

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕСОИЗМЕРИМУЮ СТРУКТУРУ В СОЕДИНЕНИИ LiMn_2O_4

*В. В. Меньшенин**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов им. М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 26 апреля 2019 г.,
после переработки 29 июня 2019 г.
Принята к публикации 16 июля 2019 г.

Исследованы возможные магнитные фазовые переходы второго рода в несоизмеримую магнитную структуру в орторомбической фазе соединения LiMn_2O_4 . Показано, что для этого соединения выполняется «слабое условие Лифшица», т. е. во всех рассматриваемых переходах инварианты Лифшица не играют роли, а в системе может формироваться только несоизмеримая фаза, в которой вблизи точки перехода волновой вектор непрерывно изменяется с температурой и давлением. Рассмотрен переход как в обменном приближении, происходящий по трем неприводимым представлениям, образующим обменный мультиплет, так и по одному и двум неприводимым представлениям. Найдены выражения для средней плотности магнитного момента, возникающей в результате этих переходов. Установлено, что в системе могут формироваться структуры типа продольной спиновой волны, поперечной спиновой волны с поляризацией вдоль кристаллографических осей, перпендикулярных волновому вектору структуры, а также некоторые суперпозиции этих волн.

DOI: 10.31857/S0044451020010150

1. ВВЕДЕНИЕ

Литий-марганцевый оксид LiMn_2O_4 является перспективным катодным материалом для перезаряжаемых батарей. Он оказывается более пригодным и экономичным материалом для таких батарей, чем LiCoO_2 [1]. Поэтому исследование физических свойств оксида LiMn_2O_4 интенсивно проводится на протяжении трех последних десятилетий [2]. Большое внимание было уделено определению точной кристаллической структуры этого оксида. Установлено [1], что выше 290 К он имеет структуру кубической шпинели, в которой атомы Li занимают тетраэдрическую A-позицию, а атомы Mn — октаэдрическую B-позицию. Электрическая нейтральность шпинели требует, чтобы число ионов Mn^{3+} было в точности равно числу ионов Mn^{4+} [1].

Наличие ионов Mn^{3+} в октаэдрическом окружении атомов кислорода приводит к неустойчивости

кристаллической структуры вследствие кооперативного эффекта Яна – Теллера и к структурному переходу первого рода при температуре $T \approx 283$ К [3]. На переход первого рода указывает наличие температурного гистерезиса [1]. В литературе имела место большая дискуссия, связанная с определением низкотемпературной кристаллической фазы этого соединения. Так, авторы работы [3] на основании результатов по дифракции рентгеновских лучей сделали вывод о том, что ниже 280 К имеется смесь кубической и тетрагональной фаз. Последующие рентгеновские исследования подтвердили сосуществование этих фаз ниже 280 К после структурного перехода [4]. Однако дальнейшее изучение электронной, рентгеновской и нейтронной дифракции обнаружило существование сверхструктурных рефлексов в низкотемпературной фазе [5, 6]. В работе [5] было показано на основе электронной дифракции, что низкотемпературная фаза обладает орторомбической структурой с группой симметрии $Fddd$. При этом элементарная ячейка утраивается по направлению осей a и b , оставаясь неизменной в направлении оси c . Авторами этой работы было обращено вни-

* E-mail: menshenin@imp.uran.ru

мание на частичное зарядовое упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} ниже 280 К. В работе [7] на основе результатов дифракции нейтронов был подтвержден вывод об орторомбической структуре низкотемпературной фазы с группой симметрии $Fddd$.

