

一九六四年  
磁学讨论会文集

中国物理学会编

-53

科学出版社

一九六四年  
磁学讨论会文集

中国物理学会編

科学出版社

1966

## 内 容 简 介

中国物理学会于1964年4月在山东省济南市召开了一次磁学专题讨论会,会上作了七个综述性学术报告,本文集即是由这些报告整理编辑而成的。

七个报告的题目是:1.自旋位形的宏观理论(蒲富恪),2.铁氧体磁晶各向异性(蔡鲁戈),3.微磁化理论(郭贻诚),4.铁磁合金的磁场热处理及感生各向异性(戴礼智),5.磁场处理、恒导磁效应及磁后效中的几个问题(孟宪振),6.坡莫合金薄膜(潘孝硕),7.交换各向异性(潘孝硕)。其中第4个报告已在“金属学报”上发表,本文集未予重印,但为完整地反映会议报告的内容,目录中列出了题目。

本文集可供广大磁学工作者及大学磁学专门化高年级学生参考。

## 一九六四年磁学讨论会文集

中国物理学会编

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

北京市书刊出版业营业许可出字第061号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1966年5月第一版 开本:787×1092 1/18

1966年5月第一次印刷 印张:14 2/9

印数:0001—1,950 字数:332,000

统一书号:13031·2244

本社书号:3407·13—3

定价:[科七]2.00元

## 前 言

根据 1963 年全国磁学会议的建议, 中国物理学会委托山东省物理学会于 1964 年 4 月在济南市主办了磁学专题讨论会。会上邀请了中国科学院物理研究所、北京钢铁研究院、南京大学和山东大学的几位同志作了七个综述性的学术报告。这本文集就是由这些报告整理编辑而成的。

这次会议报告的内容主要以铁磁性及反铁磁性的基础研究为中心。几种磁各向异性的理论与实验研究、磁性薄膜的磁畴结构与反磁化过程、反铁磁体的弱铁磁性、微磁化理论等方面的几篇报告,总结了国际上近年来的发展情况;另一些报告是关于磁场热处理、磁后效和磁减落等论题的,结合实际较为密切,对从事生产研究的工作者有参考价值。

为了使更多的磁学工作者能够阅读和利用这些资料,我们特请各位报告人把原稿加以整理补充后付印出版。在准备报告和整理写作过程中,各位作者付出了许多宝贵的精力和时间,在此表示深切的谢意。

中国物理学会

1965 年 6 月

## 目 录

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 前言 .....                                                                 | ( iv )    |
| 自旋位形的宏观理论 .....                                                          | 蒲富恪( 1 )  |
| 铁氧体磁晶各向异性 .....                                                          | 蔡鲁戈( 42 ) |
| 微磁化理论 .....                                                              | 郭贻诚( 93 ) |
| 铁磁合金的磁场热处理及感生各向异性[已发表在金属学报,第 8 卷<br>第 1 期,第 108—126 页(1965),本文集未重印]..... | 戴礼智( 略 )  |
| 磁场处理、恒导磁效应及磁后效中的几个问题.....                                                | 孟宪振(115)  |
| 坡莫合金薄膜 .....                                                             | 潘孝硕(176)  |
| 交换各向异性 .....                                                             | 潘孝硕(226)  |

# 自旋位形的宏观理论

蒲 富 恪

引言

1. 晶体的对称性和空间群
2. 自旋密度矢量函数的变换
3. 自旋位形宏观理论方法的一般原理
4.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的弱铁磁性及刚玉石型晶体的磁结构
5.  $\text{RFeO}_3$  型结构
6.  $\text{MTiO}_3$  型结构
7.  $\text{CrCl}_2$  的磁结构
8. 金红石型结构
9.  $\text{MF}_3$  型结构
10. 共轴反铁磁体的弱铁磁性存在的条件及其构造分类
11. 具有弱铁磁性的共轴反铁磁体的  $g$  因子张量
12. 结论

## 引 言

磁性晶体所表现的磁性与它所具有的时间和空间的对称性有密切的联系,充分揭露这种联系对了解磁性晶体的磁性有很大的帮助。在本文中,我们所要讨论的是与对称性关系最为密切的磁学问题——磁性晶体的自旋有序排列问题。这里将要回答这样一些问题:在给定晶体的对称条件下有哪些磁结构可能存在?为什么属于同一晶体结构的不同磁性晶体可以具有不同的磁结构?出现某种特定的磁结构究竟要求具有哪些条件?如果搞清楚了以上问题,那么诸如在某些结构下为何会出现弱铁磁性,所出现的磁矩具有怎样的方向等等问题,也自然会得到解答。

我们假定读者对晶体的点群和空间群有初步的了解,大致懂得国际表<sup>[2]</sup>对空间群的描述,以及具有群论的最基本的概念,但不需要有深入的知识。

### 1. 晶体的对称性和空间群

晶体中原子在空间的分布可以用密度函数  $\rho(\mathbf{r})$  描写:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \quad (1.1)$$

其中  $n$  代表对所有原子的位置求和。由于晶体在空间排列的周期性,密度函数在一系列的分离的非齐次线性变换下是不变的,即

$$\rho(\mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}); \quad (1.2)$$

其中

$$\mathbf{r}' = \mathbf{a}\mathbf{r} + \mathbf{t}, \quad (1.3)$$

或简写为

$$\mathbf{r}' = \{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}\mathbf{r}.$$

这里  $\alpha$  为一正交的实矩阵:

$$\tilde{\alpha}\alpha = 1, \quad |\alpha| = \pm 1. \quad (1.4)$$

行列式  $|\alpha| = +1$  相当于围绕原点的真转动,  $|\alpha| = -1$  相当于围绕原点的象转动,  $t$  代表一平移矢量. 可以证明<sup>1)</sup>, 元素  $\{\alpha|t\}$  组成一个分离群, 称为晶体的空间群  $\Theta$ . 对于所有的不同晶体共有 230 个不同的空间群. 空间群  $\Theta = \{\{\alpha|t\}\}$  的子群  $\mathcal{R} = \{\{\alpha|0\}\}$  称为晶体的点群. 对于不同的晶体共有 32 个不同的点群.  $\alpha$  只可能是代表 1, 2, 3, 4, 6 次的真转动和象转动( $n$  次转动代表转动角度等于  $2\pi/n$ ). 空间群的任一元素  $\{\alpha|t\}$  可以写成

$$\{\alpha|v(\alpha) + R_n\}, \quad (1.5)$$

其中

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3.$$

这里  $a_1, a_2, a_3$  为三个不共面的矢量, 称为基本平移矢量;  $n_1, n_2, n_3$  为整数.  $v(\alpha)$  可为零, 也可以是非基本平移的平移.  $v(\alpha)$  为零的空间群称为简单空间群, 共有 73 个; 其余的称为非简单空间群.

