2. és 3. pontjában közöljük.

Nem mágneses fázisátalakulásoknál még két feltétel van, mely korlátozza a (II. 3.2) kifejtésben előforduló irreducibilis ábrázolásokat. Az egyik feltétel az, hogy a sorfejtés c_i együtthatóiból ne lehessen harmadrendű invariánst képezni. Látni fogjuk, hogy a Φ szabadenergiát a c_i együtthatókból felépített invariáns kifejezésekkel adhatjuk meg és itt azt követeljük meg, hogy harmadrendű invariáns ne szerepelhessen, mert jelenléte instabilitáshoz vezetne. Mágneses fázisátalakulásoknál ez a feltétel automatikusan kielégül, mert az R időtükrözés figyelembevétel miatt csak párosrendű invariánsok léteznek.

További korlátozást jelent az a követelmény, hogy a fázisátalakulás során létrejövő szerkezet is legyen kristályszerkezet, vagyis legyen periodikus. Ez az ábrázolásra jellemző \mathbf{k} vektorra jelent megszorítást, hiszen ez adja meg a translációs tulajdonságot. A mágneses szerkezetnél erről megint elfeledkezhetünk, hiszen hosszú hullámhosszú csavarszerkezeteknél éppen a szokásos értelemben vett periodicitás szűnik meg. Megemlítjük [8], hogy ha a csavarszerkezetektől eltekintünk, akkor olyan megszorítást kapunk, hogy a $\mathbf{k}=0$ vektoron kívül csak a paramágneses fázis-hoz tartozó Brillouin-zóna határán fekvő vektorhoz tartozó ábrázolások írhatnak le mágneses szerkezetet. Ilyenkor a mágneses cella legfeljebb néhányszorosa lehet a kémiai elemi cellának. A legtöbb esetben egy, két vagy három irányban duplázódik meg a cella hosszmerete.

Az alkalmazásoknál, a lehetséges mágneses szerkezetek meghatározásánál a mágneses cella méretét többnyire a mérésből adótnak vesszük és így a translációs

tulajdonság alapján ismerjük a szerkezet leírásához szükséges \mathbf{k} vektort. A feladat a cellán belül a mágneses momentum eloszlásának meghatározása lesz.

A fentiek alapján meghatározva, hogy milyen $T^{(k,m)}$ ábrázolások szerint transzformálódó $\Phi_\mu^{(k,m)}(\mathbf{r})$ függvények fordulhatnak elő $M_x(\mathbf{r})$ kifejtésében, vizsgáljuk tovább $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ -t. (III. 3.2)-t (II. 3.1)-be beírva

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i,z} c_{zi} \mathbf{e}_z \Phi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{II. 3.6})$$

Egy h szimmetriaműveletet végezve $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ -en, nemcsak a $\Phi_i(\mathbf{r})$ függvények transzformálódnak, hanem az \mathbf{e}_z axiálvektorok is, mégpedig a $V(h)$ axiálvektor ábrázolás szerint. Az $\mathbf{e}_z \Phi_i$ kifejezés tehát a $V(h)$ axiálvektor ábrázolás és a $T^{(k,m)}(h)$ ábrázolás direkt szorzataként transzformálódik. A $V \otimes T^{(k,m)}$ direkt szorzat ábrázolás általában a G csoportnak reducibilis ábrázolása lehet. Elvégezve a kiredukálást, az $\mathbf{e}_z \Phi_i$ bázisfüggvényekből $\Psi_j(\mathbf{r})$ új bázisfüggvényeket nyerhetünk, melyek segítségével a mágneses momentum sűrűség

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j \Psi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 3.7})$$

alakban írható. A j index itt az irreducibilis ábrázolásra jellemző \mathbf{k} és m indexen és a bázisfüggvény sorszámára jellemző μ indexen kívül még egy egyéb indexet is jelölhet összefoglalóan, mert a kiredukálás során ugyanaz az ábrázolás többször is előfordulhat. Ez utóbbi ténynek a kvázi-fázisátalakulás tárgyalásánál lényeges szerepe lesz, most azonban elfeledkezhetünk erről.

A (II. 3.7) kifejezést vizsgálva azt is mondhatjuk, hogy nem a Ψ_j függvények transzformálódnak egy irreducibilis ábrázolás szerint, hanem a c_j együtthatók, hiszen $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ transzformációja szempontjából mindegy, hogy Ψ_j -t vagy c_j -t transzformáljuk. Ha a Ψ_j -k transzformációját megadó egyenlet

$$T(g)\Psi_j = \sum_k T_{kj}(g)\Psi_k \quad (\text{II. 3.8})$$

volt, akkor c_j -k transzformációja:

$$T(g)c_j = \sum_k T_{jk}(g)c_k. \quad (\text{II. 3.9})$$

Ezen előkészítés után rátérhetünk eredeti problémánkra, a fázisátalakulás során kialakuló mágneses szerkezet meghatározására. A gondolatmenet részben hasonló lesz a termodinamikai tulajdonságok vizsgálatánál követett gondolatmenethez. Itt is abból indulunk ki, hogy rögzített nyomás és hőmérséklet esetén a termodinamikai rendszer egyensúlyi állapotában a szabadenergia minimális. Ezt azt jelenti, hogy az $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ mennyiséget úgy kell megválasztanunk, hogy $\Phi = \Phi(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r}))$ minimális legyen. A fázisátalakulási pont közelében $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ kicsi, és feltesszük, hogy Φ sorbafejthető $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ szerint.

$$\Phi(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) = \Phi_0(p, T, 0) + \Phi_1(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) + \Phi_2(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) + \dots, \quad (\text{II. 3.10})$$

ahol $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \mathbf{M}(\mathbf{r})$ -ben első-, másod-, illetve magasabbrendű kifejezések. Ez azt jelenti, hogy $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ (II. 3.7) sorfejtésének beírásával

$$\Phi_1(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) = \sum_j c_j \Phi_1(p, T, \psi_j(\mathbf{r})) \quad (\text{II. 3.11})$$

$$\Phi_2(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) = \sum_{i,j} c_i c_j \Phi_2(p, T, \psi_i(\mathbf{r}), \psi_j(\mathbf{r}))$$

Mivel a szabadenergia nem függ a koordináta-rendszer megválasztásától, ezeknek a kifejezéseknek invariánsoknak kell lenniök a G csoport tetszőleges transzformációja esetén. Φ kifejezésében c -nek csak invariáns kombinációi szerepelhetnek. Amint azt már korábban megjegyeztük, mágneses esetben nincsenek páratlan rendű invariánsok és így a szabadenergia meghatározásához az összes lehetséges másod- és negyedrendű invariáns szükséges. Az átalakulási pont közelében a magasabbrendű invariánsok várhatóan kis járulékot adnak. Φ -t az alábbi alakban írhatjuk fel:

$$\Phi = \Phi_0(p, T) + \sum_i A_i(p, T) f_i^{(2)}(c) + \sum_j B_j(p, T) f_j^{(4)}(c) + \dots \quad (\text{II. 3.12})$$

ahol $f_i^{(2)}(c)$ és $f_j^{(4)}(c)$ a c -kből felépíthető másod- és negyedrendű invariánsok. Minden irreducibilis ábrázoláshoz egy másodrendű invariáns tartozik [8]. Negyedrendű invariáns több van és különböző irreducibilis ábrázolásokhoz tartozó c -k is adhatnak negyedrendű invariánst (két másodrendű invariáns szorzatát vesszük).

A T_c átalakulási hőmérsékleten és afölött $\mathbf{M}(\mathbf{r}) \equiv 0$, vagyis az összes c_j együtt-ható zérus. T_c alatt viszont legalábbis egyes c_j -k nullától különböző értéket vesznek fel. Ezek az értékek akkor felelnek meg a szabadenergia minimumának, ha a paramágneses tartományban az összes $A_i(p, T)$ és $B_j(p, T)$ együtt-ható nem negatív, T alatt viszont valamelyik negatív lesz. Ha az egyik negyedrendű invariáns együtt-hatójával történe ez meg, akkor T_c alatt egy kis hőmérséklettartományban még $c_j=0$ adná a szabadenergia maximumát, majd ugrásszerűen venne fel néhány c_j nem zérus értéket. Ilyenkor a mágneses momentum nem változna folytonosan, az átalakulás elsőrendű lenne. Ezért mindig feltételezzük, hogy valamelyik A_i együtt-ható válik negatívvá T_c alatt. Azok a c_j -k vesznek fel véges értéket, melyek emellett az A_i mellett állnak, a többi viszont továbbra is zérus marad, és ezért Φ kifejezéséből elhagyhatók. Minthogy minden irreducibilis ábrázolásból egy másodrendű invariáns képezhető, inekvivalens ábrázolásokból viszont nem képezhető vegyes másodrendű invariáns, az egyes irreducibilis ábrázolások külön tárgyalhatók.

Összefoglalva az elmondottakat, a feladat az, hogy a (II. 3.5) feltétel és a mágneses kristály translációs tulajdonsága által megszabott irreducibilis ábrázolásokhoz konstruáljuk meg az összes másod- és negyedrendű invariánst, majd Φ minimalizálásával határozzuk meg értéküket. Az így meghatározott c -ket azután beírva (II. 3.7)-be, megkapjuk a mágneses szerkezetet leíró $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ momentumsűrűséget. Ehhez azonban ismerni kellene a bázisfüggvényeket is. Ezek ismerete hiányában is meg tudjuk határozni az egyes atomokon a mágneses momentum irányát és egymáshoz viszonyított nagyságát. Először is c -k ismeretében (II. 3.7) alapján kiválasztjuk azokat a szimmetriaműveleteket, melyek $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ -t invariánsul hagyják. Így megkapjuk a kristály mágneses tércsoportját. Ezután a mágneses momentum tény-

leges elhelyezkedését úgy határozhatjuk meg, hogy a cella 1. atomjához $m_x(1)$ határozatlan együtthatókkal

$$\mathbf{m}(1) = m_x(1)\mathbf{e}_x + m_y(1)\mathbf{e}_y + m_z(1)\mathbf{e}_z \quad (\text{II. 3.13})$$

momentumokat rendelünk, majd a mágneses tércsoport elemeit hattatjuk ezekre az $\mathbf{m}(1)$ -ekre. Megkövetelve, hogy ezek a transzformációk a mágneses momentum-sűrűségnek szimmetriatranszformációi legyenek, összefüggéseket kapunk az $m_x(1)$ -ek között. Ezek az egyenletek szabják meg a momentumok relatív nagyságát és a kristálytani tengelyekhez képesti irányát.

Röviden szóljunk most még arról a korábban már említett problémáról, hogy milyen \mathbf{k} vektorokkal valósulhat meg mágneses szerkezet és mi a csavarszerkezet kialakulásának feltétele. A (II. 3.12) sorfejtésben az $A_i(p, T)$ együtthatók függenek az ábrázoláshoz tartozó \mathbf{k} vektortól és feltehetően annak folytonos függvényei.

Véges kristály esetén a \mathbf{k} vektorok valójában csak diszkrét értékeket vehetnek fel, de olyan sűrűn helyezkednek el a Brillouin-zónán belül, hogy folytonosnak tekintjük a változást. A_i -t \mathbf{k} függvényeként vizsgálva olyan \mathbf{k}_0 vektorral alakulhat ki mágneses szerkezet, melynél A_i lokális minimummal rendelkezik, vagyis A_i -t \mathbf{k}_0 környezetében sorbafejtve, a sorfejtésben nincs lineáris tag. Ha ugyanis lenne lineáris tag, akkor kicsit más \mathbf{k} értéknél már hamarabb teljesülhet, hogy A negatívvá válik és megjelenne egy mágneses szerkezet. Ha a \mathbf{k}_0 vektor kis-csoportja c_1, c_2, c_3 vagy c_n , vagyis a csoportban nincsenek egymást metsző szimmetriaelemek, akkor megjelenhet lineáris tag, és ezért nem alakul ki általában ilyen szimmetriájú vektorokkal mágneses szerkezet. Ez az oka, hogy általában $\mathbf{k} = 0$ -val vagy a Brillouin-zóna határán fekvő magas szimmetriájú \mathbf{k} vektorokkal alakul ki mágneses szerkezet. Véletlenszerűen előfordulhat, hogy egy a Brillouin-zóna belsejében levő \mathbf{k}_0 vektornál van A_i -nek minimuma és ez csavarszerkezet megjelenésére vezet. Az ilyen \mathbf{k}_0 vektorról azonban semmit sem mondhatunk. Dzjalosinszkij [16] mutatott rá arra, hogy bizonyos esetekben a szimmetriamegfontolások segítségével megadható a hosszú hullámhosszú csavarszerkezet létrejöttének magyarázata. Előfordulhat ugyanis olyan speciális helyzet, hogy egy a Brillouin-zóna határán fekvő \mathbf{k}_0 vektor közelében A_i sorfejtésében megjelenik ugyan egy lineáris tag, de igen kicsi együtthatóval és ezért A_i minimuma egy a \mathbf{k}_0 -tól kicsit különböző \mathbf{k} vektornál lesz. Ez egy hosszú hullámhosszú csavarszerkezet kialakulását eredményezi. Ily módon sikerült Dzjalosinszkijnak értelmeznie az MnO_2 csavarszerkezetét.

III. A Landau-elmélet alkalmazása mágneses szerkezetek meghatározására

1. Mangán-alapú ötvözetek mágneses szerkezete

A KFKI Szilárdtestfizikai Laboratóriumában néhány éve folyó kutatási téma a mangán-alapú binér és temér ötvözetek mágneses szerkezeteinek és mágneses fázisátalakulásainak vizsgálata [17]. A legtöbb ötvözetben a paramágneses-mágneses fázisok közötti antiferromágneses-antiferromágneses átalakulás is lejátszódik. Az utóbbiak már elsőrendű átalakulások és többnyire a rácsállandó ugrásszerű változásával járnak együtt. A mangánban levő másik fémes komponens koncentrációjának változtatásakor a rácsállandó változásával az átalakulási hőmérséklet változik.

A különböző összetételű rendezett ötvözeteknél más és más mágneses szerkezet valósul meg. Széles hőmérséklettartományban és több koncentrációnál mérve meg lehet határozni a mágneses fázisdiagramot. A neutroindiffrakciós mérésekkel együtt végzett röntgendiffrakciós és mágneses mérések lehetővé tették, hogy egységes képet kapunk a Mn—Pt rendszerről. Első- és másodszomszéd kicserélődési kölcsönhatás feltételezésével az átalakulások is értelmezhetők voltak, legalábbis kvalitatíve. Ennek a részleteibe itt most nem megyünk be. Az alább közölt számolásainkban ugyanis azt a célt tűztük magunk elé, hogy a neutroindiffrakciós mérések kiértékelésének elősegítésére meghatározzuk a kísérletileg vizsgált rendezett fázisokban a másodrendű fázisátalakulással létrejövő mágneses fázis szerkezetét. Az elsőrendű antiferromágneses-antiferromágneses átalakulásokra az elmélet már nem alkalmazható és ezért ilyen módon a további fázisátalakulások során kialakuló szerkezetekről nem tudunk semmit mondani.