Магнитное состояние соединения $LiMn_2O_4$ также активно изучается, а результаты работ часто не согласуются между собой. В работах [8, 9] предложено существование спин-стеклового состояния в низкотемпературной фазе. В работе [10] сообщалось о существовании антиферромагнитной фазы ниже 40 К, исходя из измерений сигнала ЯМР на ионе Li^7 . В работе [11], однако, авторы не обнаружили дальнего магнитного порядка даже при 8 К, основываясь на результатах нейтронной дифракции. Вместо этого они обнаружили антиферромагнитный диффузный пик ниже 100 К, за существование которого, по их мнению, отвечают фрустрации магнитного порядка. Тем не менее в работе [12] найдено, что брегговские пики появляются на фоне магнитного диффузного пика в интервале температур от 65 до 10 К. В работе [1], наиболее экспериментально обоснованной, по нашему мнению, было показано на основе результатов нейтронной дифракции существование антиферромагнитного дальнего порядка. Наличие большого числа магнитных пиков на нейтронограмме позволило сделать предположение о несоизмеримой магнитной структуре. В работе [13] также было установлено, что антиферромагнитная структура оказывается несоизмеримой и характеризуется волновым вектором $\mathbf{k} = (0, 0, 2\pi\mu/\xi_z)$, $\mu = 0.44$ относительно орторомбической кристаллической решетки. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [7].

Отметим, что в литературе подробно исследованы два различных типа несоизмеримых структур. Ограничимся далее рассмотрением магнитных переходов в несоизмеримые структуры из парамагнитной фазы. К первому типу относятся «истинные» [14], несоизмеримые магнитные структуры, для которых эффективный гамильтониан системы не содержит слагаемых, линейных по градиентам параметра порядка, а волновой вектор несоизмерим с вектором обратной решетки и непрерывно изменяется с температурой и давлением в окрестности фазового перехода [15–17]. Исчезновение слагаемых, линейных по градиентам параметра порядка с точки зрения симметрии системы в несоизмеримых структурах этого типа, происходит случайным образом. Условие, при котором это исчезновение становится возможным, получило название «слабого условия Лифшица» [18]. Одна из первых работ, в ко-

торой переход в «истинную» несоизмеримую фазу рассматривался в рамках теории Ландау, была выполнена Ковалевым [19]. В этой работе было высказано утверждение, что наиболее правильным подходом к изучению таких переходов является разложение плотности магнитного момента по функциям, связанным с волновым вектором магнитной структуры, определяемым экспериментально.

В работе [15] был проведен ренормгрупповой анализ перехода в истинную несоизмеримую структуру для изотропной системы, описываемой скалярным параметром порядка, эффективный гамильтониан которой содержал билинейные члены по градиентам параметра порядка и вторым пространственным производным от этого параметра. В работах [16, 17] в рамках теории Ландау были рассмотрены переходы в несоизмеримые магнитные структуры для однокомпонентного и двухкомпонентного параметров порядка, соответствующие одноосному магнетизму и магнетизму типа легкая плоскость. В монографии [20] также были рассмотрены переходы в несоизмеримые структуры в случае отсутствия инвариантов Лифшица. Обратим внимание на следующее обстоятельство. Для истинной несоизмеримой фазы трансляционная часть группы волнового вектора не приводит к новым инвариантам, отличными от тех, которые обусловлены вращательной составляющей элементов группы волнового вектора, а значит, и пространственной группы кристалла.

Дзялошинский в работе [21] указал, что может реализоваться ситуация, когда волновой вектор магнитной структуры связан рациональными индексами m/n (m, n — целые, $m < n$) с вектором обратной решетки. В этом случае трансляционная симметрия может привести к инвариантам нового вида, пропорциональным компонентам параметра порядка в степени n . Наличие этих инвариантов и инвариантов Лифшица приводит к тому, что изменение периода магнитной структуры с температурой оказывается скачкообразным, и оно осуществляется каждый раз путем фазового перехода первого рода, т. е. возникает «чертова лестница» [20–25]. Отметим, однако, в связи со сказанным выше, работу [23], в которой была проанализирована аналитически и численно несоизмеримая структура в изинговской модели с конкурирующими обменными взаимодействиями для первых и вторых соседей. Оказалось, что в этой модели имеется неограниченное число соизмеримых фаз. Ширина соизмеримых фаз высокого порядка должна быть очень малой, и нет возможности положительной идентификации «чертовой лестницы» экспериментально. Вблизи темпе-

ратуры перехода все соизмеримые фазы являются узкими, а система оказывается неотличимой от несоизмеримой фазы.