利用式(1.3)容易证明

$$\{\alpha_2|t_2\}\{\alpha_1|t_1\} = \{\alpha_2\alpha_1|t_2 + \alpha_2 t_1\}, \quad (1.6)$$

于是得到其逆元素

$$\{\alpha|t\}^{-1} = \{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}t\}. \quad (1.7)$$

显然,

$$\{\alpha|t\} = \{\epsilon|t\}\{\alpha|0\},$$

其中  $\epsilon$  代表单位转动. 这样,  $\{\alpha|t\}$  就可以解释为先围绕原点作点群转动  $\alpha$ , 然后再施以平移  $t$  的操作.

晶体的密度函数  $\rho(r)$  为一标量场, 当坐标系按  $r \rightarrow \{\alpha|t\}r$  变换时, 它按标量场变换:

$$\{\alpha|t\}\rho(r) = \rho(\{\alpha|t\}^{-1}r). \quad (1.8)$$

如果  $\{\alpha|t\}$  为该晶体所属空间群  $\Theta$  的元素, 那末有

$$\rho(\{\alpha|t\}^{-1}r) = \rho(r), \quad (1.9)$$

亦即

$$\{\alpha|t\} \in \Theta,$$

则

$$\{\alpha|t\}\rho(r) = \rho(r). \quad (1.10)$$

晶体的 230 个空间群在国际表<sup>[2]</sup>中有完全的描述. 国际表中标明的一般位置的坐标可以从另一角度将它看成是空间群的元素. 例如在所采用的六角坐标系中, 空间群  $R\bar{3}2/c$  的一般位置  $36f$  位置在国际表中标明为

1) 这样的证明及本段以下的结论在实质上等于空间群的推导. 空间群的推导是相当冗长和烦琐的, 有兴趣的读者可以阅读 Seitz 的一系列论文<sup>[1]</sup>.

$$\left. \begin{array}{lll} (000; & \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}; & \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}) + \\ x, y, z; & \bar{y}, x-y, z; & y-x, \bar{x}, z; \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; & y, y-x, z; & x-y, x, \bar{z}; \\ y, x, \frac{1}{2}+z; & x, x-y, \frac{1}{2}+z; & y-x, y, \frac{1}{2}+z; \\ y, x, \frac{1}{2}-z; & \bar{x}, y-x, \frac{1}{2}-z; & x-y, \bar{y}, \frac{1}{2}-z. \end{array} \right\} \quad (1.11)$$

$x, y, z$  可以看作代表将  $x, y, z$  变换到  $x, y, z$  的单位元素;  $\bar{y}, x-y, z$  代表将  $x, y, z$  变换到  $\bar{y}, x-y, z$  的绕  $z$  轴转动  $2\pi/3$  的转动,  $\cdots$ ;  $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}) + (\bar{y}, x-y, z)$  代表将  $x, y, z$  变换到  $\bar{y}, x-y, z$  再加平移  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$  的空间群元素; 依次类推。除此 36 个元素以外, 其余的元素是由这 36 个元素再加上沿三个晶轴方向(取作坐标轴)的整数倍平移所组成的。今后, 为区别起见, 我们可在坐标外加一方括弧以表示它代表群元素, 例如  $[x, y, z]$ ,  $[\bar{y}, x-y, z]$ ,  $\cdots$  等。

熟悉几何结晶学的读者不难将(1.11)中前十二个元素用晶体学中的微观对称元素标出, 依次为

$$\begin{array}{lll} 1(000), & 3(00z), & -3(00z), \\ 2(0y\frac{1}{2}), & 2(x0\frac{1}{2}), & 2(xx\frac{1}{2}), \\ \bar{1}(000), & \bar{3}(00z), & -\bar{3}(00z), \\ c(2x, x, z), & c(x, 2x, z), & c(2x, -x, z). \end{array}$$

我们前面已经讲过基本平移  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  的意义, 我们称由  $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$  ( $n_1, n_2, n_3$  为整数) 围成的最小平行六面体区域为初基原胞(或固体物理学原胞)。初基原胞并不充分反映晶体对称性, 为此, 我们可采用所谓晶体学原胞(或化学原胞), 即国际表上所采用的原胞。本文用  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  代表晶体学原胞的相应的基本平移,  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  与  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  的联系是一般的线性变换关系。晶体学原胞的体积  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  总是大于或等于初基原胞的体积  $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ 。对于初基空间群, 初基原胞与晶体学原胞是一致的。

注意到初基原胞的基本平移  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  与晶体学原胞的相应的基本平移  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  之间的关系, 不难将国际表上所标明的空间群元素改写为 Seitz 的空间群元素的符号  $\{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}$ 。

## 2. 自旋密度矢量函数的变换

磁性物质的磁原子具有一定的自旋, 它在空间的分布可以用自旋密度矢量函数  $\mathbf{S}(\mathbf{r})$  来描写。  $\mathbf{S}(\mathbf{r})$  为轴矢量场。它在按  $\{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}$  的操作作坐标轴变换时, 依照下式进行变换:

$$\{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}S^i(\mathbf{r}) = |\mathbf{a}|\alpha_{ik}S^k(\{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}^{-1}\mathbf{r}); \quad (2.1)$$