A neutroindiffrakciós mérések kiértékelése úgy történik, hogy, felvéve lehetségesnek vélt momentumeloszlásokat, kiszámolják a szórási hatáskeresztmetszetben szereplő ún. szerkezeti faktorokat, és meghatározzák, hogy milyen típusú reflexiók lépnek fel, és mekkora a relatív intenzitásuk, majd ezt összehasonlítják a neutroindiffrakciós képpel. A Landau-féle elmélet abban nyújthat segítséget, hogy nem vaktában kell elkezdni lehetségesnek vélt momentumeloszlásokat keresni, hanem a paramágneses fázis szimmetriájának ismeretében meghatározhatjuk azokat a mágneses szerkezeteket, melyek az elmélet szerint lehetséges szerkezetek, és csak ezeket kell összehasonlítani a kísérlettel. A nem egész indexű reflexiók megjelenéséből általában könnyen meghatározható a mágneses és kémiai elemi cella viszonya, vagyis a translációs szimmetria és ez már lényegesen egyszerűsíti a számolást, mert ismeretes, hogy milyen \mathbf{k} vektor szerint transzformálódik translációnál a momentumsűrűség.

Az ilyen típusú számolások további előnye, hogy sok esetben a porfelvételtől a momentumoknak a kristálytani tengelyekhez viszonyított iránya nem határozható meg kísérletileg, a szimmetria-megfontolások viszont erősen korlátozzák a lehetséges momentumirányt és így az is meghatározható.

Az alábbiakban a mangán és néhány rendezett mangán ötvözet esetén nézzük meg a lehetséges mágneses szerkezeteket.

a) $A \gamma$ mangán antiferromágneses szerkezete

A γ mangánban 660°K -nél mágneses fázisátalakulás játszódik le, antiferromágneses fázis alakul ki [18]. Ez az átalakulás valószínűleg elsőrendű, s akkor a számolás éppen a mangán esetén nem alkalmazható, de az alábbi vizsgálat általánosabb érvényességű, mint csak a mangán esete, mivel sok rendezetlen, mangánalapú ötvözet is ugyanolyan kristályszerkezetű, mint a tiszta mangán, vagyis lapcentrált köbös kristályszerkezetet alkot. Az itt meghatározott lehetséges momentumeloszlások között kell tehát keresnünk ezen ötvözetek szerkezetét.

A γ mangán lapcentrált köbös kristályszerkezetben kristályosodik, tércsoportja O_h^5 . A translációs szimmetriát az $\mathbf{a}_1 = (0, a, a)$, $\mathbf{a}_2 = (a, 0, a)$ és $\mathbf{a}_3 = (a, a, 0)$ bázisvektorok határozzák meg (a Bravais-cella élhossza $2a$). Ezen kívül 48 forgatásos és tükrözéses szimmetriaelemmel rendelkezik a tércsoport. Könnyebb hivatkozás kedvéért a függelékben felsoroljuk ezt a 48 elemet.

A csavarszerkezetektől eltekintve a $\mathbf{k} = 0$ -hoz tartozó ábrázolások és a Brillouin-zóna határán levő magas szimmetriájú \mathbf{k} vektorokhoz tartozó ábrázolások jönnek

számításba a szerkezet leírásánál. Ezek a vektorok a következők [10]:

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \left(0, 0, \frac{\pi}{a}\right), \quad \mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = \left(\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right) \quad \text{és}$$

$$\mathbf{k} = \frac{1}{4}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = \left(\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{2a}\right).$$

A $\mathbf{k}=0$ esetében a mágneses cella megegyezik a kémiai elemi cellával és ezért az ehhez a vektorhoz tartozó ábrázolások csak ferromágneses szerkezetet írhatnak le. A többi \mathbf{k} vektor olyan szerkezetet ad, melyben a mágneses cella egy vagy több irányban nagyobb, mint a kémiai elemi cella és ezek antiferromágneses szerkezetet adhatnak. A neutrondiffrakciós mérésekből ismert, hogy mangán esetén a mágneses cella nem haladja meg a Bravais-cella méreteit. A felsorolt \mathbf{k} vektorok közül a $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ vektorhoz tartozó ábrázolások rendelkeznek ilyen transzformációs tulajdonsággal és ezért a továbbiakban elég ezzel foglalkoznunk.

A tércsoportok irreducibilis ábrázolásait Kovaljev [10] könyvében találjuk meg.

A $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ vektorhoz 10 irreducibilis ábrázolás tartozik, az ezekhez tartozó bázisfüggvényeket kell beírni a mágneses sűrűség (II. 3.2) kifejtésébe. Az irreducibilis ábrázolások közül τ_1 egységábrázolás kivételével a többi eleget tesz a (II. 3.5) feltételnek, vagyis azok nem adnak mágneses momentumot a mangán atomok helyén.

Állítsuk elő mindenekelőtt a \mathbf{k} vektor kis-csoportjához tartozó ábrázolásból a tércsoport egy ábrázolását az (I.1) fejezetben leírt módon. A kis-csoport elemei: $h_1, h_2, h_3, h_4, h_{13}$ és h_{25} és ezeknek az elemeknek a szorzatai, összesen 16 elem. A h_5 és h_9 elem a $\mathbf{k}_1 = \left(0, 0, \frac{\pi}{a}\right)$ vektort a $\mathbf{k}_2 = \left(0, \frac{\pi}{a}, 0\right)$, illetve $\mathbf{k}_3 = \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right)$ vektorba viszi át, a többi szimmetriaművelet pedig ezeket a vektorokat egymásba viszi, tehát a tércsoport ábrázolásának csillaga ezt a három vektort tartalmazza.

A kis-csoport egységábrázolásának Φ_1 bázisfüggvényéből előállítjuk a

$$\Phi_2 = T(h_5)\Phi_1, \quad \Phi_3 = T(h_9)\Phi_1 \quad (\text{III. 1.1})$$

függvényeket és ezek alkotják a tércsoport ábrázolásának bázisát. Transzlációs Φ_1, Φ_2 , ill. Φ_3 a $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$, ill. \mathbf{k}_3 vektor szerint transzformálódik.

Az $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ egység axiálvektorokkal megszorozva ezeket a Φ függvényeket, kilenc függvényt kapunk, melyen a tércsoport már reducibilisen ábrázolódik. A ki-redukálás során egy három- és egy hatdimenziós ábrázolást kapunk, melyek a kis-csoport τ_3 és τ_9 ábrázolásainak kiterjesztésével kaphatók, vagyis

$$\tau_1 \otimes V = \tau_3 + \tau_9, \quad T^{(1)} \otimes V = T^{(3)} + T^{(9)},$$

ahol V az axiálvektor ábrázolás. A kisábrázolások és a Φ_2 és Φ_3 bázisfüggvényeket

definiáló (III. 1.1) összefüggés ismeretében a tércsoport ábrázolásának mátrixai (I. 1.9) alapján:

$$T^{(3)}(h_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$T^{(3)}(h_4) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_5) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_9) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T^{(3)}(h_{13}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_{25}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(III. 1.2)

$$T^{(9)}(h_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad T^{(9)}(h_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$T^{(9)}(h_3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad T^{(9)}(h_4) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(III. 1.3)

$$T^{(9)}(h_5) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad T^{(9)}(h_9) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T^{(9)}(h_{13}) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad T^{(9)}(h_{25}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A többi szimmetriaelemhez tartozó mátrix ezekből szorzással meghatározható. A kiredukálás során az új bázisfüggvényeket is megkaphatjuk. Könnyű belátni, hogy a fenti transzformációs tulajdonságoknak az alábbi bázisfüggvények tesznek eleget; a háromdimenziós ábrázolásnál

$$\Psi_1^{(3)} = \mathbf{e}_z \Phi_1, \quad \Psi_2^{(3)} = \mathbf{e}_y \Phi_2, \quad \Psi_3^{(3)} = \mathbf{e}_x \Phi_3, \quad (\text{III. 1.4})$$

a hatdimenziós ábrázolásnál pedig

$$\begin{aligned} \Psi_1^{(6)} &= \mathbf{e}_x \Phi_1, & \Psi_2^{(6)} &= \mathbf{e}_y \Phi_1, & \Psi_3^{(6)} &= \mathbf{e}_z \Phi_2, \\ \Psi_4^{(6)} &= \mathbf{e}_x \Phi_2, & \Psi_5^{(6)} &= \mathbf{e}_y \Phi_3, & \Psi_6^{(6)} &= \mathbf{e}_z \Phi_3. \end{aligned} \quad (\text{III. 1.5})$$

Megjegyezzük, hogy a Kovaljev könyvben szereplő τ_9 mátrix kiterjesztésével más mátrixalakot kapnánk, mely a

$$\begin{aligned} \Psi'_1 &= (\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y) \Phi_1 & \Psi'_2 &= (\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) \Phi_1 \\ \Psi'_3 &= (\mathbf{e}_z + i\mathbf{e}_x) \Phi_2 & \Psi'_4 &= (\mathbf{e}_z - i\mathbf{e}_x) \Phi_2 \\ \Psi'_5 &= (\mathbf{e}_z + i\mathbf{e}_z) \Phi_3 & \Psi'_6 &= (\mathbf{e}_y - i\mathbf{e}_z) \Phi_3 \end{aligned} \quad (\text{III. 1.6})$$

bázisnak felelne meg. A kettőt egy unitér transzformáció köti össze. Azért használtuk a fenti bázist, mert így közvetlenül látszik az ábrázolási mátrixok valós volta.

(II. 2.7) alapján a mágnesezettség így írható:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 c_i^{(3)} \Psi_i^{(3)} + \sum_{j=1}^6 c_j^{(6)} \Psi_j^{(6)}. \quad (\text{III. 1.7})$$

A következő lépésként az ezekből az együtthatókból felépíthető másodrendű és negyedrendű invariánsokat kell meghatározni, feltételezve, hogy ezután nem a Ψ függvényeket, hanem a c együtthatókat tekintjük transzformálandó mennyiségnek. A c -k transzformációját megadó mátrixok a fent megadott mátrixok transzponáltjai.

A két irreducibilis ábrázolást egymástól függetlenül vizsgálhatjuk, mert vegyes másodrendű invariáns nem képezhető belőlük. Nézzük először a τ_3 ábrázolást. Másodrendű invariáns csak egy van, mégpedig $(c_1^{(3)})^2 + (c_2^{(3)})^2 + (c_3^{(3)})^2$. Negyedrendű invariánst kettőt készíthetünk:

$$[(c_1^{(3)})^2 + (c_2^{(3)})^2 + (c_3^{(3)})^2]^2, \quad (c_1^{(3)})^4 + (c_2^{(3)})^4 + (c_3^{(3)})^4. \quad (\text{III. 1.8})$$

Az invariánsok megkeresésének egy csoportelméleti módja megtalálható [8]-ban. A hatdimenziós ábrázolás vizsgálatánál egy ennél egyszerűbb módszert mutatunk majd be.

A szabadenergia kifejezése (II. 2.12) alapján így írható:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + A [(c_1^{(3)})^2 + (c_2^{(3)})^2 + (c_3^{(3)})^2] + \\ &+ B_1 [(c_1^{(3)})^2 + (c_2^{(3)})^2 + (c_3^{(3)})^2]^2 + \\ &+ B_2 [(c_1^{(3)})^4 + (c_2^{(3)})^4 + (c_3^{(3)})^4] + \dots \end{aligned} \quad (\text{III. 1.9})$$

A szabadenergia kifejezését minimalizálva $A < 0$, $B_1 > 0$, $B_2 > 0$ feltételek esetén, a következő megoldásokat kapjuk (elhagyva az ábrázolásra jellemző felső indexet):

1. $c_1 \neq 0$, $c_2 = c_3 = 0$ vagy
 $c_2 \neq 0$, $c_1 = c_3 = 0$ vagy
 $c_3 \neq 0$, $c_1 = c_2 = 0$
2. $c_1^2 = c_2^2 \neq 0$, $c_3 = 0$ vagy (III. 1.10)
 $c_1^2 = c_3^2 \neq 0$, $c_2 = 0$ vagy
 $c_2^2 = c_3^2 \neq 0$, $c_1 = 0$
3. $c_1^2 = c_2^2 = c_3^2 \neq 0$.

Ez lényegében három különböző típusú megoldást jelent. Az első típusnál

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = c_1 \Psi_1^{(3)} \quad \text{vagy} \quad \mathbf{M}(\mathbf{r}) = c_2 \Psi_2^{(3)} \quad \text{vagy} \quad \mathbf{M}(\mathbf{r}) = c_3 \Psi_3^{(3)}. \quad (\text{III. 1.11})$$

(III. 1.4) beírásával kapjuk, hogy ezek z , x , ill. Y irányú mágneses momentumú szerkezetet adnak. A Φ_1 függvény translációs tulajdonságából az is következik, hogy az (x, y) síkban a momentumok paralelek, a z irányban viszont a Bravais-cella félmagasságában levő atomokon a momentum antiparalelen áll. Az z irányú momentumú szerkezetet mutatja az 1a ábra. A köbös szimmetria miatt ilyen szerkezet az x és y irányban is kialakulhat. Ezeket írja le a $c_2 \Psi_2^{(3)}$ és $c_3 \Psi_3^{(3)}$ momentumsűrűség. A mágneses kristály szimmetriaműveletei a következők: h_1 , Rh_2 , Rh_3 , h_4 , Rh_{13} , h_{25} és ezek szorzatai. A mágneses elemi cella alapvektorai az ábrán láthatók. Az egyik tengely kitüntetett volta miatt, a spin-rács kölcsönhatás következtében, a cella deformálódhat a szimmetria további csökkenése nélkül és tetragonállissá válhat. A momentumok a tetragonális tengely irányában fekszenek.