Целью данной работы является анализ фазовых переходов в несоизмеримую структуру в соединении LiMn_2O_4 .

2. НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРУППЫ СИММЕТРИИ ПАРАМАГНИТНОЙ ФАЗЫ

В работах [26, 27] при симметричном анализе фазовых переходов второго рода было предложено раскладывать среднюю плотность магнитного момента $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ по базисным функциям неприводимых представлений группы симметрии парамагнитной (высокосимметричной) фазы, соответствующих волновому вектору возникающей ниже перехода магнитной структуры. Группа симметрии парамагнитной фазы есть $G \times \bar{1}$, где $\bar{1}$ — операция инверсии времени. Обозначая через φ волновые функции, осуществляющие эти представления, можем написать

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha} C_{i\alpha} \mathbf{e}_\alpha \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где \mathbf{e}_α — аксиальные орты, $\alpha = x, y, z$. Индекс « i » здесь в общем случае есть совокупность трех индексов (\mathbf{k}, m, ν) : \mathbf{k} — вектор звезды $\{\mathbf{k}\}$ -представления; m — номер неприводимого представления, связанного с вектором \mathbf{k} ; ν — номер функции этого представления [27]. Элемент $g \in G \times \bar{1}$ преобразует орты \mathbf{e}_α по псевдовекторному представлению V' , тогда как функции $\varphi_i(\mathbf{r})$ преобразуются по некоторому неприводимому представлению (НП) группы $G \times \bar{1}$. В дальнейшем вместо группы $G \times \bar{1}$ рассматривается группа G и принимается во внимание, что компоненты параметра порядка входят в выражение для эффективного гамильтониана только в четных степенях. Поскольку пространство величин $\mathbf{e}_\alpha \varphi_i$ преобразуется по представлениям $V' \otimes D^{(\tau)}$, их можно разложить по НП группы G , а само разложение плотности магнитного момента провести по базисным функциям НП этой группы, выраженным через величины $\mathbf{e}_\alpha \varphi_i$. Найдем это разложение для рассматриваемого оксида.

Пространственной группой симметрии парамагнитной фазы соединения LiMn_2O_4 вблизи температуры магнитного перехода в несоизмеримую структуру является $Fddd (D_{2h}^{24})$. Основные периоды решетки Браве в установке Ковалева [28] таковы:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (0, \xi_y, \xi_z) = (0, 1, 1), \\ \mathbf{a}_2 &= (\xi_x, 0, \xi_z) = (1, 0, 1), \\ \mathbf{a}_3 &= (\xi_x, \xi_y, 0) = (1, 1, 0). \end{aligned} \quad (2)$$

Волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (0, 0, 2\pi\mu/\xi_z)$, $\mu = 0.44$. Звезда $\{\mathbf{k}\}$ волнового вектора — двухлучевая и содержит два луча, \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$. Группа волнового вектора $G_{\mathbf{k}}$ есть $\{e, g_4, g_{26}, g_{27}\}$. В обозначениях Вигнера–Зейтца элементы группы записываются в виде

$$g_4 = \{h_4/0, 0, 0\}, \quad g_{26} = \left\{ h_{26}/\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\},$$

$$g_{27} = \left\{ h_{27}/\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\},$$

где h_4 — вращение на 180° вокруг оси z , h_{26} — отражение в плоскости, перпендикулярной оси x (m_x), h_{27} — отражение в плоскости, перпендикулярной оси y (m_y), $(1/2, 1/2, 1/2)$ — нетривиальная трансляция, записанная в долях величин соответственно ξ_x, ξ_y, ξ_z . Имеются четыре нагруженных НП группы волнового вектора, которые являются одномерными [28].