式中  $S^i(\mathbf{r})$  代表  $\mathbf{S}(\mathbf{r})$  的  $i$  分量,  $\alpha_{ik}$  代表点群元素的转动矩阵元,  $|\mathbf{a}|$  为其行列式。

对于  $S^i(\mathbf{r}) = S^i\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$  (它代表在空间  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$  处有一自旋矢量),

$$\{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}S^i(\mathbf{r}) = |\mathbf{a}|\alpha_{ik}S^k\delta(\{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{r}_0).$$

因为

$$\begin{aligned}
 \delta(\{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp i(\mathbf{k}, \{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d\mathbf{k} = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp i(\mathbf{k}, \mathbf{a}^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{a}^{-1}\mathbf{t} - \mathbf{r}_0) d\mathbf{k} = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp i(\mathbf{ak}, \mathbf{r} - \{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}\mathbf{r}_0) d\mathbf{k} = \\
 &= \delta(\mathbf{r} - \{\mathbf{a}|\mathbf{t}\}\mathbf{r}_0),
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

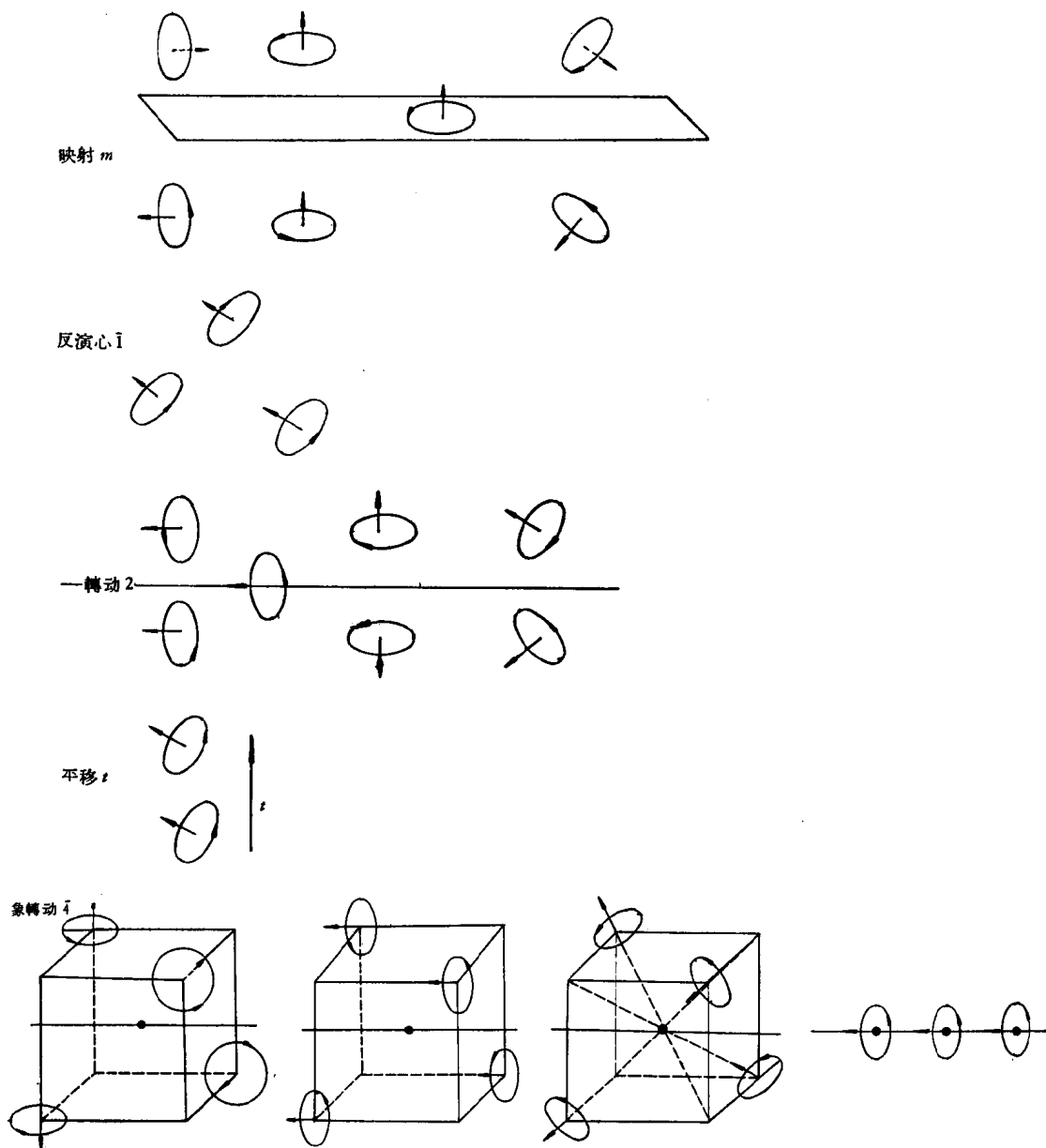


图1 轴矢量场  $S\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$  在空间群操作下的变换

所以

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}S^j(\mathbf{r}) = |\alpha|\alpha_{jk}S^k\delta(\mathbf{r} - \{\alpha|\mathbf{t}\}\mathbf{r}_0). \quad (2.3)$$