A második megoldás-típusnál válasszuk ki a $c = c_2 = c_3 \neq 0$, $c_1 = 0$ esetet. Az ennek megfelelő momentumsűrűség

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = c_2 \Psi_2^{(3)} + c_3 \Psi_3^{(3)} = c(\mathbf{e}_y \Phi_2 + \mathbf{e}_x \Phi_3). \quad (\text{III. 1.12})$$

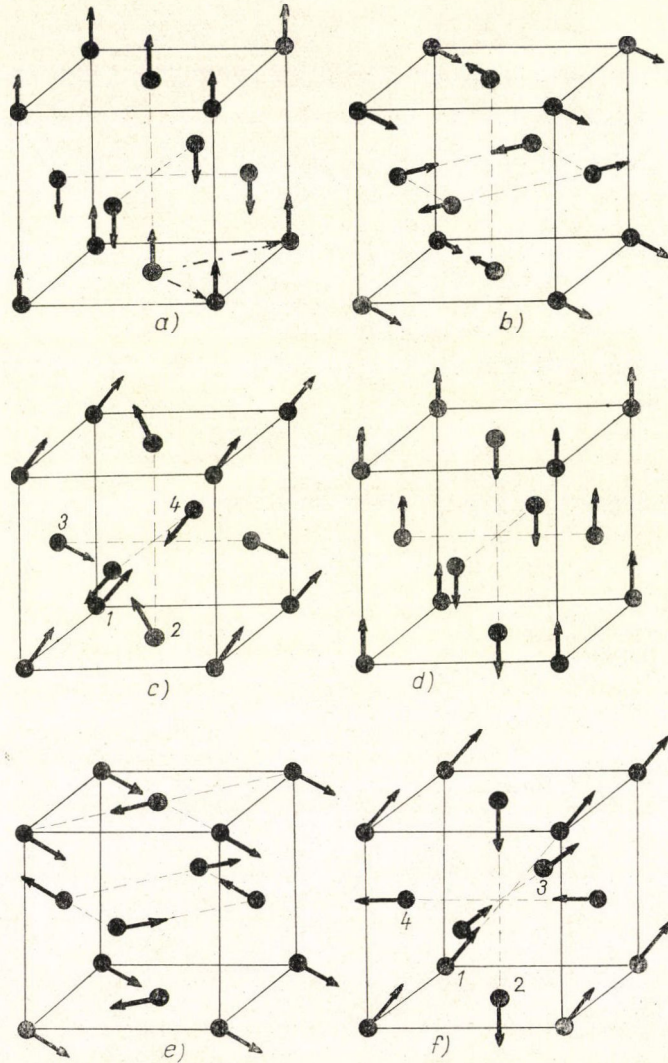
Ez az (x, y) síkban fekvő momentumot ír le. A translációs tulajdonság miatt (Φ_2 a $(0, \frac{\pi}{a}, 0)$, Φ_3 pedig a $(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ vektor szerint transzformálódik) x irányban a -val történő eltolásnál az x komponensek előjelet váltanak, y irányban haladva pedig az y komponensek váltanak előjelet. Ezt a szerkezetet mutatja az 1b ábra. Ebben a típusban a többi kombináció is hasonló szerkezetet ad, mindig lapátló irányában mutatnak a momentumok. A mágneses cella egybeesik a Bravais-cellával.

Végül a harmadik típusnál nézzük a $c_1 = c_2 = c_3 = c \neq 0$ esetet. A mágneses momentum sűrűsége

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = c(\mathbf{e}_z \Phi_1 + \mathbf{e}_y \Phi_2 + \mathbf{e}_x \Phi_3). \quad (\text{III. 1.13})$$

Ebből olyan nem-kollineáris szerkezetet kapunk, melyben a momentum a térátlók irányába mutat. Az elemi cellában található négy különböző atomon a momentumok $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, ill. $[1\bar{1}\bar{1}]$ irányúak (l. 1c ábrát).

A hatdimenziós $T^{(9)}$ ábrázoláshoz tartozó szerkezetek vizsgálatánál is első feladatunk a másod- és negyedrendű invariánsok meghatározása. A másodrendű invariáns itt $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_6^2$. A negyedrendű invariánsok meghatározására az alábbi módszert alkalmaztuk: a c_i együtthatókból előállítottunk egy tetszőleges negyedrendű kombinációt, például $c_1^2 c_2 c_5$ -t és megnéztük, hogy a tércsoport elemei mibe viszik át ezt a kifejezést. Ha egy szimmetriaelem hatására új kombináció jelent meg, akkor ezt hozzáadtuk a kifejezéshez és az így bővített kifejezésre alkalmaztuk a



1. ábra. Lapcentrált köbös kristályban a $\mathbf{k} = (0, 0)$ vektorhoz tartozó megengedett mágneses szerkezetek

szimmetriaelemeket, amíg olyan negyedrendű tagok összegéből álló kifejezést nem kaptunk, mely már invariáns volt minden szimmetriaművelettel szemben. Ezután vettünk egy eddig nem szerepelt másik negyedrendű kifejezést és ezzel is megismételtük a fenti eljárást. Az összes negyedrendű kifejezésen végigmenve így, megkapjuk az összes negyedrendű invariánst. A jelen példában az így kapott invariánsok, alkalmas lineárkombinációkban, a következők:

$$\begin{aligned} & (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_6^2)^2, \quad (c_1^2 - c_2^2 + c_3^2 - c_4^2 + c_5^2 - c_6^2)^2 \\ & c_1^4 + c_2^4 + c_3^4 + c_4^4 + c_5^4 + c_6^4, \quad c_1^2 c_2^2 + c_3^2 c_4^2 + c_5^2 c_6^2. \end{aligned} \quad (\text{III. 1.14})$$

A (III. 1.3)-ban felírt mátrixok megengednének egyéb invariánsokat is, pl. $c_1^3 c_4 + c_2^3 c_5 + c_3^3 c_6 + c_4^3 c_1 + c_5^3 c_2 + c_6^3 c_3$ -t, a translációval szemben viszont ez a kifejezés nem lenne invariáns. Beírva az invariánsokat a (II. 2.12) kifejezésbe, a minimalizálás után megkapjuk c -k értékeit. Az összes lehetséges szerkezet meghatározása helyett néhány tipikus példát mutatunk be.

A legegyszerűbb megoldástípus az, melynél csak az egyik c vesz fel zérustól különböző értéket. Pl. $c_3 \neq 0$ esetben $\mathbf{M}(\mathbf{r})\Phi = c_3 \mathbf{e}_z \Phi_2$. Az (x, z) síkban a momentumok paralelek. Az y irányban haladva ezek a ferromágneses síkok antiferromágnesesen csatolódnak (l. 1d ábrát).

Egy másik szerkeztípust kapunk abból a megoldásból, ha $c_1 = c_5 = c \neq 0$, $c_2 = c_3 = c_4 = c_6 = 0$. A momentumok most is egyforma nagyságúak lesznek, de a szerkezet nem kollineáris. Az le ábrán mutatjuk be ezt a szerkezetet.

Végül olyan szerkezetek is lehetségesek, melyekben nem minden mangán atom momentuma azonos nagyságú, sőt az is lehetséges, hogy egyes mangán atomokon nincs irányított momentum. Pl. a $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = c \neq 0$ esetben

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = c [\mathbf{e}_x(\Phi_1 + \Phi_2) + \mathbf{e}_y(\Phi_1 + \Phi_3) + \mathbf{e}_z(\Phi_2 + \Phi_3)]. \quad (\text{III. 1.15})$$

Az ennek megfelelő, az 1f ábrán bemutatott szerkezet olyan, hogy a négy mangán atom momentuma rendre az $[111]$, $[00\bar{1}]$, $[0\bar{1}0]$ és $[\bar{1}00]$ irányba mutat. Az oldallapokon levő atomok momentumai egyenlők és éppen kikompenzálják a csúcson levő atom momentumát.

Ily módon meghatározhatjuk mindazokat az antiferromágneses szerkezeteket, melyek lapcentrált köbös kristályban kialakulhatnak, ha a mágneses cella mérete nem haladja meg a Bravais-celláét. A kísérletek [18] arra utalnak, hogy a γ -mangán mágneses szerkezete ezek közül az 1a ábrán bemutatott szerkezetnek felel meg. Az $\alpha - \gamma$ fázisátalakulás miatt a mérések bizonytalanok.

b) A Mn_3Pt és Mn_3Rh mágneses szerkezete

Mn_3Rh rendezett ötvözetben Kowel és Kasper [19] neutroindiffrakciós mérései nem kollineáris antiferromágneses szerkezet jelenlétét mutatták. Mn_3Pt vizsgálatokor Sidhu és munkatársai [20] két egymásutáni fázisátalakulást és két különböző antiferromágneses fázis fellépését észlelték, de nem írták le pontosan a két szerkezetet. Ez a körülmény tette indokolttá a $\text{Mn}_3(\text{Pt}, \text{Rh})$ ötvözetrendszerben lejátszódó fázisátalakulások további kísérleti vizsgálatát [21]. A neutroindiffrakciós mérések kiértékelésének megkönnyítésére meghatároztuk azokat a mágneses szerkezeteket, melyek másodrendű fázisátalakulással létrejöhetnek.

Nem vizsgáljuk az összes lehetőséget, hanem csak azokat, melyek a kísérlethől ismert translációs tulajdonságoknak eleget tesznek. A mérések szerint Mn_3Rh -ban a mágneses elemi cella egybeesik a kémiai elemi cellával, Mn_3Pt -ben pedig a szuper-reflexiók fellépése egy irányban duplázódott mágneses cellára utal.

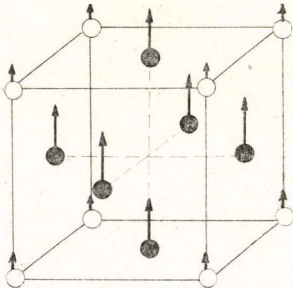
A rendezett Mn_3Pt és Mn_3Rh Cu_3Au típusú köbös kristályszerkezettel rendelkezik, tércsoportja $O_h^1 (Pm\ 3m)$. A Pt, ill. Rh atomok egy kocka csúcspontjain helyezkednek el, a Mn atomok pedig a lapközepeken.

A fent említett translációs tulajdonságokból következik, hogy a mágneses momentum sűrűségének (II. 3.2) kifejtésében csak a $\mathbf{k} = 0$ -hoz és a $\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_3 = \left(0, 0, \frac{\pi}{2a}\right)$ -hoz tartozó ábrázolások bázisfüggvényeit kell figyelembe venni.

Vizsgáljuk először a $\mathbf{k} = 0$ esetet. Az O_h^1 tércsoportban a $\mathbf{k} = 0$ vektorhoz 10 ábrázolás tartozik [10], ezek közül azonban csak a τ_1 egydimenziós és τ_3 kétdimenziós ábrázolás ír le mágneses momentumot a mangán atomok helyén, a csúcson levő Rh vagy Pt atomok esetleges momentumát csak τ_1 írhatja le. A τ_1 irreducibilis ábrázolás bázisfüggvényét Φ_1 -gyel jelölve az axiálvektorokkal szorzott $\Psi_1 = \mathbf{e}_x \Phi_1$, $\Psi_2 = \mathbf{e}_y \Phi_1$ és $\Psi_3 = \mathbf{e}_z \Phi_1$ hármas egy irreducibilis ábrázolás bázisfüggvényeit adja, mégpedig a τ_3 ábrázolását. (II. 3.7) alapján felírva $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ -t ezekkel a függvényekkel, meghatározhatjuk a másod- és negyedrendű invariánsokat, melyek:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2, \quad (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2)^2, \quad c_1^4 + c_2^4 + c_3^4. \quad (\text{III. 1.16})$$

Ezek az invariánsok azonosak a (III. 1.8)-ban kapott invariánsokkal és ezért a minimalizálás eredményeképpen a (III. 1.10)-ben felsorolt megoldástípusokat kapjuk. Az első típusból a $c_3 \neq 0$ esetet véve $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = c \mathbf{e} \Phi_1$ ferromágneses szerkezetet ír le z irányú momentummal. Az Rh atomokon is lehet irányított momentum. Ez a szerkezet látható a 2. ábrán. Az ehhez a megoldástípushoz tartozó másik két esetben x , illetve y irányú momentummal kaptunk ferromágneses szerkezetet.



2. ábra. Cu_3Au típusú kristály lehetséges ferromágneses szerkezete. A momentum [100], [110] vagy [111] irányú lehet

A második megoldástípusnál is (pl. $c_1 = c_2 = c \neq 0$) ferromágneses szerkezetet kapunk, de a momentumok itt nem az élek, hanem a lapátlók irányába mutatnak. A harmadik megoldástípus pedig az [111] irányú momentummal rendelkező ferromágneses szerkezetet írhat le. Ezekben az esetekben is lehet irányított momentum az Rh atomokon, mégpedig az Mn atomok momentumával paralel vagy antiparalel beállásban és azokétól különböző nagyságú momentummal.

A τ_3 ábrázolást vizsgálva a két bázisfüggvényt jelöljük $\Phi_1^{(3)}$ és $\Phi_2^{(3)}$ -nek. Az egység axiálvektorokkal szorozva a kapott hat függvényen a tércsoport reducibilisen ábrázolódik, kiredukálással a τ_4 és τ_5 ábrázolásokat kapjuk. Könnyen belátható, hogy az ezekhez az ábrázolásokhoz tartozó bázisfüggvények a következők: a τ_4 ábrázoláshoz

$$\begin{aligned} \Psi_1^{(4)} &= \mathbf{e}_x (\Phi_1^{(3)} - \varepsilon^2 \Phi_2^{(3)}), & \Psi_2^{(4)} &= \mathbf{e}_y (\varepsilon^2 \Phi_1^{(3)} - \Phi_2^{(3)}), \\ \Psi_3^{(4)} &= \mathbf{e}_z (\varepsilon \Phi_4^{(3)} - \varepsilon \Phi_2^{(3)}) \end{aligned} \quad (\text{III. 1.17})$$

a τ_5 ábrázoláshoz pedig

$$\begin{aligned}\psi_1^{(5)} &= \mathbf{e}_x(\Phi_1^{(3)} + \varepsilon^2 \Phi_2^{(3)}), & \psi_2^{(5)} &= \mathbf{e}_y(\varepsilon^2 \Phi_1^{(3)} + \Phi_2^{(3)}) \\ \psi_3^{(5)} &= \mathbf{e}_z(\varepsilon \Phi_1^{(3)} + \varepsilon \Phi_2^{(3)}),\end{aligned}\quad (\text{III. 1.18})$$

ahol $\varepsilon = \exp\left(i \frac{2\pi}{3}\right)$. A transzformációs mátrixok alakjából leolvasható a Φ függvénynek az Mn atomok helyén felvett relatív értéke is. 1, 2, ill. 3-mal jelölve a $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$, ill. $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ helyeken ülő Mn atomokat, azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned}\Phi_1^{(3)}(1) &= \Phi_1^{(3)}, & \Phi_1^{(3)}(2) &= \varepsilon \Phi_1^{(3)}, & \Phi_1^{(3)}(3) &= \varepsilon^2 \Phi_1^{(3)}(1), \\ \Phi_2^{(3)}(1) &= \varepsilon \Phi_1^{(3)}(1), & \Phi_2^{(3)}(2) &= \Phi_1^{(3)}(1), & \Phi_2^{(3)}(3) &= \varepsilon^2 \Phi_2^{(3)}(1).\end{aligned}\quad (\text{III. 1.19})$$