Таблица. Нагруженные неприводимые представления группы $G_{\mathbf{k}}$

Представление	h_4	h_{26}	h_{27}
τ_1	1	1	1
τ_2	1	-1	-1
τ_3	-1	1	-1
τ_4	-1	-1	1

Малые НП $d^{k\nu}(g)$ группы волнового вектора связаны с нагруженными представлениями $d_{pr}^\nu(h)$ соотношением [28]

$$d^{k\nu}(g) = d_{pr}^\nu(h) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\xi}_h), \quad g = h/\boldsymbol{\xi}_h. \quad (3)$$

Поскольку звезда волнового вектора является двухлучевой, нам необходимо найти НП полной группы $Fddd$. Они находятся по известной процедуре [28, 29]. Представление полной группы, связанное с нагруженным представлением τ_1 , записывается в виде

$$D^{\tau_1}(g_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_1}(g_4) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$D^{\tau_1}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & e^{-i\pi\mu} \\ e^{i\pi\mu} & 0 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Матрицы для оставшихся элементов группы получаются из групповых соотношений для элементов группы с учетом нетривиальных трансляций. Представление τ_2 генерирует следующие представления полной группы:

$$D^{\tau_2}(g_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_2}(g_4) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (5)$$

$$D^{\tau_2}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & -e^{-i\pi\mu} \\ -e^{i\pi\mu} & 0 \end{bmatrix}.$$

Матричное представление полной группы, связанное с представлением τ_3 , имеет вид

$$D^{\tau_3}(g_2) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix},$$

$$D^{\tau_3}(g_4) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (6)$$

$$D^{\tau_3}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & -e^{-i\pi\mu} \\ -e^{i\pi\mu} & 0 \end{bmatrix},$$

а для представления τ_4 получим

$$D^{\tau_4}(g_2) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix},$$

$$D^{\tau_4}(g_4) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

$$D^{\tau_4}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & e^{-i\pi\mu} \\ e^{i\pi\mu} & 0 \end{bmatrix}.$$

Все эти представления удовлетворяют критерию вещественности. Отметим еще раз, что представления (4)–(7) определяют представления полной пространственной группы.

Заметим, что базисные функции НП пространственных групп могут быть выбраны в виде функций Блоха [30]

$$\varphi(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}).$$

Эти функции под действием элемента пространственной группы преобразуются следующим образом:

$$g\varphi(\mathbf{r}) = (h/\xi_h)\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(g^{-1}\mathbf{r}) = \varphi(h^{-1}(\mathbf{r} - \xi_h)). \quad (8)$$

Используя равенства (8) и (4), можно показать, что базисными функциями НП полной пространственной группы $D^{\tau_1}(g)$ являются функции

$$\varphi_{1\tau_1}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),$$

$$\varphi_{2\tau_1}(\mathbf{r}) = A \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (9)$$

где A — произвольная постоянная.

Представление $D^{\tau_2}(g)$ имеет следующие базисные функции:

$$\varphi_{1\tau_2}(\mathbf{r}) = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}/\mu) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),$$

$$\varphi_{2\tau_2}(\mathbf{r}) = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}/\mu) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}).$$

Используя далее равенства (8) и (6), можно установить, что базисные функции представления $D^{\tau_3}(g)$,

$$\varphi_{1\tau_3}(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}), \quad \varphi_{2\tau_3}(\mathbf{r}) = \varphi_2(\mathbf{r}), \quad (10)$$

обладают свойствами

$$\varphi_1(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \xi_h) = \varphi_1(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_n + \xi_h)), \quad (11)$$

$$\varphi_2(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \xi_h) = \varphi_2(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_n + \xi_h)), \quad (12)$$

$$\varphi_1(-x, y, z) = \varphi_1(x, y, z),$$

$$\varphi_2(-x, y, z) = \varphi_2(x, y, z), \quad (13)$$

$$\varphi_1(x, -y, z) = -\varphi_1(x, y, z),$$

$$\varphi_2(x, -y, z) = -\varphi_2(x, y, z), \quad (14)$$

$$\varphi_1(x, y, -z) = \varphi_2(x, y, z),$$

$$\varphi_1(x, y, z) = \varphi_2(x, y, -z). \quad (15)$$

В равенствах (11), (12) \mathbf{a}_n — произвольный вектор решетки Браве кристалла. Базисные функции представления $D^{\tau_4}(g)$,

$$\varphi_{1\tau_4}(\mathbf{r}) = \varphi'_1(\mathbf{r}), \quad \varphi_{2\tau_4}(\mathbf{r}) = \varphi'_2(\mathbf{r}),$$