它的几何意义可以用图 1 表示。

假如除了空间群的对称元素以外, 还考虑时间反演元素  $R$ ;  $R$  与空间群元素可以对易, 并有  $RS = -S$ ,  $R^2 = E$  ( $S$  为自旋矢量,  $E$  为单位元素). 这样组合而派生成的群称为磁空间群, 也称 Шубников 群<sup>[3]</sup>, 它共有 1651 个. 假设磁性物质的自旋密度矢量函数在某一磁空间群的元素作用下不变, 则称该物质的磁对称属于该磁空间群, 或者说, 它的磁对称称为这个磁空间群所描述. 对于顺磁状态, 时间反演元素  $R$  单独是磁空间群的元素. 这是因为, 一方面由于  $R$  是磁空间群的元素, 所以有  $RS(\mathbf{r}) = S(\mathbf{r})$ ; 另一方面由于时间反演元素的性质, 又有  $RS(\mathbf{r}) = -S(\mathbf{r})$ , 因此只能是  $S(\mathbf{r}) = 0$ . 换句话说, 顺磁状态的磁对称用磁空间群  $\Theta \times R$  描述, 而  $\Theta$  是描述磁性原子分布的空间群. 对描写强磁性物质(铁磁体、反铁磁体、亚铁磁体等)的磁空间群, 由于其自旋矩不为零, 时间反演元素  $R$  一定与空间对称部分以乘积形式出现. 虽然 A. B. Шубников 很早以前从纯粹对称观点出发扩充空间群, 已提出了磁空间群<sup>[4]</sup>(当时称为双色群), Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц 在其所著“统计物理”一书<sup>[5]</sup>中又进一步指出磁空间群可以用来描写磁性晶体的磁对称. 但是, 直到今天, 直接利用磁空间群的理论解决磁学问题的研究, 还未得到实质性的进展. 因此我们在这里只顺便提到它. 至于磁点群理论, 它在讨论晶体磁性的各种有关效应例如压磁、磁电效应等问题时, 可以起到关键的作用.

### 3. 自旋位形宏观理论方法的一般原理

如果对于描写自旋矩分布的矢量函数  $S(\mathbf{r})$ , 存在着一个由  $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$  三个不共面矢量组成的最小的平行六面体, 使得

$$S(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = S(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

这里

$$\mathbf{T}_n = n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \text{ 为整数};$$

我们就称格点  $n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3$  所围成的最小平行六面体区域为磁原胞. 根据这个定义, 晶体内部由  $\mathbf{T}_n$  所联系的诸磁性离子的自旋大小和方向一定相同. 于是, 我们说这些具有平行的、大小相等的自旋的磁性离子组成磁次格子. 显然, 磁次格子数等于磁原胞内磁性离子的数目. 设磁原胞内共有  $p$  个磁性离子, 其位置坐标为  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_p$ , 那么描写它们的密度函数  $\rho_1(\mathbf{r}), \dots, \rho_p(\mathbf{r})$  等于

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \mathbf{T}_n), \quad (3.2)$$

而描写它们的自旋密度矢量函数  $S_1(\mathbf{r}), \dots, S_p(\mathbf{r})$  为

$$S_i(\mathbf{r}) = S\rho_i(\mathbf{r}); \quad i = 1, \dots, p. \quad (3.3)$$

如果假设磁原胞与初基原胞相互重合, 则有  $\mathbf{t}_i = \mathbf{a}_i$ ,  $\mathbf{T}_n = \mathbf{R}_n$ . 设

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_m + \mathbf{T}_l, \quad \{\alpha|\mathbf{t}\} \in \Theta; \quad (3.4)$$

可以证明

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}\rho_n(\mathbf{r}) = \rho_m(\mathbf{r}). \quad (3.5)$$

因为

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}\rho_n(\mathbf{r}) = \sum_{n'} \rho_n[\mathbf{r} - \{\alpha|\mathbf{t}\}(\mathbf{r}_n + \mathbf{T}_{n'})],$$

而

$$\begin{aligned} \{\alpha|\mathbf{t}\}(\mathbf{r}_n + \mathbf{T}_{n'}) &= \{\alpha|\mathbf{t}\}\{\epsilon|\mathbf{T}_{n'}\}\mathbf{r}_n = \\ &= \{\alpha|\mathbf{t}\}\{\epsilon|\mathbf{T}_{n'}\}\{\alpha|\mathbf{t}\}^{-1}\{\alpha|\mathbf{t}\}\mathbf{r}_n = \{\epsilon|\alpha\mathbf{T}_{n'}\}(\mathbf{r}_m + \mathbf{T}_l). \end{aligned}$$

对于空间群,其布喇菲格子在所属点群操作下不变,即

$$\alpha\mathbf{R}_{n'} = \mathbf{R}_{n''},$$

也就是

$$\alpha\mathbf{T}_{n'} = \mathbf{T}_{n''}, \quad (3.6)$$

所以

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}\rho_n(\mathbf{r}) = \sum_{n'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m - \mathbf{T}_{n''} - \mathbf{T}_l) = \rho_m(\mathbf{r}).$$

式(3.5)的满足保证了属于同一次格子的磁性离子经空间群的对称元素操作以后仍然同属于另一个次格子,否则次格子的划分将发生混乱。因此式(3.5)的成立是理论的出发点。由式(2.1),(3.3)及(3.4),我们得到次格子的自旋密度矢量函数在空间群的对称元素操作下的变换关系式

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}S_n^j(\mathbf{r}) = |\alpha|\alpha_{jk}S_m^k(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

宏观理论的要点是在假设磁性晶体的热力势密度函数可以按自旋密度展开的基础上,写出满足时间和空间对称性的热力势,然后由热力势出发便可以讨论许多磁性性质。时间对称的效果只是使热力势的展式不含奇次项。这是因为热力势在时间反演下不变,而自旋在时间反演下变一符号,因此,热力势的展式只能有偶次项存在。空间对称要求热力势密度函数 $\Phi$ 按 $S_n^j(\mathbf{r})$  ( $n = 1, \dots, p; j = x, y, z$ )的展式在磁性离子所属空间群的对称操作下保持不变,而空间群元素对 $S_n^j(\mathbf{r})$ 的操作按式(3.7)进行。

显然,纯粹的平移不改变次格子密度,即

$$\{\epsilon|\mathbf{T}_n\}\rho_m(\mathbf{r}) = \rho_m(\mathbf{r}), \quad (3.8)$$