Ezeket beírva (III. 1.7) és (III. 1.18) kifejezésébe

$$\begin{aligned}\psi_1^{(4)}(1) &= 0, & \psi_1^{(4)}(2) &= i\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_1^{(4)}(3) &= -i\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1), \\ \psi_2^{(4)}(1) &= -i\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_2^{(4)}(2) &= 0, & \psi_2^{(4)}(3) &= i\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1), \\ \psi_3^{(4)}(1) &= i\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_3^{(4)}(2) &= -i\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_3^{(4)}(3) &= 0,\end{aligned}\quad (\text{III. 1.20})$$

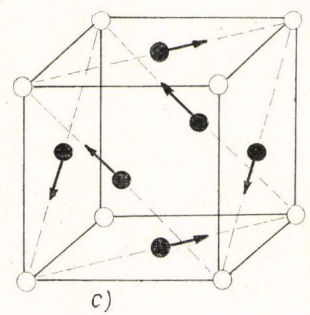
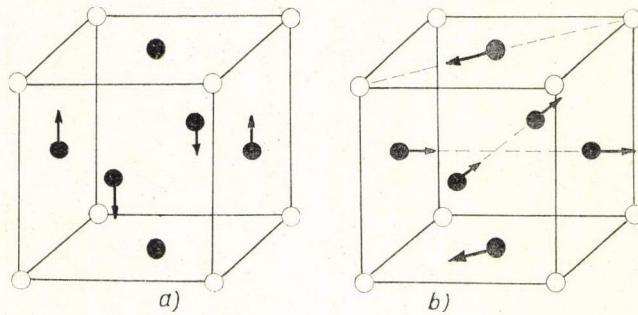
illetve a τ_5 ábrázolásához tartozó bázisfüggvényeknél

$$\begin{aligned}\psi_1^{(5)}(1) &= 2\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_1^{(5)}(2) &= -\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_1^{(5)}(3) &= -\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1), \\ \psi_2^{(5)}(1) &= -\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_2^{(5)}(2) &= 2\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_2^{(5)}(3) &= -\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1), \\ \psi_3^{(5)}(1) &= -\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_3^{(5)}(2) &= -\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1), & \psi_3^{(5)}(3) &= 2\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1).\end{aligned}\quad (\text{III.1.21})$$

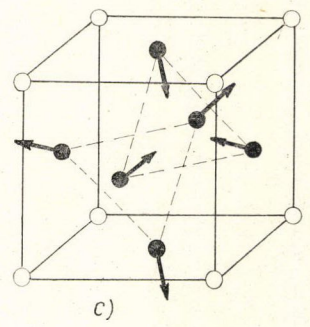
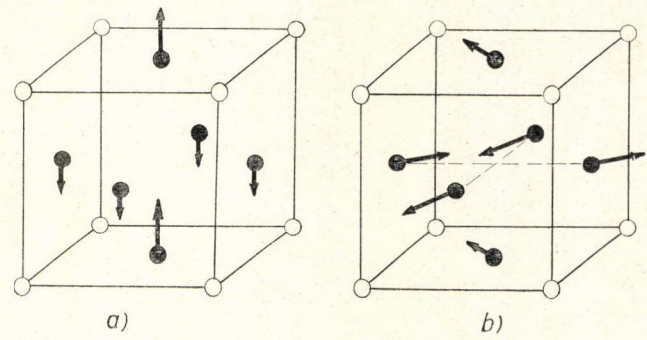
Mindkét ábrázolásnál a másod- és negyedrendű invariánsok megegyeznek a (III. 1.16), ill. (III. 1.8)-ban felsoroltakkal és ezért a minimalizálás után a (III. 1.10) megoldástípusokat kapjuk. Először a τ_4 ábrázoláshoz tartozó (III. 1.20) bázisfüggvényekkel leírt szerkezetet nézzük. Rögtön megemlítjük, hogy a ródium atomok helyére a (II. 3.4) Kovaljev-féle feltétel teljesül és azért ezeken az atomokon mágneses momentum nincs. Az első típusú megoldásnál a $c_3 \neq 0$ esetet véve (III. 1.20)-ból láthatóan az alap- és fedőlapon levő Mn atom momentuma zérus, az oldallapokon levő Mn atomok momentumai pedig kikompenzálják egymást. Ez a szerkezet látható a 3a ábrán. A második megoldástípusból a $c_1 = c_2 = c \neq 0$ esetet mutatja a 3b ábra. Itt $\mathbf{M}(1) \sim -\mathbf{e}_y$, $\mathbf{M}(2) \sim \mathbf{e}_x$ és $\mathbf{M}(3) \sim -\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y$. Végül a harmadik megoldástípusnál olyan háromszögszerkezetet kapunk, melyben a momentumok a lapátlók irányában fekszenek (l. a 3c ábrát). Az egyes atomokon levő momentumok:

$$\mathbf{M}(1) \sim -\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{M}(2) \sim \mathbf{e}_x - \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{M}(3) \sim -\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y.$$

A τ_5 ábrázoláshoz tartozó (III. 1.21) bázisfüggvények segítségével is megnézhetjük a három típusú megoldáshoz tartozó mágneses szerkezeteket. Ezek a szerkezetek láthatók a 4. ábrán. Itt is adódik egy háromszög szerkezet, de azzal a különbséggel a 3c ábrán mutatott szerkezethez képest, hogy a momentumok itt az (111) síkon belül a $[2 \bar{1} \bar{1}]$, $[\bar{1} 2 \bar{1}]$ és $[\bar{1} \bar{1} 2]$ irányba mutatnak.



3. ábra. Cu_3Au típusú kristályban a τ_4 ábrázolásához tartozó antiferromágneses szerkezetek

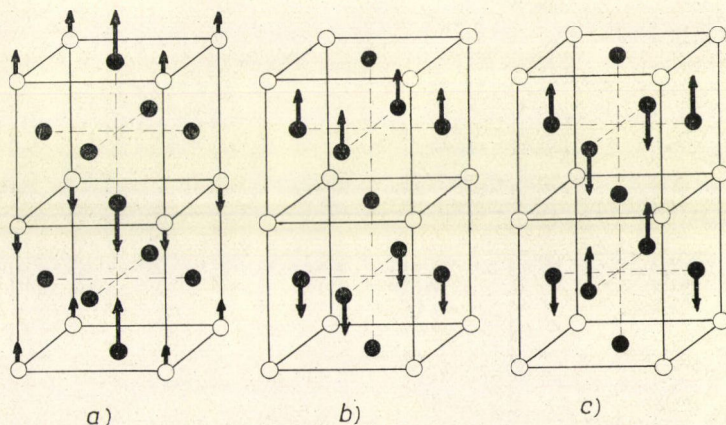


4. ábra. Cu_3Au típusú kristályban a τ_5 ábrázolásához tartozó antiferromágneses szerkezetek

Egy dologról elfeledkeztünk az előzőekben, pedig ez egyes esetekben igen lényeges lehet. Arról ugyanis, hogy a τ_5 ábrázolás kétszer szerepelt, először a τ_1 , másodsor a τ_3 ábrázolás bázisfüggvényeinek és az axiálvektoroknak összeszorzásából kapott függvények kiredukálásánál. A két esetet külön vizsgáltuk és így kaptunk ferro-, ill. antiferromágneses szerkezeteket. Valójában azonban a kétszer fellépő τ_5 ábrázolást együttesen kellett volna vizsgálni, figyelembe véve, hogy a két esethez tartozó c együtthatókból vegyes másod-, ill. negyedrendű invariánsok is előállíthatók. A lehetséges szerkezetek szempontjából ez azt jelenti, hogy a τ_5 ábrázolásból nem tisztán ferro-, ill. antiferromágneses szerkezetet kapunk, hanem mindig megjelenik a ferromágneses szerkezetre ráakódva az ugyanolyan típusú megoldáshoz tartozó antiferromágneses szerkezet is és fordítva. A 4c ábrán látható antiferromágneses szerkezettel kapcsolatban pl. ez azt jelenti, hogy az (111) síkban fekvő komponensekkel együtt megjelenhet [111] irányú ferromágneses komponens is. Az ily módon járulékosan megjelenő komponens várhatóan kis amplitúdójú, mert jelenléte anizotrópia erővel kapcsolatos [21].

Ha az egyes komponensek nagyságrendi viszonyairól nem akarunk semmit mondani, és csak a kristály mágneses szimmetriája érdekel, akkor elég minden ábrázolást csak egyszer vizsgálni. Ebben az esetben azonban nem alkalmazható a momentum sűrűség meghatározására a fenti módszer, hanem a (II. 3) fejezet végén leírtak szerint kell eljárunk.

Mn_3Rh mágneses szerkezete a neutrondifrakciós mérések szerint a 4c ábrán bemutatott szerkezet. A fent említett megfontolások szerint a mágneses szimmetria megengedné, hogy [111] irányú eredő momentum jelenjen meg, a szuszceptibilitásmérések szerint viszont nincs kimutatható nagyságú eredő momentum. Megemlít-



5. ábra. Cu_3Au típusú kristályban egy irányban duplázott cellával kialakuló antiferromágneses szerkezetek

jük, hogy Mn_3Pt -ben is találtak hasonló háromszögszerkezetet, ez azonban elsőrendű fázisátalakulással jön létre.

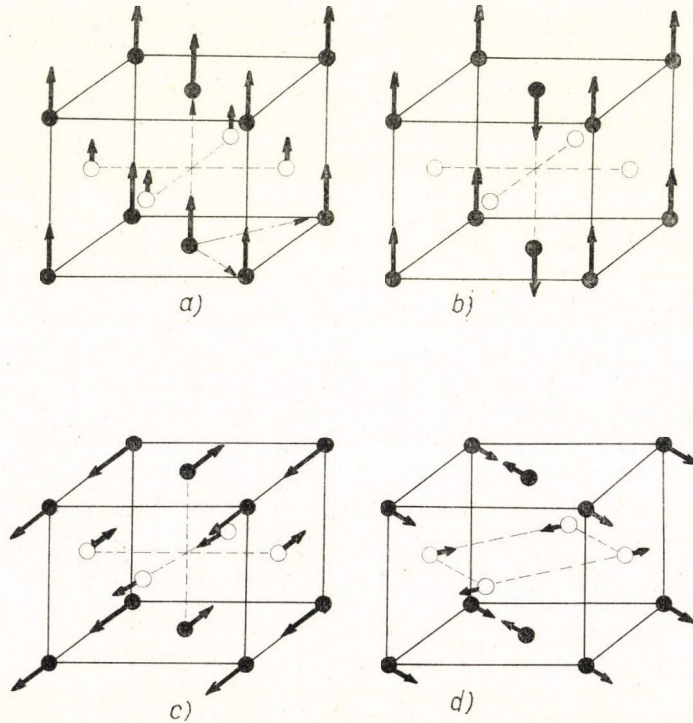
Mn_3Pt -ben a paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással kialakuló mágneses szerkezetben a mágneses cella mérete egy irányban nagyobb, mint a kémiai elemi cella. Anélkül, hogy a számolás részleteibe itt belemennénk, megjegyezzük,

hogy a lehetséges mágneses szerkezetnek két lényeges vonása van. Az egyik az, hogy egyirányú duplázódás esetén a momentum csak ennek a tengelynek az irányában mutathat, a másik pedig az, hogy vagy csak az alaplapon van momentum, vagy csak az oldallapon, de egyszerre nem jelenhet meg minden Mn atomon mágneses momentum. Az egymás fölötti rétegekben a momentumok antiparalelek. Az alaplapon egyértelmű a momentumok elhelyezkedése, ilyenkor a Pt atomokon is lehet rendezett momentum. Az oldallapon viszont kétféleképpen lehet a momentumokat elhelyezni. Ezeket a szerkezeteket mutatja az 5. ábra. A kísérleti adatok arra utalnak, hogy a rendezett Mn_3Pt ötvözetben az 5c ábrán látható szerkezet valósul meg.

c) Az $MnPt$ és $MnPd$ mágneses szerkezete

Következő példaként az 50–50%-os összetételű $MnPt$, illetve az azonos kristályszerkezetű $MnPd$ ötvözetet vizsgáljuk. Ugyancsak $CuAuI$ típusú D_{4h}^1 ($P4/mmm$) tércsoportú kristályszerkezettel rendelkezik még néhány más mangánötvözet is, így megfontolásaink azokra is igazak. $Mn Au$ [22], $Mn Ni$ [23], $Mn Rh$ [24] és $Mn Pt$ [25] esetén már korábbi mérések kimutattak antiferromágneses szerkezetet, a $Mn Pd$ [26] szerkezetét pedig az intézetben vizsgáltuk.

Megint csak egy meghatározott cellával rendelkező mágneses szerkezetet vizsgálunk. A 6. ábrán látható, a primitív tetragonális cellához képest kétszeres térfogatú



6. ábra. $CuAuI$ típusú kristályszerkezetben lehetséges mágneses szerkezetek

cellában indexelhetők a reflexiók, és ezért az ilyen cellájú szerkezeteket keressük. A korábban bemutatott és nagy csoportelméleti apparátust igénylő számolással szemben itt most egy igen egyszerű módszert mutatunk be, ez azonban csak ilyen egyszerű szerkezeteknél jelent könnyítést.

A translációs tulajdonságokból következik, hogy vagy minden Mn atom momentuma paralel (l. 6a ábrát), vagy az alaplap közepén levőé antiparalel a csúcson levő momentumokhoz képest. A tényleges feladat a momentumoknak a kristálytani tengelyekhez viszonyított helyzetének meghatározása. A csúcson levő atom momentuma legyen $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$. Nézzük meg a tércsoport elemeinek hatását ezekre a momentumkomponensekre:

	h_1	h_2	h_3	h_4	h_{13}	h_{14}	h_{15}	h_{16}	h_{25}
M_x	M_x	M_x	$-M_x$	$-M_x$	$-M_y$	$-M_y$	M_y	M_y	M_x
M_y	M_y	$-M_y$	M_y	$-M_y$	$-M_x$	M_x	$-M_x$	M_x	M_y
M_z	M_z	$-M_z$	$-M_z$	M_z	$-M_z$	M_z	M_z	$-M_z$	M_z

Ha a cellában több atom van, akkor mindegyikre fel kell írunk a komponensek transzformációs tulajdonságait. Határozzuk meg ezután az ezekből a komponensekből felépíthető másod- és negyedrendű invariánsokat. A jelen példában ezek:

$$M_x^2 + M_y^2, \quad M_z^2, \quad (M_x^2 + M_y^2)^2, \quad M_x^4 + M_y^4, \quad M_z^4, \quad (M_x^2 + M_y^2) M_z^2.$$

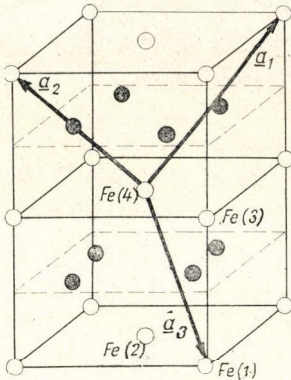
A szabadenergia kifejezését (II. 3.12)-hez hasonlóan írjuk fel, de a c -ből felépített invariánsok helyett ezeket az invariánsokat használjuk, majd az M_z komponensek szerint minimalizálunk azzal a feltétellel, hogy az egyik másodrendű invariáns együtthatója negatív, a többi együttható pozitív. Végül is háromféle megoldást kapunk:

1. $M_z \neq 0, \quad M_x = M_y = 0$
2. $M_x \neq 0, \quad M_x = M_z = 0$ vagy
 $M_y \neq 0, \quad M_x = M_z = 0$
3. $M_x^2 = M_y^2 \neq 0, \quad M_z = 0.$

A momentum tehát a tetragonális tengely irányába, vagy arra merőleges él, vagy lapátló irányába mutat. Ez a háromféle szerkezet látható a 6b, c és d ábrán.