связаны соотношениями

$$\varphi'_1(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \xi_h) = \varphi'_1(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_n + \xi_h)),$$

$$\varphi'_2(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \xi_h) = \varphi'_2(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_n + \xi_h)), \quad (16)$$

$$\varphi'_1(-x, y, z) = -\varphi'_1(x, y, z),$$

$$\varphi'_2(-x, y, z) = -\varphi'_2(x, y, z), \quad (17)$$

$$\varphi'_1(x, -y, z) = \varphi'_1(x, y, z),$$

$$\varphi'_2(x, -y, z) = \varphi'_2(x, y, z), \quad (18)$$

$$\varphi'_1(x, y, -z) = -\varphi'_2(x, y, z),$$

$$-\varphi'_1(x, y, z) = \varphi'_2(x, y, -z). \quad (19)$$

Применим далее способ, предложенный в работе [19], для определения НП пространственной группы, которые входят в разложение (1). Можно показать, что для позиций $4d$ и $8h$, которые занимают атомы Mn, в разложение (1) вносят вклад все НП полной пространственной группы. Отметим попутно, что атомы Mn занимают позицию $4d$ однократно,

а позицию $8h$ четыре раза, поэтому в элементарной ячейке LiMn_2O_4 содержится 144 атома Mn.

Разложим теперь прямые произведения представлений $D^{\tau_j}(g) \otimes V'(g)$ ($j = 1, 2, 3, 4$), по которым преобразуются функции $\varphi_i(\mathbf{r})\mathbf{e}_\alpha$, на НП полной пространственной группы $Fddd$. Эти разложения записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} D^{\tau_1}(g) \otimes V'(g) &= D^{\tau_2}(g) + D^{\tau_3}(g) + D^{\tau_4}(g), \\ D^{\tau_2}(g) \otimes V'(g) &= D^{\tau_1}(g) + D^{\tau_3}(g) + D^{\tau_4}(g), \\ D^{\tau_3}(g) \otimes V'(g) &= D^{\tau_1}(g) + D^{\tau_2}(g) + D^{\tau_4}(g), \\ D^{\tau_4}(g) \otimes V'(g) &= D^{\tau_1}(g) + D^{\tau_2}(g) + D^{\tau_3}(g). \end{aligned} \quad (20)$$

Для получения искомого выражения средней плотности магнитного момента необходимо найти базисные функции представлений, стоящих в правых частях равенств (20), выраженные через функции $\varphi_i(\mathbf{r})\mathbf{e}_\alpha$. Воспользуемся для этого методом оператора проектирования [29]. Выпишем эти базисные функции явно. В случае разложения представления $D^{\tau_1}(g) \otimes V'(g)$ имеем

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_2}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) &= A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_z, \\ \varphi_{2\tau_2}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) &= -A \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_z, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_3}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) &= A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_x, \\ \varphi_{2\tau_3}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) &= -A \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_x, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_4}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) &= A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_y, \\ \varphi_{2\tau_4}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) &= A \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_y. \end{aligned} \quad (23)$$

В равенствах (21)–(23) верхний индекс базисной функции указывает на то, какое прямое произведение представлений раскладывалось по НП. Нижние индексы нумеруют базисную функцию и указывают на представление, к которому данная функция относится. Представление $D^{\tau_2}(g) \otimes V'(g)$ приводит к следующим базисным функциям:

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_3}^{(\tau_2)}(\mathbf{r}) &= \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_y, \\ \varphi_{2\tau_3}^{(\tau_2)}(\mathbf{r}) &= \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_y, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_4}^{(\tau_2)}(\mathbf{r}) &= \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_x, \\ \varphi_{2\tau_4}^{(\tau_2)}(\mathbf{r}) &= -\cos(2\pi z/\xi_z) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_x. \end{aligned} \quad (25)$$