因此

$$\{\epsilon|\mathbf{T}_n\}S_m(\mathbf{r}) = S_m(\mathbf{r}); \quad (3.9)$$

所以 $\{\epsilon|\mathbf{T}_n\}$ 可以看作是单位元素。在空间群 $\mathfrak{S}$ 中把对称元素 $\{\epsilon|\mathbf{T}_n\}$ 用单位元素代替以后,剩余的元素当然也组成一个群,记之为 $\tilde{\mathfrak{S}}$ 。容易证明,在磁原胞和初基原胞一致的情况下, $\tilde{\mathfrak{S}}$ 按对应关系 $\{\alpha|\mathbf{t}\} \longleftrightarrow \{\alpha|\mathbf{0}\}$ 与点群 $\mathfrak{R} = \{\{\alpha|\mathbf{0}\}\}$ 同构。因为按空间群的理论,空间群对平移群的商群与相应的点群同构:

$$\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}} \sim \mathfrak{R}, \quad \mathfrak{S} = \{\{\epsilon|\mathbf{R}_n\}\}, \quad (3.10)$$

其对应关系式为

$$\{\alpha|t\}\mathfrak{S} \longleftrightarrow \{\alpha|0\}. \quad (3.11)$$

当  $\{\epsilon|R_n\}$  用单位元素代替以后, 式(3.10)和(3.11)就是要证的结果. 由于式(3.9)的存在, 状态热力势在  $\tilde{\mathfrak{S}}$  的操作下不变就保证了它在  $\mathfrak{S}$  的操作下不变. 为了保证热力势在  $\tilde{\mathfrak{S}}$  操作下不变, 只要求它在  $\tilde{\mathfrak{S}}$  的生成元操作下不变. 既然  $\tilde{\mathfrak{S}}$  与  $\mathfrak{R}$  按式(3.11)相对应而互相同构, 那么  $\tilde{\mathfrak{S}}$  的生成元与点群  $\mathfrak{R}$  的生成元也应按式(3.11)对应. 这样就可以从点群  $\mathfrak{R}$  的生成元找到  $\tilde{\mathfrak{S}}$  的生成元.

在磁原胞与初基原胞不一致的情况下, 如假设磁原胞比初基原胞在沿基本平移  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  方向上分别大  $N_1, N_2, N_3$  倍, 即  $t_i = N\alpha_i$ , 则体积相应大  $N_1N_2N_3$  倍.

此时为了保证式(3.5)仍能成立, 我们从式(3.5)的证明中可以看出, 这只需要求

$$\alpha T_{n'} = T_{n''}. \quad (3.6)$$

若磁原胞仍保持初基原胞的晶体布喇菲格子, 式(3.6)当然仍然成立. 这是以后假设磁原胞比初基原胞大时必须顾及到的事实. 具体地说, 对于三斜晶系和正交晶系, 所假设的磁原胞不受限制; 而对于四方晶系和六角格子, 则要求所假设的磁原胞在  $\alpha_1, \alpha_2$  方向要比初基原胞大相同倍数; 对于菱面体格子和立方晶系, 则要求在  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  三个方向上所大的倍数都是一样的.

在磁原胞比初基原胞大  $N_1N_2N_3$  倍的情况下, 显然同样有

$$\{\epsilon|T_n\}S_m(r) = S_m(r),$$

因此可以将  $\{\epsilon|T_n\}$  看作是单位元素, 也就是

$$\{\epsilon|\alpha_i\}^{N_i} = \{\epsilon|0\}; \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.12)$$

空间群  $\mathfrak{S}$  含有无穷多个元素, 若将其中  $\{\epsilon|T_n\}$  用单位元素代替, 则剩余的有限个元素当然也组成一个群  $\tilde{\mathfrak{S}}$ . 在空间群表示理论中, 为了使讨论限制于有限群, 同样也引入(3.12)的条件. 因此  $\tilde{\mathfrak{S}}$  就是在一般空间群表示理论中所指的空间群<sup>[6]</sup>. 群  $\mathfrak{S}$  和群  $\tilde{\mathfrak{S}}$  具有相同的生成元. 它们除了包含有在磁原胞与初基原胞相等的情形下与点群同构的群  $\tilde{\mathfrak{S}}$  的生成元外, 还有生成元  $\{\epsilon|\alpha_1\}, \{\epsilon|\alpha_2\}, \{\epsilon|\alpha_3\}$  (这是沿三个方向  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  都扩大的情况, 如果沿  $\alpha_i$  方向不扩大, 则  $\{\epsilon|\alpha_i\}$  不是生成元). 为了保证热力势在空间群操作下不变, 只要求它在这些生成元操作下不变.

铁磁性晶体只有一组次格子, 自旋密度的变换公式可由式(3.7)简化得到

$$\{\alpha|t\}S^i(r) = |\alpha|_{\alpha_{jk}}S^k(r); \quad (3.13)$$

即只须要求热力势在所属点群的对称元素操作下不变. 在铁磁学的基本教程中, 在书写磁晶各向异性、磁弹性偶合能量的表达式时, 我们早已这样用过. 可以说, 具有几组次格子自旋密度的变换关系式只不过是熟知的公式的推广.

当用宏观理论讨论自旋位形问题时, 我们需要用到的是热力势  $\Phi$  按每组次格子格点上磁性离子的自旋分量  $S_n^i$  的展开式. 空间群元素对  $S_n^i$  的操作按它对  $S_n^i(r)$  的操作同样进行, 即

$$\{\alpha|t\}S_n^i = |\alpha|_{\alpha_{jk}}S_n^k. \quad (3.14)$$

因此, 满足对称要求的热力势  $\Phi$  按次格子自旋分量  $S_n^i$  展开的展式, 在形式上与满足

同样的对称要求的热力势密度函数  $\Phi(\mathbf{r})$  按次格子自旋密度分量函数  $S_n^i(\mathbf{r})$  展开的展式完全一样。