Eddig nem vizsgáltuk azt, hogy vajon lehet-e irányított momentum az oldal-lap közepeken ülő nem mangán atomokon. A Mn atomok momentumának ismeretében megnézhetjük, hogy lehet-e a Pt, ill. Pd atomokhoz olyan momentum-irányítást rendelni, mely nem változtatja meg a Mn atomok momentumai által megszabott mágneses szimmetriát. Ha ilyen irányítás lehetséges, mint ahogy a 2. és 3. megoldástípusnál ez a helyzet, akkor a Pt, ill. Pd atomok is rendelkezhetnek irányított momentummal. A nagyságrendi viszonyokról annyit mondhatunk, hogy mivel a Pt atomok helyén az első szomszédoktól származó effektív tér zérus, a távolabbi szomszédok, ill. az anizotrópia effektusok hatása pedig kicsi, a Pt atomokon levő irányított momentum nagysága nagyságrenddel kisebb, mint a Mn atomok momentuma.

A neutrondiffrakciós mérések szerint az MnPt, ill. MnPd mágneses szerkezete a 6c, ill. d ábrán bemutatott szerkezetek valamelyike. A Mn atomok ülnek a csúcson, a Pt, ill. Pd atomok pedig a lapközepeken. A porfelvétel alapján a kétféle momentumirányítás között nem lehet különbséget tenni. Megemlítjük, hogy Kasper és Kouvel [23] MnNi esetén általánosabb szerkezeteket is vizsgált, mint az itt tárgyaltak, de azok a paramágneses fázisból elsőrendű fázisátalakulással jöhetnek csak létre.



7. ábra. FeGe₂ Bravais-cellája a bázisvektorokkal

2. FeGe₂ mágneses szerkezete

FeGe₂ mágneses szerkezetét többen vizsgálták kísérletileg, az eredmények között azonban több ellentmondás akadt. Yasukochi és munkatársai [27] gyenge ferromágnességet észleltek, Pauthenet [28], valamint Forsyth és munkatársai [29] viszont tisztán antiferromágnesesnek találták az FeGe₂ mintájukat. A neutrondiffrakciós mérések [30, 31, 32] porfelvétel alapján egyszerű kollineáris antiferromágneses szerkezetre utalnak azonos mágneses és Bravais-cellával. Forsyth és munkatársai [29] egykristályon végzett mérései viszont azonos cellájú, de nem kollineáris szerkezetet adtak. Ezen ellentmondások tették szükségessé a másodrendű fázisátalakulással kialakuló szerkezetek meghatározását [33].

FeGe₂ tércentrált tetragonális kristályszerkezetű, tércsoportja D_{4h}^{18} (I4/mcm). A Bravais-cellában négy Fe atom van, ezek momentumait jelöljük M_1 , M_2 , M_3 , M_4 -gyel. A négy atom elhelyezkedését a 7. ábra mutatja. Az itt nem részletezett egyszerű számolás eredményeként kapjuk, hogy a momentumok egymáshoz képest négyféleképpen helyezkedhetnek el:

1. $M_1 = M_2 = M_3 = M_4$ ferromágneses, tércentrált tetragonális
2. $M_1 = -M_2 = -M_3 = M_4$ antiferromágneses, tércentrált tetragonális
3. $M_1 = -M_2 = M_3 = -M_4$ antiferromágneses, primitív tetragonális
4. $M_1 = M_2 = -M_3 = -M_4$ antiferromágneses, primitív tetragonális.

Mindegyik szerkezet kollineáris és gyenge ferromágnességet [7] egyik sem enged meg. Az észlelt ferromágneses járulék [27] valószínűleg szennyezésektől származott.

A szimmetriamegfontolások a momentumok irányára is szigorú megkötést adnak. Vagy a [001] irányban, vagy pedig a (001) síkon belül az [100] vagy [110] irányban fekszenhet a momentum. Közbenő szögek nincsenek megengedve.

A porfelvételek jó egyezésben vannak a 3. modellel, az egykristályos mérések viszont egyik szerkezettel sem egyeznek. Vagy hibás volt az egykristályos mérés, vagy pedig az észlelt nem-kollineáris szerkezet nem egy másodrendű fázisátalakulással jön létre. További vizsgálatok szükségesek ennek eldöntésére.

IV. Több lépéses mágneses fázisátalakulások

1. A több lépéses fázisátalakulások elmélete

A (II. 3.) fejezetben tárgyaltuk a paramágneses fázisból kialakuló mágneses szerkezetek meghatározását. Láttuk, hogy a különböző irreducibilis ábrázolások külön vizsgálhatók. Pontosabban szólva a mágneses fázis szimmetriájának meghatározásához elegendő a (II. 3.7) sorfejtésben minden irreducibilis ábrázolást külön vizsgálni. A (II. 3.2) sorfejtésre már nem igaz ez az állítás. Előfordulhat ugyanis, hogy a különböző α komponensek kifejtésében más és más ábrázolást véve, az \mathbf{e}_α axiálvektorokkal való szorzás után ugyanaz az ábrázolás már kétszer fordul elő. Ezzel a kérdéssel majd a következő fejezetben foglalkozunk. Itt most feltételezzük, hogy továbbra is minden ábrázolás csak egyszer fordul elő.

Írjuk fel a (II. 3.12) szabadenergiakifejezést:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_i A_i f_i^{(2)}(c) + \sum_j B_j f_j^{(4)}(c) + \dots$$

Minden irreducibilis ábrázoláshoz egy másodrendű invariáns tartozik [8], a negyedrendű invariánsok között vannak vegyes invariánsok is, melyek különböző irreducibilis ábrázolásokhoz tartozó c_i -ket tartalmaznak. A paramágneses fázisból akkor jelenik meg egy mágneses fázis, amikor az egyik másodrendű invariáns együttthatója negatívvá válik. A minimalizálással meghatározott zérustól különböző $c_i^{(1)}$ együttthatók a hőmérséklet függvényei és ezzel együtt az $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ mágneses sűrűség is változik a hőmérséklettel, de oly módon, hogy közben a kristály szimmetriája változatlan marad. A hőmérsékletet tovább csökkentve egy T_{c_2} -nél újabb fázisátalakulás következhet be. Egy új mágneses momentum komponens jelenik meg és ezzel a szimmetria is megváltozik. A jelen tárgyalásban ez annak felel meg, hogy a c_i együttthatók egy újabb $c_i^{(2)}$ sorozata válik zérustól különbözővé. A fázisátalakulás akkor lesz másodrendű, ha T_{c_2} -ben a c_i -k folytonosan változnak. A vegyes negyedrendű invariáns létezése miatt c_i -k egymást befolyásolják, de feltehetjük, hogy $c_i^{(1)}$ változása lassú és ezért konstansnak tekinthető. Ekkor $c_i^{(2)}$ -k másodrendű invariánsának együttthatójaként nem egyszerűen egy $A_i(T)$ veendő, hanem a vegyes negyed-, hatod- és magasabb rendű invariánsokból is az $f^{(2)}(c_i^{(2)})$ leválasztásával kapott rész. Ezek összegének kell negatívvá válnia. Eredményül így egy olyan mágneses szerkezetet kapunk, mely két mágneses szerkezet szuperpozíciója, melyek a paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással külön-külön is kialakulhattak volna. Több lépésben már egészen bonyolult mágneses szerkezetek alakulhatnak ki.

A fenti eljárásnál a magasabb rendű invariánsokat is figyelembe kellett venni, mert T_{c_2} közelében $c_i^{(1)}$ már nem tekinthető kicsinek. Ezt megkerülhetjük az alábbi módon [34]. $\mathbf{M}_I(\mathbf{r}, T)$ $\mathbf{M}_{II}(\mathbf{r}, T)$ -vel jelölve T_{c_2} fölött, ill. alatt a mágneses momentum sűrűségét, vizsgáljuk a

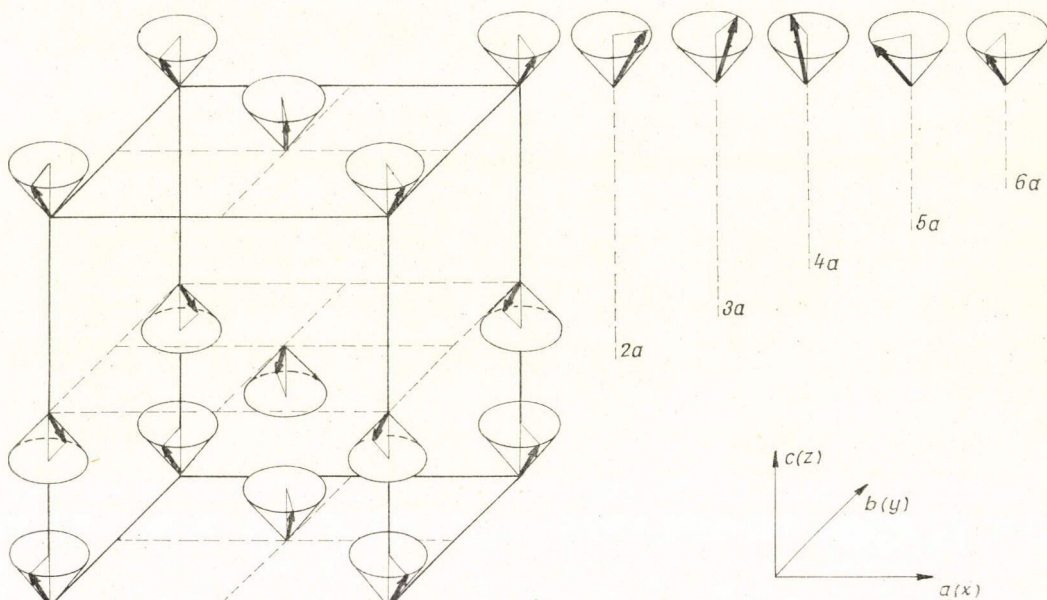
$$\mathbf{M}_d(\mathbf{r}, T) = \begin{cases} \mathbf{M}_{II}(\mathbf{r}, T) - \mathbf{M}_I(\mathbf{r}, T_{c_2}) & \text{ha } T < T_{c_2} \\ 0 & \text{ha } T > T_{c_2} \end{cases} \quad (\text{IV. 1.1})$$

függvényt és fejtjük ezt ki (II. 3.2) mintájára. A korábbiakhoz hasonló számolással megkaphatjuk az újonnan megjelenő $\mathbf{M}_d(\mathbf{r})$ mágneses momentumot, mely rárakódik a T_{c_2} fölötti $\mathbf{M}_I(\mathbf{r})$ momentumeloszlásra.

Az új mágneses komponens meghatározásánál ugyanolyan szabadenergia-minimalizálást végzünk, mint a paramágneses—mágneses fázisátalakulásnál, ezért a termodinamikai viselkedést is (II.2)-höz hasonlóan tárgyalhatnánk. Most is igaz lesz, hogy a fázisátalakulás a szuszceptibilitásban szingularitást okoz. A fajhőre ez az elmélet véges ugrást ad, a fluktuációk figyelembevételével viszont a fajhő is szinguláris lesz.

2. A MnSO_4 lehetséges mágneses fázisátalakulásai

G. Will és munkatársai [35] nemrégén közölték az ortorombos MnSO_4 -en végzett neutrondiffrakciós mérés eredményét. 77°K -en és $4,2^\circ\text{K}$ -en mérve $4,2^\circ\text{K}$ -nél járulékos csúcsokat találtak, melyek alapján kúpos spirálszerkezetet határoztak meg. A Mn atomok momentumának z komponensei a (001) síkban ferromágnesesen csatolódnak, az egymás feletti síkok viszont antiferromágnesesen. Az (x, y) síkbeli



8. ábra. MnSO_4 mágnes szerkezete

momentumkomponens viszont cikloidos spirálszerkezetet alkot. A 8. ábra mutatja ezt a szerkezetet. Azt akarjuk most megvizsgálni [34], hogy ez a szerkezet hogyan alakulhat ki, feltéve, hogy minden fázisátalakulás másodrendű.

A MnSO_4 bázislapcentrált ortorombos Bravais-cellával rendelkezik, tércsoportja

$$D_{2h}^{17} (C\ mcm) [36]. \text{ A kristály szimmetriaelemei: } h_1, h_3, h_{25}, h_{27}, g_2 = \left\{ 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \middle| \ h_2 \right\},$$

$$g_4 = \left\{ 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \middle| \ h_4 \right\}, g_{26} = g_2 \cdot h_{25}, g_{28} = g_4 \cdot h_{25}.$$

A z komponens translációs szempontból a $\mathbf{k}=0$ vektor szerint transzformálódik, mivel az elemi cella csúcspontjain azonos a momentum z komponense. Az (x, y) síkbeli komponens viszont a $\mathbf{k} = \left(\frac{\pi\mu}{a}, 0, 0\right)$ vektor szerint transzformálódik, (A mérések szerint $\mu \sim 1/6$.) A különböző translációs tulajdonságok miatt az ezen \mathbf{k} vektorokhoz tartozó irreducibilis ábrázolásoknak megfelelő c_i -kből nem lehet vegyes másodrendű invariánst felírni. Ebből következik, hogy a két komponens csak egymás után, két különböző fázisátalakulásban jelenhet meg. MnSO_4 -ben tehát legalább két egymásutáni fázisátalakulás van, ha azok másodrendűek.