Представление $D^{\tau_3}(g) \otimes V'(g)$ генерирует базисные функции вида

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_2}^{(\tau_3)}(\mathbf{r}) &= \varphi_1(x, y, z)\mathbf{e}_y, \\ \varphi_{2\tau_2}^{(\tau_3)}(\mathbf{r}) &= \varphi_2(x, y, z)\mathbf{e}_y, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_4}^{(\tau_3)}(\mathbf{r}) &= \varphi_1(x, y, z)\mathbf{e}_z, \\ \varphi_{2\tau_4}^{(\tau_3)}(\mathbf{r}) &= -\varphi_2(x, y, z)\mathbf{e}_z. \end{aligned} \quad (27)$$

Наконец, для представления $D^{\tau_4}(g) \otimes V'(g)$ имеем

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_2}^{(\tau_4)}(\mathbf{r}) &= \varphi'_1(x, y, z)\mathbf{e}_x, \\ \varphi_{2\tau_2}^{(\tau_4)}(\mathbf{r}) &= -\varphi'_2(x, y, z)\mathbf{e}_x, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_3}^{(\tau_4)}(\mathbf{r}) &= \varphi'_1(x, y, z)\mathbf{e}_z, \\ \varphi_{2\tau_3}^{(\tau_4)}(\mathbf{r}) &= -\varphi'_2(x, y, z)\mathbf{e}_z. \end{aligned} \quad (29)$$

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Мы не приводим базисные функции для представления $D^{\tau_2}(g)$, поскольку фазовый переход второго рода по этому представлению происходить не может. Таким образом, получим искомое равенство для разложения средней плотности магнитного момента $\mathbf{M}(\mathbf{r})$. Это разложение задается равенством

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_i^{1,2} \sum_{j=2}^4 \sum_{k=2, k \neq j}^4 \eta_{i\tau_j}^{(\tau_k)} \varphi_{i\tau_j}^{(\tau_k)}(\mathbf{r}). \quad (30)$$

Коэффициенты разложения в этом равенстве играют роль компонент параметра порядка для того или иного фазового перехода второго рода.

Важным пунктом дальнейшего анализа является выяснение того, выполняется ли «слабое условие Лифшица» для оксида LiMn_2O_4 в орторомбической фазе. Суть условия состоит в следующем [18]. Каждому волновому вектору, характеризующему НП пространственной группы, в зоне Бриллюэна соответствует домен, т. е. область \mathbf{k} -точки, в которой волновой вектор может двигаться без изменения его правильной симметрии, т. е. без изменения группы волнового вектора \mathbf{k} . Поэтому все пространственные группы могут также классифицироваться и по типу доменов, в которых волновой вектор может иметь 3, 2, 1, 0 степеней свободы движения. Когда вектор \mathbf{k} изменяется в пределах домена без пересечения его границ, номер представления не меняется. Однако в этом случае коэффициенты перед инвариантами Лифшица в эффективном гамильтониане могут изменяться при вариации вектора \mathbf{k} . Если \mathbf{k}_0 — волновой вектор возникающей структуры, то эти коэффициенты являются функциями тех координат вектора \mathbf{k}_0 , которые свободно изменяются внутри домена. Тогда эти коэффициенты должны обращаться в нуль для НП пространственной группы, которое соответствует этому вектору и по которому происходит переход. Только в этом случае коэффициент при квадратичном члене по компонентам параметра порядка обратится в нуль в точке перехода для рассматриваемого представления.

Если число компонент волнового вектора \mathbf{k}_0 совпадает с числом коэффициентов перед инвариантами Лифшица, то можно рассматривать этот вектор как решение системы уравнений, обращающей в нуль эти коэффициенты в точке (P, T) перехода, где P — давление, T — температура. Бесконечно малые изменения P и T ведут к бесконечно малому изменению \mathbf{k}_0 . Заметим, что минимальное изменение модуля этого вектора в соответствии с условием Борна–Кармана будет порядка $2\pi/Na$, где N — число элементарных ячеек кристалла, a — модуль вектора минимальной трансляции. Так как N велико, внутри домена \mathbf{k}_0 изменяется практически непрерывно с изменением давления и температуры. В этом случае плотность магнитного момента можно записать в виде

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_i C_i \varphi_i^{(\mathbf{k}_0, n_0)}(\mathbf{r}),$$

где C_i — коэффициенты разложения, не зависящие от координат и волнового вектора, а $\varphi_i^{(\mathbf{k}_0, n_0)}(\mathbf{r})$ — базисные функции НП, по которому происходит переход [18].