下面几节中我们将应用上面介绍的方法讨论几类磁性晶体的自旋位形。读者可以通过具体例子掌握方法。我们选择这几类晶体作为例子，也是因为它们本身具有独立的意义。

另外，以后我们令

$$\mathbf{s}_n = \frac{\mathbf{S}_n}{S}, \quad (3.15)$$

其中  $S$  为适当的规格化常数。在讨论只有二组次格子的问题时， $S$  选为  $2|\mathbf{S}_n|$  比较方便，此时

$$|\mathbf{s}_n| = \frac{1}{2},$$

即

$$\mathbf{s}_n^2 = \frac{1}{4}. \quad (3.16)$$

#### 4. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的弱铁磁性及刚玉石(corundum)型晶体的磁结构<sup>[12]</sup>

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  等的弱铁磁性的解释，曾经是过去十几年大有争论的问题。自从在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[7]</sup> 以及后来在  $\text{NiF}_2$ <sup>[8]</sup> 和  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$ <sup>[9]</sup> 等晶体中观察到微弱的自发磁化强度以后(只占正常值的  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ )，人们开始从不同角度企图解释它。有的<sup>[10]</sup>认为这是由样品的非正分缺陷所引起的次格子间的不平衡所致；有的<sup>[11]</sup>则认为反铁磁畴中磁化了的畴壁为其产生的原因，而只有当样品中存在杂质和非均匀性时这样的反铁磁畴的存在才是稳定的。假如晶体的非完整性果真是引起弱铁磁性的原因，那么弱铁磁性将因样品不同而表现各异。事实上，在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的实验中，观察到的结果虽因样品不同而略有差异，但基本特征却无二致。特别是在  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$  的实验中<sup>[9]</sup>，虽采用了高纯度的样品，但同样也观察到了弱铁磁性。人们不禁会问，弱铁磁性究竟是不是晶体的内禀特性？1957年，Дзялошинский<sup>[12]</sup>首次作了肯定的回答。他从宏观对称的考虑出发，指出热力势按次格子磁矩的展开式中，反铁磁矢量与铁磁矢量的交叉项的存在即是出现弱铁磁性的条件。此后，越来越多的实验事实都支持 Дзялошинский 的理论。今天，这个理论已被人们普遍接受。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  都属于空间群  $R\bar{3}c$ <sup>[13]</sup>( $D_{3d}^6$ )，在化学原胞内含有四个磁性离子。在菱面体坐标系中，它们居于  $4c$  位置，处在菱面体的体对角线上，相当于在六角坐标系中(下面表示空间群元素时都采用此坐标)  $12c$  位置中的  $\{0, 0, z; 0, 0, \frac{1}{2}-z; 0, 0, \frac{1}{2}+z; 0, 0, \frac{1}{z}\}$  四个位置(见图2)。中子衍射实验<sup>[14]</sup>确定了磁单胞与化学原胞一致。对于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ， $\mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_2 = -\mathbf{s}_3 = \mathbf{s}_4$ ，在  $T < 250^\circ\text{K}$  时，自旋方向沿三次

轴;在  $250^{\circ}\text{K} < T < 950^{\circ}\text{K}$  范围内,自旋在  $c$  滑移面内与三次轴垂直. 实验发现,在此温度范围内  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  具有弱铁磁性.

因为磁原胞与初基原胞一致,所以群  $\tilde{S}$  的生成元包括: 反映中心  $\bar{1}(000)$ , 即  $[\bar{x}\bar{y}\bar{z}]$ ; 二次轴  $2(0\ y\ \frac{1}{2})$ , 即  $[\bar{x}, y-x, \frac{1}{2}-z]$ ; 三次轴  $3(0\ 0\ z)$ , 即  $[\bar{y}, x-y, z]$ . 磁性离子的标号是

$$\begin{aligned} 1(0\ 0\ z_0); & \quad 2(0\ 0, \frac{1}{2}-z_0); \\ 3(0\ 0\ \frac{1}{2}+z_0); & \quad 4(0\ 0\ \bar{z}_0), \end{aligned}$$

因而有

$$\begin{aligned} [\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}](0\ 0\ z_0) &= (0\ 0\ \bar{z}_0), & \text{即 } \bar{1}\rho_1(\mathbf{r}) &= \rho_4(\mathbf{r}); \\ [\bar{x}, y-x, \frac{1}{2}-z](0\ 0\ z_0) &= (0, 0, \frac{1}{2}-z_0), & \text{即 } 2\rho_1(\mathbf{r}) &= \rho_2(\mathbf{r}); \\ [\bar{y}, x-y, z](0\ 0\ z_0) &= (0\ 0\ z_0), & \text{即 } 3\rho_3(\mathbf{r}) &= \rho_3(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

依次类推,我们得到下表:

|           |          |          |          |          |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
|           | $\rho_1$ | $\rho_2$ | $\rho_3$ | $\rho_4$ |
| $\bar{1}$ | $\rho_4$ | $\rho_3$ | $\rho_2$ | $\rho_1$ |
| 2         | $\rho_2$ | $\rho_1$ | $\rho_4$ | $\rho_3$ |
| 3         | $\rho_1$ | $\rho_2$ | $\rho_3$ | $\rho_4$ |

(4.1)

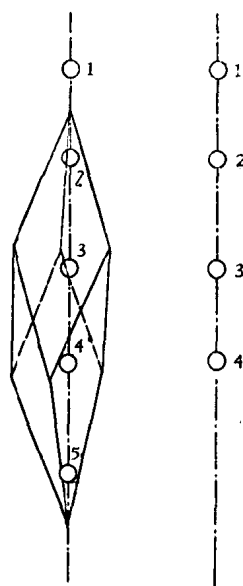


图2 刚玉石型的  
晶体结构

为方便起见,引入线性变换:

$$\begin{aligned} m &= s_1 + s_2 + s_3 + s_4, \\ l_1 &= s_1 - s_2 - s_3 + s_4, \\ l_2 &= s_1 - s_2 + s_3 - s_4, \\ l_3 &= s_1 + s_2 - s_3 - s_4; \end{aligned} \tag{4.2}$$