Vizsgáljuk meg még az (x, y) síkbeli forgó komponenst. A $\mathbf{k} = \left(\frac{\pi\mu}{a}, 0, 0\right)$ vektor csillagába \mathbf{k} -n kívül $-\mathbf{k}$ tartozik, a csillaghoz pedig négy irreducibilis ábrázolás:

$$\begin{array}{cccccccc}
 h_1 & g_2 & h_3 & g_4 & h_{25} & g_{26} & h_{27} & g_{28} \\
 T_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 T_2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}
 \end{array} \quad (\text{IV. 2.1})$$

$$\begin{array}{cccccccc}
 T_3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
 T_4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

A (II. 3.4) feltétel alapján meghatározva, csak a T_1 és T_3 ábrázolás bázisfüggvényei írhatnak le a mágneses momentumot a Mn atomok helyén. $\Phi_i^{(1)}$, ill. $\Phi_i^{(3)}$ -mal jelölve a bázisfüggvényeket

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_x \mathbf{e}_x (c_{1x}^{(1)} \Phi_1^{(1)} + c_{2x}^{(1)} \Phi_2^{(1)} + c_{1x}^{(3)} \Phi_1^{(3)} + c_{2x}^{(3)} \Phi_2^{(3)}) \quad (\text{IV. 2.2})$$

Transzlációnál $\Phi_i^{(j)}$, ill. $\Phi_2^{(j)}$ a \mathbf{k} , ill. $-\mathbf{k}$ vektor szerint transzformálódik, ezért $\Phi_1^{(j)}(\mathbf{r}) = \Phi_2^{(j)*}(\mathbf{r})$ és $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ valós volta miatt $c_{21}^{(j)} = c_{2x}^{(j)*}$. A c -k transzformációs tulajdonságát vizsgálva, azok a T_1 és T_3 ábrázolás, valamint az axiálevktor ábrázolás direkt szorzatával adhatók meg, mégpedig

$$\begin{array}{cccc}
 c_{1x}^{(1)}, & c_{2x}^{(1)} \rightarrow T_2, & c_{1x}^{(3)}, & c_{2x}^{(3)} \rightarrow T_4 \\
 c_{1y}^{(1)}, & c_{2y}^{(1)} \rightarrow T_3, & c_{1y}^{(3)}, & c_{2y}^{(3)} \rightarrow T_1 \\
 c_{1z}^{(1)}, & c_{2z}^{(1)} \rightarrow T_4, & c_{1z}^{(3)}, & c_{2z}^{(3)} \rightarrow T_2
 \end{array} \quad (\text{IV. 2.3})$$

Láthatóan az x és y komponensek különböző irreducibilis ábrázolás szerint transzformálnak, vegyes másodrendű invariáns belőlük nem készíthető és ezért egy

másodrendű fázisátalakulásban nem jelenhetnek meg. Ha az x és y irányban az oszcilláló komponensek különböző hőmérsékleten jelennek meg, akkor amplitúdójuk különböző, és a spirálszerkezet általában elliptikus spirál lesz.

Észre kell vennünk, hogy a T_2 és T_4 ábrázolás, mely az x irányú momentumot leírja, z irányú momentumkomponenst is adhat. A szabadenergia a következő alakban írható:

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + A_1 c_{1x}^{(1)} c_{2x}^{(1)} + A_2 c_{1z}^{(3)} c_{2z}^{(3)} + \frac{1}{2} B_1 (c_{1x}^{(1)} c_{2x}^{(1)})^2 + \\ & + \frac{1}{2} B_2 (c_{1z}^{(3)} c_{2z}^{(3)})^2 + \alpha_1 c_{1x}^{(1)} c_{2z}^{(3)} + \alpha_2 c_{1z}^{(3)} c_{2x}^{(1)} + \dots + \\ & + A_3 c_{1x}^{(3)} c_{2x}^{(3)} + A_4 c_{1z}^{(1)} c_{2z}^{(1)} + \frac{1}{2} B_3 (c_{1x}^{(3)} c_{2x}^{(3)})^2 + \\ & + \frac{1}{2} B_4 (c_{1z}^{(1)} c_{2z}^{(1)})^2 + \alpha_3 c_{1x}^{(3)} c_{2z}^{(1)} + \alpha_4 c_{1z}^{(1)} c_{2x}^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV. 2.4})$$

A szabadenergia (IV. 2.4) kifejezése két egymástól független rész összege, külön-külön vizsgáljuk azokat. Az első részt véve és bevezetve a $c_{1x}^{(1)} = \eta_x e^{ix}$, $c_{2x}^{(1)} = \eta_x e^{-ix}$, $c_{1z}^{(3)} = \eta_z e^{iz}$, $c_{2z}^{(3)} = \eta_z e^{-iz}$ jelölést

$$\Phi = \Phi_0 + A_1 \eta_x^2 + A_2 \eta_z^2 + \frac{1}{2} B_1 \eta_x^4 + \frac{1}{2} B_2 \eta_z^4 + (\alpha_1 + \alpha_2) \eta_x \eta_z + \dots \quad (\text{IV. 2.5})$$

η_x és η_z szerint minimalizálva

$$2A_1 \eta_x + 2B_1 \eta_x^3 + (\alpha_1 + \alpha_2) \eta_z = 0 \quad (\text{IV. 2.6})$$

$$2A_2 \eta_z + 2B_2 \eta_z^3 + (\alpha_1 + \alpha_2) \eta_x = 0$$

A szabadenergia sorfejtésében az egyes tagok nagyságrendi viszonyait, azok kicserélődési vagy anizotrópia jellegét úgy határozhatjuk meg, hogy Φ -t felírjuk a mágneses momentum komponensekkel és a teljes gömbszimmetriát mutatókat nevezzük kicserélődési jellegű tagoknak. Az A_i és B_i együtthatók kicserélődési és anizotrópia kölcsönhatással kapcsolatosak, α_i pedig csak az anizotrópia energiával. Az anizotrópia energia nagyságrendekkel kisebb a kicserélődési energiánál és ezért α/A és α/B sokkal kisebb, mint egy. Iterációval oldva meg (IV. 2.6)-ot, nulladik közelítésben

$$\eta_x = \sqrt{-\frac{A_1}{B_1}}, \quad \eta_z = 0 \quad \text{ha} \quad T < T_c \quad (\text{IV. 2.7})$$

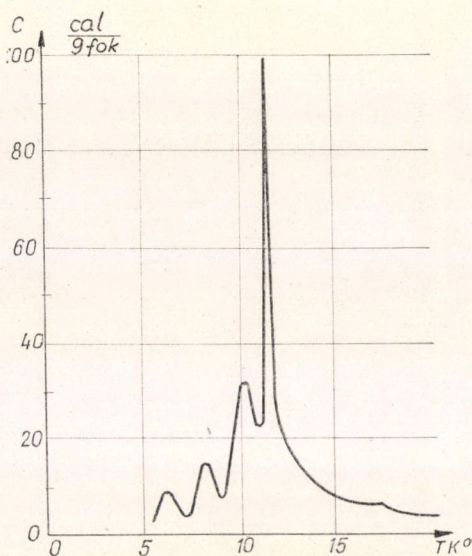
és $A_1(T_c) = 0$. (IV. 2.6) második egyenletéből viszont első közelítésben azt kapjuk, hogy

$$\frac{\eta_z}{\eta_x} = -\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2A_2} \quad (\text{IV. 2.8})$$

Az előbb mondottak alapján viszont $\eta_z/\eta_x \ll 1$ és ezért kísérletileg nehéz feladat az ily módon jelentkező z irányú oszcilláló komponens megfigyelése.

A fenti megfontolások végkövetkeztetése az, hogy a [35]-ben leírt mágneses szerkezet másodrendű fázisátalakulásokkal csak három egymásutáni átalakulással jöhet létre. Az (x, y) síkbeli spirálszerkezetnek általában elliptikus spirálnak kell lennie és az oszcilláló x komponenssel együtt a z irányban is meg kell jelennie egy oszcilláló komponensnek, ennek az amplitúdója azonban nagyon kicsi lehet.

Javasoltuk a szerkezet további kísérleti vizsgálatát neutrondiffrakciós módszerekkel, másrészt a fázisátalakulások tényének meghatározását fahő és szuszceptibilitás méréssel, hiszen a fázisátalakulások ezen mennyiségek hőmérsékletfüggésében anomáliaként jelentkeznek. Krebs és munkatársai [37] nemrégén MnSO_4 -en elvégzett fahőmérése megerősíteni látszik a fenti szerkezet több lépésben történő kialakulását. A 9. ábrán közölt eredmény szerint a $11,5^\circ\text{K}$ -en levő Néel-hőmérséklet alatt, de 5°K fölött a fahőben három csúcstól észleltek. Ezek közül kettő megfelelhet a fenti fázisátalakulásoknak, a harmadikra viszont még nincs magyarázat. További neutrondiffrakciós mérésekre lenne szükség, hogy meg lehessen határozni az átalakulások sorrendjét is.



9. ábra. MnSO_4 fahőjének hőmérsékletfüggése [37]

V. Kvázi-fázisátalakulás

1. A kvázi-fázisátalakulás fogalma

A paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással létrejövő mágneses szerkezet szimmetriáját vizsgálva megállapítottuk, hogy elégedő a (II. 3.7) kifejtésben minden irreducibilis ábrázolást egyszer figyelembe venni. Valójában az igazolható [8], hogy a (II. 3.2) kifejtésben minden irreducibilis ábrázolás bázisfüggvényeinek egyszer kell előfordulniuk. A Φ bázisfüggvényeket az axiálvektorokkal szorozva és ezt a függvényrendszert kiredukálva a ψ függvények már azonos irreducibilis ábrázolás szerint is transzformálódhatnak, amint erre a (III. 1) fejezet b) pontjában láttunk is példát. Ez másképpen azt jelenti, hogy (II. 3.2)-ben a $c_{\alpha i}$ együtthatók egy irreducibilis ábrázolás és az axiálvektor ábrázolás direkt szorzataként transzformálódván, különböző α és i index mellett $c_{\alpha i}$ -k azonos transzformációs tulajdonsággal rendelkeznek és így belőlük vegyes másodrendű invariáns is készíthető. Ennek lesz a továbbiakban lényeges szerepe, és egy új típusú mágneses rendeződéshez fog vezetni [38]. Lényeges megjegyezni, hogy ez a mágneses momentum vektor jellegével kapcsolatos és ezért ötvözetrendeződéses fázisátalakulásokra az alábbiak nem vonatkoznak.

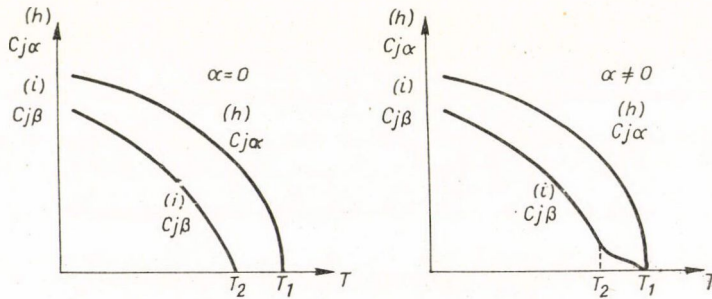
Legyen $c_{\alpha}^{(h)}$ (II. 3.2)-ben a h irreducibilis ábrázolás j bázisfüggvényéhez tartozó

együttható, $c_{j\beta}^{(i)}$ pedig tartozzon az i irreducibilis ábrázoláshoz $M_\beta(\mathbf{r})$ kifejtésében. Tegyük fel, hogy a vektorindex figyelembevételével ezek a c -k azonos irreducibilis ábrázolás szerint transzformálódnak. Az $f_1^{(2)}(c_{j\alpha}^{(h)})$ és $f_2^{(2)}(c_{j\beta}^{(i)})$ tiszta másodrendű invariánsokon kívül meghatározva az $f^{(2)}(c_{j\alpha}^{(h)}, c_{j\beta}^{(i)})$ vegyes másodrendű invariánst, a szabad energia kifejezése így írható:

$$\Phi = \Phi_0 + A_1 f_1^{(2)}(c_{j\alpha}^{(h)}) + A_2 f_2^{(2)}(c_{j\beta}^{(i)}) + \alpha f^{(2)}(c_{j\alpha}^{(h)}, c_{j\beta}^{(i)}) + \dots \quad (\text{V. 1.1})$$

Tegyük fel továbbá, hogy α sokkal kisebb, mint A_1 , ill. A_2 , vagyis tételezzük fel, hogy a vegyes invariáns által leírt energiajárulék legyen kicsi a kicserélődési kölcsönhatásból származó energiajárulékhoz képest. Ez igaz lesz, ha ez a tag egy relativisztikusan kicsi Dzsyalosinszkij—Moriya kölcsönhatásnak, anizotrópia energiának vagy egy igen gyenge kicserélődési kölcsönhatásnak felel meg. Ezekben az esetekben a vegyes invariánst perturbációsan vehetjük figyelembe.

A vegyes invariánst elhagyva, a szabadenergia minimalizálásával kapott egyenletrendszer megoldva, a (IV. 1) fejezetben mondottak szerint két egymásutáni fázisátalakulás játszódhat le T_1 , ill. T_2 hőmérsékleten, melyekre igaz, hogy $A_1(T_1) = 0$ és $A_2(T_2) = 0$ vagy $A_1(T_2) = 0$ és $A_2(T_1) = 0$. Az első esetet nézve T_1 alatt a $c_{j\alpha}^{(h)}$ együtthatók zérustól különböző értékeket vesznek fel, $c_{j\beta}^{(i)}$ viszont továbbra is zérus. T_2 alatt már $c_{j\beta}^{(i)}$ is véges értéket vesz fel. A kétfajta c együttható különböző mágneses szerkezetet írhat le, pl. két alrácson kristálynál az egyik az egyik alrácson, míg a másik a második alrácson ad momentumot, esetleg különböző irányú momentumkomponensek megjelenését írják le. Mind a T_1 , mind pedig a T_2 hőmérsékleten megjelenik a fajhőben és a szuszceptibilitásban anomália a fázisátalakulás következtében. Vegyük most figyelembe az eddig elhanyagolt gyenge kölcsönhatást. A vegyes tag következtében a $c_{j\alpha}^{(h)}$ együtthatókkal együtt a $c_{j\beta}^{(i)}$ együtthatók is zérustól különböző értéket vesznek fel már T_1 alatt, vagyis már ekkor szuperponált mágneses szerkezet alakul ki. A mágneszettség két komponensének szimmetriája azonos, ezért jelenhetnek meg egy fázisátalakulás során. Az $\alpha/A \ll 1$ feltétel miatt $c_{j\beta}^{(i)}$ sokkal kisebb



10. ábra. $c_{j\alpha}^{(h)}$ és $c_{j\beta}^{(i)}$ hőmérsékletfüggése a vegyes invariáns figyelembevételével, ill. anélkül

lesz, mint $c_{j\alpha}^{(h)}$. T_2 alatt már nem jelenik meg új mágneses komponens, de érvényét veszti a komponensek nagyságrendi különbségére vonatkozó kijelentés. A 10. ábra mutatja c -k vázlatos hőmérsékletfüggését.