反过来,也可以用  $m, l_i (i = 1, 2, 3)$  来表示  $s_i (i = 1, 2, 3, 4)$ :

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{1}{4}(m + l_1 + l_2 + l_3), \\ s_2 &= \frac{1}{4}(m - l_1 - l_2 + l_3), \\ s_3 &= \frac{1}{4}(m - l_1 + l_2 - l_3), \\ s_4 &= \frac{1}{4}(m + l_1 - l_2 - l_3). \end{aligned} \tag{4.3}$$

于是,由式(3.7)和(4.1),(4.3),可得到  $m, l_i$  的变换关系如下表:

|           |       |          |          |          |
|-----------|-------|----------|----------|----------|
|           | $m_z$ | $l_{1z}$ | $l_{2z}$ | $l_{3z}$ |
| $\bar{1}$ | 1     | 1        | -1       | -1       |
| 2         | -1    | 1        | 1        | -1       |
| 3         | 1     | 1        | 1        | 1        |

|           | $m_x + im_y$                                                         | $l_{1x} + il_{1y}$                                                   | $l_{2x} + il_{2y}$                                                   | $l_{3x} + il_{3y}$                                                   |
|-----------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|           | $m_x - im_y$                                                         | $l_{1x} - il_{1y}$                                                   | $l_{2x} - il_{2y}$                                                   | $l_{3x} - il_{3y}$                                                   |
| $\bar{1}$ | $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$                       | $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$                       | $\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$                     | $\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$                     |
| 2         | $\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$                     | $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$                       | $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$                       | $\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$                     |
| 3         | $\begin{bmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^2 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^2 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^2 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^2 \end{bmatrix}$ |

$$\varepsilon = e^{-i\frac{2\pi}{3}}$$

(第二表的意义是  $\bar{1} \begin{bmatrix} m_x + im_y \\ m_x - im_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_x + im_y \\ m_x - im_y \end{bmatrix}$ , 余类推) 以上二表也可以从几何图形考虑得到。利用图 2 标明的生成元以及图 1 和类似图 1 的轴矢量的变换, 不难验证上表。

由  $m, l_i$  的变换表可以写出二阶热力势的最一般形式:

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{A}{2} m^2 + \frac{B_1}{2} l_1^2 + \frac{B_2}{2} l_2^2 + \frac{B_3}{2} l_3^2 + \frac{a}{2} m_x^2 + \frac{b_1}{2} l_{1x}^2 + \frac{b_2}{2} l_{2x}^2 + \frac{b_3}{2} l_{3x}^2 \\ & + d(m_y l_{1x} - m_x l_{1y}) + f(l_{2y} l_{3x} - l_{2x} l_{3y}). \end{aligned} \quad (4.4)$$

式中前四项在次格子的自旋作相同转动时是不变的, 它代表各向同性的交换作用; 其次四项是各向异性项; 最后二项是交叉项, 从后面的讨论知道, 含  $m$  的交叉项就是使  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  产生弱铁磁性的来源(文献中常称它为 ДзЯЛОШИНСКИЙ 项或弱铁磁项)。各向异性项和弱铁磁项一般为交换作用项的  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ , 在讨论自旋位形的基本情况时, 可以暂不计入。由热力势极小的条件可以得出下列五种情形:

(1)  $A > 0, B > 0$ .

$$m = l_1 = l_2 = l_3 = 0, \text{ 则 } s_1 = s_2 = s_3 = s_4;$$

这代表 Néel 点以上的顺磁状态。

(2)  $B_1 < 0, A, B_2, B_3 > 0$ .

$$m = l_2 = l_3 = 0, \text{ 则 } s_1 = -s_2 = -s_3 = s_4;$$

这代表反铁磁状态, 这是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的情形。

(3)  $B_2 < 0, A, B_1, B_3 > 0$ .

$$m = l_1 = l_3 = 0, \text{ 则 } s_1 = -s_2 = s_3 = -s_4;$$

这代表反铁磁状态, 这是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的情形。

(4)  $B_3 < 0, A, B_1, B_2 > 0$ .

$$m = l_1 = l_2 = 0, \text{ 则 } s_1 = s_2 = -s_3 = s_4;$$

这代表反铁磁状态, 具体的物质未知。

(5)  $A < 0, B_1, B_2, B_3 > 0$ .

$$l_1 = l_2 = l_3 = 0, \text{ 则 } s_1 = s_2 = s_3 = s_4;$$

这代表铁磁状态。不难看出, 此情形对于所有的晶系总是存在的。

对于情形(2), 即  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的情形, 我们现作进一步的讨论。在此情况下,  $s_1, s_4$  为

一组次格子,用  $s_1$  代表;  $s_2$  与  $s_3$  为另一组次格子,用  $s_2$  代表,

$$\left. \begin{aligned} m &= s_1 + s_2; \\ l &= s_1 - s_2. \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

热力势则等于

$$\Phi = \frac{A}{2} m^2 + \frac{a}{2} m_x^2 + \frac{b}{2} l_x^2 + d(m_y l_x - m_x l_y). \quad (4.6)$$

我们总是将自旋看作经典矢量,在一定温度下,其大小不随位置改变。当热力势为最小时,应该满足强条件  $S_1^2 = S_2^2 = \left(\frac{S_0}{2}\right)^2$ 。按第3节末尾的声明,

$$s_1 = \frac{S_1}{S_0}, \quad s_2 = \frac{S_2}{S_0},$$

因此强条件可以写成

$$\left. \begin{aligned} l^2 + m^2 &= 1, \\ l \cdot m &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

在式(4.7)的辅助条件下,我们可以求得相应于热力势为极值的二个解:

I.  $m = 0, l_x = 1, l_y = l_z = 0$ ; 二组次格子的自旋沿三次轴反平行排列。这是纯粹的反铁磁性。

II.  $m \sim \frac{d}{A}, l \sim 1$ , 而  $l, m$  矢量都在(111)面(与三次轴垂直的平面)内相互垂

直,但其方向并不确定。这是弱铁磁性情况,弱铁磁性的大小  $\sim \frac{d}{A} \sim 10^{-2} \sim 10^{-3}$ ,

也就是二组次格子的自旋都在(111)面内,相互几乎反平行,但其方向可以是任意的。

如要确定自旋的方向,必须计入高次不变量。一般讲,低次不变量可能是  $\tilde{S}$  的超群(supergroup)的不变量,高次不变量则可以不是超群的不变量。因此,高次项的计入总是使“退化”的磁构造“劈裂”成几个磁构造,或者确定此“退化”的磁构造的方向。当磁构造的“退化”完全去掉后,再加入新的高次项便不能产生新的磁结构,而只会稍微影响各类磁结构出现的条件。

相应于 I 的热力势为  $\Phi_I = \frac{b}{2}$ , 相应于 II 的热力学势为  $\Phi_{II} = -\frac{d^2}{2A}$ , 所以当  $b + \frac{d^2}{A} < 0$  时,情况 I 得以实现;而当  $b + \frac{d^2}{A} > 0$  时,情况 II 得以实现。

如果在热力势中计入在(111)面内有代表性的各向异性的高次项,则

$$\begin{aligned} & \frac{q}{2} [(l_x + il_y)^2 + (l_x - il_y)^3] l_x + \frac{t}{2i} [(l_x + il_y)^3 - (l_x - il_y)^3] m_x + \\ & + \frac{e}{2} [(l_x + il_y)^6 + (l_x - il_y)^6]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

因为构造 I 已是“非退化”的,高次项对它不再有影响,它仍然保持沿[111]轴的反铁磁结构。构造 II 则“劈裂”成以下二组解:

II<sub>1</sub>. 当  $2e - \frac{q^2}{4b} < 0$  时,  $m$  沿(111)平面的一个二次轴,而  $l$  在与之垂直的  $c$  滑

移面内, 并与(111)面成一小角  $\sim \frac{q}{b}$ .

II<sub>2</sub>. 当  $2e - \frac{q^2}{4b} > 0$  时,  $l$  沿某一二次轴, 而  $m$  在与之垂直的  $c$  滑移面内, 并与

(111)面成一小角  $\sim \frac{t}{A}$ .

由此可知, 磁结构 I 是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在  $T < 250^\circ\text{K}$  时的反铁磁结构; 磁结构 II<sub>2</sub> 是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在  $250^\circ\text{K} < T < 950^\circ\text{K}$  范围内的弱铁磁结构.

在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的情形(情形 III),  $s_1, s_3$  为一组次格子, 用  $s_1$  代表;  $s_2, s_4$  为另一组次格子, 用  $s_2$  代表, 此时热力势为

$$\Phi = \frac{A}{2} m^2 + \frac{a}{2} m_x^2 + \frac{b}{2} l_x^2.$$

这代表普通的单轴反铁磁体, 不具有弱铁磁性, 我们不作进一步的讨论.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  不可能有弱铁磁性, 这是很容易理解的. 因为弱铁磁性来源于弱铁磁项  $d(m_y l_x - m_x l_y) = 2d(s_1 \times s_2)_z$ , 而在此情形中反映中心  $\bar{1}$  使  $s_1$  和  $s_2$  对调, 从而使弱铁磁项反号, 所以不能存在.

$\text{MnCO}_3$  和  $\text{CoCO}_3$  的弱铁磁性的实验研究进行得比较仔细<sup>[9]</sup>. 这里也顺便地谈谈它的磁结构.  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$  和  $\text{FeCO}_3$  属于空间群  $R\bar{3}c (D_{3d}^6)$ , 即属于与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相同的空间群. 磁性离子的坐标在  $(0\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ , 即相当于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  情况的  $z = 0$ . 因而  $s_1 = s_4$ ,  $s_2 = s_3$ , 相当以上讨论的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的情形. 因此, 热力势与 (4.6) 完全一样, 不必重新讨论. 实验确定,  $\text{FeCO}_3$  为自旋沿三次轴的反铁磁体, 相当于上面讨论的情况 I;  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$  都是弱铁磁体, 前者的弱铁磁矢量沿二次轴, 属于情况 II<sub>1</sub>; 后者的弱铁磁矢量在  $c$  滑移面上, 属于情况 II<sub>2</sub>.

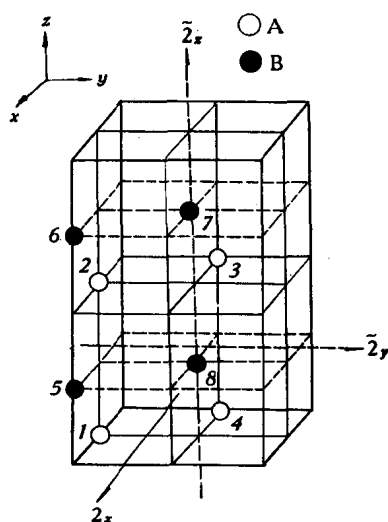


图3  $\text{RFeO}_3$  的晶体结构

## 5. $\text{RFeO}_3$ 型结构<sup>[15,16]</sup>

铁族希土钙钛石型结构  $\text{ABO}_3$  (A为希土元素, 也可以为 Y, La; B一般是 Fe, 也可以为 Cr, Mn, V) 属于空间群  $Pbnm (D_{2h}^{16})$ . B 原子位于  $4b$  位置:

$$1(\frac{1}{2}\ 0\ 0); 2(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}); 3(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}); 4(0\ \frac{1}{2}\ 0);$$

A 原子位于  $4c$  位置:

$$5(xy\ \frac{1}{4}); 6(\bar{x}\ \bar{y}\ \frac{3}{4}); 7(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4});$$

$$8(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4});$$

1) 这里采用  $cab$  系统, 如采用  $abc$  系统, 则空间群的国际符号将是  $Pnma$ , 而坐标可以通过作替代  $x \rightarrow z$ ,  $y \rightarrow x$ ,  $z \rightarrow y$  得到.