A termodinamikai mennyiségek (fajhő, szuszceptibilitás) pontos vizsgálatára a Landau-elmélet nem alkalmas, ezért itt nem fogunk kvantitatív eredményeket

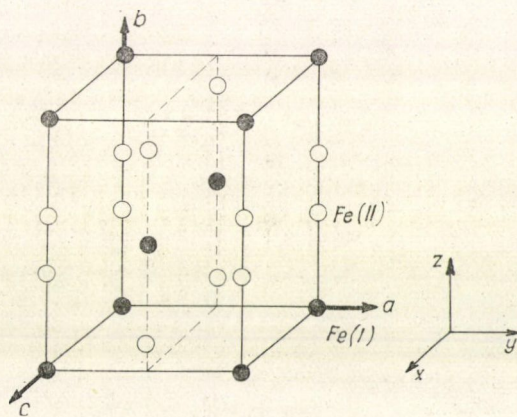
közölni a T_2 körüli viselkedésre. Kvalitatíve viszont a következőket mondhatjuk. Nulladik közelítésben T_1 -nél és T_2 -nél másodrendű fázisátalakulás játszódik le, a szuszeptibilitásban és a fajhőben végtelen maximum jelenik meg, mely a mágneses momentum gyors növekedésével és a fluktuációkkal kapcsolatos. A perturbáció figyelembevétele módosítani fogja ezt a képet, de nem túl drasztikusan. Azt várjuk, hogy ha a perturbáló kölcsönhatás nagyon gyöngye, akkor T_2 -nél továbbra is megmarad a fajhőben és szuszeptibilitásban egy maximum, csak egy kicsit kiszélesedik és nem nő a végtelenbe. A 10. ábrából láthatóan ezek a maximumok a T_2 alatt gyorsan növekedni kezdő mágneses komponens következményei.

A fentiekből következik, hogy a fajhő és szuszeptibilitás hőmérsékletfüggésében akkor is megfigyelhető maximum, amikor nem is játszódik le fázisátalakulás, csak egy már meglévő, de kis mágneses komponens erősebben növekedni kezd. Ezt a jelenséget nevezzük „kvázi-fázisátalakulásnak”.

2. A vivianit szerkezete és fázisátalakulásai

Forstát és munkatársai [39] a vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) fajhőjét vizsgálva azt találták, hogy $12,4^\circ\text{K}$ -nél és $9,6^\circ\text{K}$ -nél két éles csúcs jelenik meg, 3°K táján pedig egy igen elkenet csúcs. A $4,2^\circ\text{K}$ -en elvégzett NMR mérésből [40] ismeretes volt, hogy a vivianitban két nem ekvivalens vas-pozíció van és azokon az effektív tér különböző hőmérsékletfüggést mutat. Ezért a két fajhőcsúcsot úgy értelmezték, hogy azok a két alrácson egymás után bekövetkező mágneses rendeződésnek felelnek meg. A továbbiakban a vivianitban lejátszódó fázisátalakulásokat vizsgáljuk.

A vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) monoklin rendszerben kristályosodik, térceportja C_{2h}^3 ($C2/m$), szimmetriaelemei h_1 , h_4 , h_{25} és h_{28} . (A koordinátarendszer y és z tengelyét a kristályban a szokásos választásnak megfelelően a , ill. b -vel jelöljük.) A bázislap-centrált cellában a két-fajta vasatom elhelyezkedését a 11.



11. ábra. $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -ban a két fajta vasatom elhelyezkedése

ábra mutatja. Az NMR mérésekből ismeretes [41], hogy vagy a csúcson és lapközépen elhelyezkedő I. típusú vasionok antiferromágnesesen vannak csatolva és a II. típusú ionpárok is antiferromágnesesen csatolódnak (a páron belül a momentumok paralelek), vagy pedig az (ab) síkon belül a momentumok paralelek, de a c irányban az egymásutáni síkok antiferromágnesesen csatolódnak. Az első esetet fogjuk most részletesebben vizsgálni, a másik esetben is hasonló következtetéseket lehetne egy kvázi-fázisátalakulás lehetőségéről levonni.

A (000) , $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$, $\pm(0b0)$ és $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) \pm(0b0)$ pontokban ülő ionok mág-

neses momentumát rendre S_1, S_2, \dots, S_6 -tal jelölve a fentiekből következik, hogy $S_1 = -S_2, S_3 = S_4 = -S_5 = -S_6$. A már korábban is alkalmazott módszerrel a c_{zi} együtthatók helyett ezek transzformációs tulajdonságait vizsgáljuk. Az NMR mérésekből még az is következik, hogy a momentum az (ac) , vagyis (x, y) síkban van, ezért elég ezeket a komponenseket vizsgálni.

$$\begin{array}{cccc} & h_1 & h_4 & h_{25} & h_{28} \\ S_{1, xy} & 1 & -1 & 1 & -1 \\ S_{3, xy} & 1 & -1 & 1 & -1 \end{array} \quad (\text{V. 2.1})$$

A szabadenergia kifejezése másodrendig így írható:

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + A_1 S_{1x}^2 + A_2 S_{1y}^2 + A_3 S_{1x} S_{1y} + \\ + B_1 S_{3x}^2 + B_2 S_{3y}^2 + B_3 S_{3x} S_{3y} + \\ + \alpha_1 S_{1x} S_{3x} + \alpha_2 S_{1y} S_{3y} + \alpha_3 S_{1x} S_{3y} + \alpha_4 S_{1y} S_{3x} + \dots \end{aligned} \quad (\text{V. 2.2})$$

Az első három tag az első alrács atomjai közötti kicserélődési kölcsönhatásnak és anizotrópiának felel meg, a másik három tag a második alrács kicserélődési, anizotrópia energiáját írja le, végül az utolsó négy tag a két alrács közötti kicserélődést és anizotrópiát. Az (V. 1) fejezetben általánosan elmondottakat itt alkalmazva azt kapjuk, hogy a 4,2 °K-en megfigyelt mágneses szerkezet egy fázisátalakulással is kialakulhat, hiszen a vegyes invariánsok létezése miatt már egy másodrendű tag együtthatójának negatívvá válásakor megjelenhet mindkét alrácson mágneses momentum. Ugyancsak a vegyes invariánsok jelenléte miatt viszont lehetőség van kvázi-fázisátalakulásra is. A megfigyelt két fajhőcsúcs tehát egy másodrendű fázisátalakulásnak és egy kvázi-fázisátalakulásnak lehet a következménye [38].

A két fajhőcsúcsot másképpen is lehet értelmezni. Feltehetjük, hogy két valódi másodrendű fázisátalakulás játszódik le, de akkor a mágneses szerkezetnek különböznie kell az NMR mérésben észlelt szerkezettől. *Van den Handel* és munkatársai [42] úgy magyarázta a fajhőcsúcsokat, hogy a magasabb hőmérsékleten levő fajhőcsúcs a rövid hatótávolságú rend fellépésének felel meg, és az alacsonyabb hőmérsékleten levő csúcsok felelnek meg a hosszú hatótávolságú rendnek. Ennek a kérdésnek az eldöntésére további vizsgálatok szükségesek.

Összefoglalás, következtetések

A dolgozatban a másodrendű fázisátalakulások Landau elméletének néhány alkalmazását és általánosítását vizsgáltuk. A paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással létrejövő mágneses szerkezetek szimmetriájára vonatkozó kikötések segítségével meghatároztuk néhány a KFKI Szilárdtestfizikai Laboratóriumában kísérletileg is vizsgált anyagban a mágneses momentum lehetséges irány szerinti eloszlását. A mangánalapú ötvözeteknél az ilyen típusú számolások segítettek a neutron-diffrakciós mérések kiértékelését. A Fe Ge_2 mágneses szerkezetét vizsgálva megállapítottuk, hogy az egyes méréseknél észlelt „gyenge” ferromágnesség szennye-

zések következtében lépett fel és nincs köze a Dzjalosinszkij—Moriya-féle gyenge ferromágnességhez. Megmutattuk, hogy az egykristály mérésekből kapott nem kollineáris mágneses szerkezet nem jöhet létre a paramágneses fázisból egy másodrendű fázisátalakulással.

Az elméletet több, egymás után bekövetkező másodrendű fázisátalakulás esetére általánosítva megvizsgáltuk, hogy milyen szerkezetek alakulhatnak ki. Olyan szerkezetek szuperonálódhatnak, melyek külön-külön is megjelenhetnének a paramágneses fázisból. Ha lényeges rácsállandó torzulás lép fel, akkor viszont az első fázisátalakulás után alacsonyabb szimmetriával kell ismétlni a számolást. A MnSO_4 mágneses szerkezetét vizsgálva megállapítottuk, hogy a leírt szerkezet másodrendű fázisátalakulásokkal három egymásutáni lépésben alakulhatott csak ki. Az így kapott szerkezet azonban valamivel általánosabb, mint a mérések alapján leírt. A kúpos spirál szerkezetben az (x, y) síkbeli oszcilláló komponensek különböző amplitúdójúak és ezért elliptikus szerkezetet adnak. A nemrég elvégzett fajhő-mérések alátámasztani látszanak azt az eredményt, hogy a MnSO_4 -ben több fázisátalakulás játszódik le. További, elsősorban neutroindiffrakciós vizsgálatokra lenne szükség, hogy tisztázni lehessen az egyes fázisok természetét.

Végül felhívtuk a figyelmet arra, hogy mágneses anyagokban, ahol a rendezőparaméter vektormennyiség, a rendeződésnek egy új fajtája következhet be, melyet kvázi fázisátalakulásnak neveztünk. A fajhő és szuszceptibilitás hőmérsékletfüggésében ez a kvázi fázisátalakulás maximumot eredményez, a rendszer szimmetriájában azonban nem történik változás, csak egy korábban kis értéket felvevő mágneses momentum komponens kezd erősebben növekedni. Példaként a vivianit szerkezetét vizsgáltuk. A vivianit kísérletileg megfigyelt mágneses szerkezete ugyanis egy másodrendű fázisátalakulással is létrejöhet, tehát a fajhő két megfigyelt maximuma közül az egyik valódi, a másik kvázi-fázisátalakulásnak felel meg. Alternatív magyarázat is létezik egy rövid hatótávolságú rend kialakulásától származó fajhőmaximum feltételezésével. Itt is további vizsgálat szükséges, hogy döntenie lehessen a két magyarázat között.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönettel tartozik *Pál Lénárd* akadémiai levelező tagnak, aki a szerző figyelmét a másodrendű fázisátalakulások Landau-elmélete felé fordította és aki állandó érdeklődésével és megjegyzéseivel értékes segítséget nyújtott. Köszönetemet fejezem ki *Zawadowski Alfréd*nak, a fizikai tudományok doktorának, *Hargitai Csaba* és *Krén Emil* tudományos munkatársaknak hasznos tanácsaikért és a velük folytatott diszkusszióikért, valamint néhány, kísérleti szempontból érdekes probléma felvetéséért.

IRODALOM

1. *L. Néel*, *Ann. de Phys.* 17, 61, 1932.
2. *L. D. Landau*, *Sov. Phys.* 4, 675, 1933.
3. *J. M. Luttinger*, *L. Tisza*, *Phys. Rev.* 70, 954, 1946.
4. *D. H. Lyons*, *T. A. Kaplan*, *Phys. Rev.* 120, 1580, 1960.
5. *R. A. Tahir-Kheli*, *H. B. Callen*, *H. Jarett*, *J. Phys. Chem. Solids* 27, 23, 1966.
6. *L. D. Landau*, *E. M. Lifshitz*, *Statistical Physics*, Pergamon Press, London 1958.
7. *J. Dzyaloshinsky*, *J. Phys. Chem. Solids* 4, 241, 1958.

8. G. Ja. Lyubarskii, *The Application of Group Theory in Physics*, Pergamon Press, Oxford, 1960.
9. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I., The Kynoch Press, Birmingham, 1952.
10. O. V. Kovaljev, *Irreducible Representations of the Space Groups*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1965.
11. L. D. Landau, *Sov. Phys. 11*, 545, 1937.
12. V. L. Ginzburg, *Fiz. Tverdogo Tela 2*, 2031, 1960.
13. E. M. Lifshitz, *Zh. Eks. Teor. Fiz. 11*, 255, 269, 1941.
14. J. E. Dzyaloshinsky, *Zh. Eks. Teor. Fiz. 32*, 1547, 1957. *33*, 1454, 1957.
15. O. V. Kovaljev, *Fiz. Tverdogo Tela 5*, 3156, 1963.
16. J. E. Dzyaloshinsky, *Zh. Eks. Teor. Fiz. 46*, 1420, 1964.
17. E. Krén, G. Kádár, L. Pál, J. Sólyom, T. Tarnóczy, *Phys. Rev. 171*, 574, 1968.
18. G. E. Bacon, I. W. Dunmur, J. H. Smith, R. Street, *Proc. Roy. Soc. A 241*, 223, 1957.
19. J. S. Kowel, J. S. Kasper, *Proc. Int. Conf. on Magnetism*, Nottingham, 1964.
20. S. S. Sidhu, K. D. Anderson, D. D. Zaubers, *Bull. Am. Phys. Soc. 10*, 352, 1965.
21. E. Krén, G. Kádár, L. Pál, J. Sólyom, P. Szabó, *Phys. Letters, 20*, 331, 1966.
22. G. E. Bacon, *Proc. Phys. Soc. 79*, 938, 1962.
23. J. S. Kasper, J. S. Kowel, *J. Phys. Chem. Solids 11*, 231, 1959.
24. J. S. Kowel, C. C. Hartelius, L. M. Osika, *J. Appl. Phys. 34*, 1095, 1963.
25. A. F. Andersen, A. Kjekshus, R. Mollerud, W. B. Pearson, *Phil. Mag. 11*, 1245, 1965.
26. E. Krén, J. Sólyom, *Phys. Letters 22*, 273, 1966.
27. K. Yasukochi, K. Kanematsu, T. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Japan 16*, 429, 1961.
28. G. Airoldi, R. Pauthenet, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 258, 3994, 1964.
29. J. B. Forsyth, C. E. Johanson, P. J. Brown, *Phil. Mag. 10*, 713, 1964.
30. E. Krén, P. Szabó, *Phys. Letters 11*, 215, 1964.
31. N. S. Satya Murthy, R. J. Begum, C. S. Somanathan, M. R. L. N. Murthy, *Solid State Comm. 3*, 113, 1965.
32. E. F. Bertaut, J. Chenavds, *Solid State Comm. 3*, 117, 1965.
33. J. Sólyom, E. Krén, *Solid State Comm. 4*, 255, 1966.
34. J. Sólyom, *Physica, 32*, 1243, 1966.
35. G. Will, B. C. Frazer, G. Shirane, D. E. Cox, P. J. Brown, *Phys. Rev. 140*, A 2139, 1965.
36. G. Will, B. C. Frazer, D. E. Cox, *Acta Cryst. 19*, 854, 1965.
37. Y. Allain, J. P. Krebs, J. de Gunzbourg, *J. Appl. Phys. 39*, 1124, 1968.
J. P. Krebs, doktori disszertáció, Rapport CEA-R-3495, 1968.
38. J. Sólyom, *Physica 32*, 2192, 1966.
39. H. Forstat, N. D. Love, J. McElearney, *Phys. Rev. 139*, A 1246, 1965.
40. W. Van der Lugt, N. J. Poulis, *Physica 27*, 733, 1961.
41. W. Van der Lugt, *Acta Cryst. 23*, 935, 1967.
42. H. C. Meijer, J. Van den Handel, E. Frikkee, *Physica 34*, 475, 1967.

Függelék

1. Bravais-rács típusok

Szingónia	Típus	Bázisvektorok
triklin S_2 monoklin C_{2h}	primitív Γ_t	tetszőleges
	primitív Γ_m	$\mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$
ortorombos D_{2h}	báziscentrált Γ_m^0	$\mathbf{a}_3 - \frac{1}{2} \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$
	primitív Γ_0	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1$
	báziscentrált Γ_0^b	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_3 - \frac{1}{2} \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_1$
	tércentrált Γ_0^v	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_3 - \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_1$
	lapcentrált Γ_0^f	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 - \frac{1}{2} \mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_3 - \frac{1}{2} \mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_1$
tetragonális D_{4h}	primitív Γ_q	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1, a_1 = a_2$
	tércentrált Γ_q^v	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3 - \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \perp \mathbf{a}_1, a_1 = a_2$
romboédères D_{3d}	primitív Γ_{rh}	$(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = \frac{2\pi}{3}, a_1 = a_2$ $\mathbf{a}_3 - \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$
	primitív Γ_h	$(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = \frac{\pi}{3}, a_1 = a_2, \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$
hexagonális D_{6h}	primitív Γ_c	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1, a_1 = a_2 = a_3$
kőbös O_h	primitív Γ_c	$\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 - \mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3 - \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3 \perp$ $\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 - \mathbf{a}_1, a_1 = a_2 = a_3$
	lapcentrált Γ_c^f	$\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1,$ $a_1 = a_2 = a_3$
	tércentrált Γ_c^v	$\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1,$ $a_1 = a_2 = a_3$

2. A Kovaljev-féle feltétel bizonyítása

Válasszuk ki az $M_\alpha(r)$ momentum-sűrűségnek azt a részét, mely a $T^{(k,m)}$ irreducibilis ábrázolás $\Phi_i^{(k,m)}$ bázisfüggvényeivel írható le:

$$M_\alpha^{(k,m)}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{\alpha i}^{(k,m)} \Phi_i^{(k,m)}(\mathbf{r}) \tag{F. 2.1}$$

A $\Phi_i^{(k,m)}$ bázisfüggvények által kifeszített téren az A atomhoz tartozó $\hat{G}'(A)$ pontcsoport is ábrázolható, mégpedig általában már reducibilisen. $M_\alpha^{(k,m)}(\mathbf{r})$ -nek az a része, mely a kiredukálás után a \hat{G}' pontcsoport $T_j(h')$ irreducibilis ábrázolása szerint transzformálódik, ismert módon [8] így írható:

$$M_{\alpha j} = \sum_{h'} \chi_j(h') T(h') M_\alpha^{(k,m)}(\mathbf{r}) = \sum_{h'} \chi_j(h') M_\alpha^{(k,m)}[(h')^{-1} \mathbf{r}] \tag{F. 2.2}$$

ahol $\chi_j(h')$ a $T_j(h')$ ábrázolásban a h' elem karaktere. Mivel a h' műveleteket úgy választottuk, hogy a β pontban levő A atomot hagyják a helyén, ezért

$$M_{\alpha j}(\mathbf{B}) = M_\alpha^{(k,m)}(\mathbf{B}) \sum_{h'} \chi_j(h') \tag{F. 2.3}$$

Az ortogonalitási relációból következően az egységábrázolás kivételével minden irreducibilis ábrázolásra $\sum_{h'} \chi(h') = 0$ és ezért csak az egységábrázolást adó altérben van $M_z^{(k,m)}(\beta)$ -nak el nem tűnő komponense. Ahhoz tehát, hogy $M_z^{(k,m)}(\beta)$ véges értékű legyen, szükséges, hogy a $T^{(k,m)}$ ábrázolásnak a \hat{G}' pontcsoport $T_j(h')$ ábrázolása szerinti kiredukálásban az egységábrázolás előforduljon. A karakterekre vonatkozó ortogonalitási reláció felhasználásával pedig azt kapjuk, hogy az egységábrázolás csak akkor fordulhat elő, ha

$$\sum_{\hat{G}'(A)} \chi^{(k,m)}(h') \neq 0. \quad (\text{F. 2.4})$$

Az ellenkező esetben, ha ez az összeg zérus, az egységábrázolás nem fordul elő, és az illető rácspontban a $T^{(k,m)}$ ábrázolás bázisfüggvényei zérus momentumot adnak.

3. $\chi^{(k,m)}(h')$ meghatározása

Az ábrázolás csillagának egyik $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$ vektorát változatlanul hagyó elemek, vagyis a \mathbf{k} vektor kis-csoportja legyen $h_1^{(1)}, h_2^{(1)}, \dots, h_n^{(1)}$. Az ábrázolás csillagának többi vektora legyen $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \dots, \mathbf{k}_m$, a \mathbf{k}_s vektort \mathbf{k}_1 -ből előállítható transzformáció legyen $h_1^{(s)}$, vagyis $\mathbf{k}_s = h_1^{(s)} \mathbf{k}_1$.

A kis-csoport egy irreducibilis ábrázolásának bázisfüggvényeit jelöljük $\Phi_\mu^{(1)}$ -gyel. Az (I.1) fejezetben megmutattuk, hogy ezek segítségével generálni tudjuk a teljes csoportnak egy irreducibilis ábrázolását a következő bázisfüggvényekkel

$$\Phi_\mu^{(s)} = T(g_1^{(s)}) \Phi_\mu^{(1)} \quad \text{ahol} \quad g_1^{(s)} = \{\alpha_1^{(s)} | h_1^{(s)}\} \quad (\text{F. 3.1})$$

és $\alpha_1^{(s)}$ a tércsoportban a $h_1^{(s)}$ forgatásos művelethez tartozó transláció. Az (I.1) fejezetben leírt módszer szerint felépítve az ábrázolás mátrixait, meghatározzuk az elemek karakterét.

Egy tetszőleges $g = \{\alpha | h\}$ elem hatását akarjuk megnézni a $\Phi_\mu^{(r)}$ bázisfüggvényre. A $\Phi_\mu^{(r)}$ függvény translációval szembeni viselkedésére jellemző $\mathbf{k}_r = h_1^{(r)} \mathbf{k}$ vektorhoz keressük meg a $\mathbf{k}_p = h \mathbf{k}_r$ vektort és az ehhez tartozó $h_1^{(p)}$ elemet. Ekkor $h_r = (h_1^{(p)})^{-1} h h_1^{(r)}$ \mathbf{k} -t önmagába viszi át, vagyis beletartozik \mathbf{k} kis-csoportjába. A tércsoportban a $h_1^{(p)}$ és $h_1^{(r)}$ forgatásokhoz tartozó elemek legyenek $g_1^{(p)} = \{\alpha_1^{(p)} | h_1^{(p)}\}$, ill. $g_1^{(r)} = \{\alpha_1^{(r)} | h_1^{(r)}\}$.

A tércsoport elemeinek szorzási szabálya alapján

$$\begin{aligned} (g_1^{(p)})^{-1} g g_1^{(r)} &= \{\alpha_1^{(p)} | h_1^{(p)}\}^{-1} \{\alpha | h\} \{\alpha_1^{(r)} | h_1^{(r)}\} = \\ &= \{-(h_1^{(p)})^{-1} \alpha_1^{(p)} | (h_1^{(p)})^{-1}\} \{\alpha + h \alpha_1^{(r)} | h h_1^{(r)}\} = \\ &= \{(h_1^{(p)})^{-1} (\alpha + h \alpha_1^{(r)} - \alpha_1^{(p)}) | (h_1^{(p)})^{-1} h h_1^{(r)}\}. \end{aligned} \quad (\text{F. 3.2})$$

Hatvatva most $T(g)$ -t $\Phi_\mu^{(r)}$ -re

$$T(g) \Phi_\mu^{(r)} = T(g_1^{(p)}) T[(g_1^{(p)})^{-1} g g_1^{(r)}] T[(g_1^{(r)})^{-1}] \Phi_\mu^{(r)} = T(g_1^{(p)}) T[(g_1^{(p)})^{-1} g g_1^{(r)}]^{-1} \Phi_\mu^{(1)}. \quad (\text{F. 3.3})$$

A kis-csoport irreducibilis ábrázolásait ismerve

$$T[(g_1^{(p)})^{-1} g g_1^{(r)}] \Phi_\mu^{(1)} = \sum_{\mu'} \hat{\tau}_{\mu\mu'} [(h_1^{(p)})^{-1} h h_1^{(r)}] \cdot e^{-i\mathbf{k}_1 (h_1^{(p)})^{-1} (x+h\alpha_1^{(r)} - \alpha_1^{(p)})} \Phi_{\mu'}^{(1)}$$

ahol $\hat{\tau}$ a súlyozott ábrázolás mátrixa. Ez az a mennyiség, amely táblázatokban megtalálható (I. [10]). Visszaírva ezt (F.3.3)-ba

$$\begin{aligned} T(g) \Phi_\mu^{(r)} &= \sum_{\mu'} T(g_1^{(p)}) \hat{\tau}_{\mu\mu'} [(h_1^{(p)})^{-1} h h_1^{(r)}] \cdot e^{-i\mathbf{k}_p (x+h\alpha_1^{(r)} - \alpha_1^{(p)})} \Phi_{\mu'}^{(1)} = \\ &= \sum_{\mu'} \hat{\tau}_{\mu\mu'} [(h_1^{(p)})^{-1} h h_1^{(r)}] e^{-i\mathbf{k}_p (x+h\alpha_1^{(r)} - \alpha_1^{(p)})} \Phi_{\mu'}^{(p)}. \end{aligned} \quad (\text{F. 3.4})$$

Az (F.3.1)-gyel definiált térben valóban a teljes tércsoport egy ábrázolását kaptuk. A g elem karaktere innen

$$\chi^{(k,m)}(g) = \sum_p \hat{\chi}_k^{(m)} [(h_1^{(p)})^{-1} h h_1^{(p)}] e^{-ik_p(\alpha + h\alpha_1^{(p)} - \alpha_1^{(p)})}, \quad (F. 3.5)$$

ahol $\hat{\chi}_k^{(m)}$ a súlyozott ábrázolás karaktere és a szummát olyan k_p vektorokra kell elvégezni, melyekre $h k_p \equiv k_p$.

A $h' = \{\beta - h\beta/h\}$ karakterét így módon meghatározva

$$\chi^{(k,m)}(h') = \sum_{k_p \equiv hk_p} \hat{\chi}_k^{(m)} [(h_1^{(p)})^{-1} h h_1^{(p)}] \cdot e^{i(h^{-1}k_p - k_p)(\beta - \alpha_1^{(p)})}. \quad (F. 3.6)$$

4. A szimmetriaműveletek jelölése

$h_1 = (x, y, z)$	egységtranszformáció
$h_2 = (x, \bar{y}, \bar{z})$	180°-os forgatás [100] körül
$h_3 = (\bar{x}, y, \bar{z})$	180°-os forgatás [010] körül
$h_4 = (\bar{x}, \bar{y}, z)$	180°-os forgatás [001] körül
$h_5 = (y, z, x)$	240°-os forgatás [111] körül
$h_6 = (y, \bar{z}, \bar{x})$	120°-os forgatás [11 $\bar{1}$] körül
$h_7 = (\bar{y}, z, \bar{x})$	120°-os forgatás [$\bar{1}$ 11] körül
$h_8 = (\bar{y}, \bar{z}, x)$	120°-os forgatás [$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1] körül
$h_9 = (z, x, y)$	120°-os forgatás [111] körül
$h_{10} = (z, \bar{x}, \bar{y})$	240°-os forgatás [$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1] körül
$h_{11} = (\bar{z}, x, \bar{y})$	240°-os forgatás [$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$] körül
$h_{12} = (\bar{z}, \bar{x}, y)$	240°-os forgatás [$\bar{1}$ 11] körül
$h_{13} = (\bar{y}, \bar{x}, \bar{z})$	180°-os forgatás [$\bar{1}$ 10] körül
$h_{j+12} = h_j \cdot h_{13}$	jobbról szorozzuk h_{13} -mal
$h_{14} = (\bar{y}, x, z)$	90°-os forgatás [001] körül
$h_{15} = (y, \bar{x}, z)$	270°-os forgatás [001] körül
$h_{16} = (y, x, \bar{z})$	180°-os forgatás [110] körül
$h_{17} = (\bar{x}, \bar{z}, \bar{y})$	180°-os forgatás [0 $\bar{1}$ 1] körül
$h_{18} = (\bar{x}, z, y)$	180°-os forgatás [011] körül
$h_{19} = (x, \bar{z}, y)$	90°-os forgatás [100] körül
$h_{20} = (x, z, \bar{y})$	270°-os forgatás [100] körül
$h_{21} = (\bar{z}, \bar{y}, \bar{x})$	180°-os forgatás [$\bar{1}$ 01] körül
$h_{22} = (\bar{z}, y, x)$	270°-os forgatás [010] körül
$h_{23} = (z, \bar{y}, x)$	180°-os forgatás [101] körül
$h_{24} = (z, y, \bar{x})$	90°-os forgatás [010] körül
$h_{25} = (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$	az inverzió és $h_{24+k} = h_k \cdot h_{25} = h_{25} \cdot h_k$
$h_{25} = (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$	$h_{37} = (y, x, z)$
$h_{26} = (\bar{x}, y, z)$	$h_{38} = (y, \bar{x}, \bar{z})$
$h_{27} = (x, \bar{y}, z)$	$h_{39} = (\bar{y}, x, \bar{z})$
$h_{28} = (x, y, \bar{z})$	$h_{40} = (\bar{y}, \bar{x}, z)$
$h_{29} = (\bar{y}, \bar{z}, \bar{x})$	$h_{41} = (x, z, y)$
$h_{30} = (\bar{y}, z, x)$	$h_{42} = (x, \bar{z}, \bar{y})$
$h_{31} = (y, \bar{z}, x)$	$h_{43} = (\bar{x}, z, \bar{y})$
$h_{32} = (y, z, \bar{x})$	$h_{44} = (\bar{x}, \bar{z}, y)$
$h_{33} = (\bar{z}, \bar{x}, \bar{y})$	$h_{45} = (z, y, x)$
$h_{34} = (\bar{z}, x, y)$	$h_{46} = (z, \bar{y}, \bar{x})$
$h_{35} = (z, \bar{x}, y)$	$h_{47} = (\bar{z}, y, \bar{x})$
$h_{36} = (z, x, \bar{y})$	$h_{48} = (\bar{z}, \bar{y}, x)$