Таким образом, несмотря на изменение \mathbf{k}_0 , можно говорить об одном и том же типе упорядочения. Обратим внимание на то, что в этом случае снимаются также ограничения на возможную реализацию перехода второго рода, связанные с зависимостью коэффициентов в эффективном гамильтониане от волнового вектора [26], поскольку коэффициенты в приведенном выше равенстве для плотности магнитного момента не зависят от волнового вектора.

Используем теперь результаты работы [18], чтобы показать, что в рассматриваемом соединении инварианты Лифшица можно не принимать во внимание из-за обращения в нуль коэффициентов перед ними в эффективном гамильтониане (действию в квантовополевоом подходе). Для этого укажем прежде всего, что волновой вектор магнитной структуры имеет домен размерности единица. Точечная группа симметрии волнового вектора есть C_{2v} , поскольку обе плоскости отражения проходят через ось вращения второго порядка. В работе [18] для волновых векторов этого типа сделан следующий вывод. Если малое представление $d^{\mathbf{k}}(g)$ группы волнового вектора одномерно, то оно допускается «слабым условием Лифшица». Это означает, что эффективный гамильтониан системы не содержит инвариантов Лифшица. В нашем случае для группы волнового вектора имеются четыре малых НП $d^{\mathbf{k} \cdot \tau_j}(g)$ ($j = 1, 2, 3, 4$), причем все они одномерны, как следует из формулы (3). Следовательно, для всех этих представлений в эффективном гамильтониане инварианты Лифшица

должны отсутствовать, а коэффициенты разложения в (30) не зависят от волнового вектора в окрестности точки перехода второго рода.

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Следуя Ландау [30], можно считать, что коэффициенты разложения $\eta_{i\tau_j}^{(\tau_k)}$ в равенстве (30) преобразуются под действием элементов пространственной группы как базисные функции и являются компонентами параметра порядка для описания фазовых переходов. По мнению Дзялошинского [26], однако, разложение (30) не удобно для исследования магнитных фазовых переходов, поскольку не позволяет явным образом выявить физическую природу слагаемых в эффективном гамильтониане системы. Поэтому работать нужно, по его мнению, с разложением (1). Знание природы слагаемых оказывается важным, если коэффициенты перед инвариантами, выраженными через компоненты параметра порядка, в эффективном гамильтониане зависят от волнового вектора. С формальной точки зрения, отсутствие в этой зависимости слагаемых, линейных по волновому вектору и приводящих к невозможности перехода второго рода, имеется для тех НП в нашем случае пространственной группы, симметризованный квадрат которых не содержит векторного представления. Однако возможна ситуация, которая с точки зрения симметрии является случайной, когда при нарушении указанного условия инварианты Лифшица, например, носят релятивистский характер. В этом случае фазовый переход второго рода в несоизмеримую структуру может произойти. Именно в этой ситуации оказывается важным знание природы слагаемых в эффективном гамильтониане.

Выше было показано, что для соединения LiMn_2O_4 слагаемые, содержащие инварианты Лифшица в эффективном гамильтониане, обращаются в нуль, а коэффициенты разложения плотности магнитного момента не зависят от волнового вектора. Поэтому мы можем пользоваться традиционным подходом, основанным на разложении (30) плотности магнитного момента. Как известно, одно из главных утверждений теории Ландау состоит в том, что фазовый переход происходит по одному НП [30]. Поэтому рассмотрим сначала возможный фазовый переход по представлению $D^{\tau_4}(g)$, имеющему базисные функции (23). В этой ситуации в разложение (30) входят только эти функции с компонентами параметра порядка $\eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)}$, $\eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)}$. Из этих

величин, принимая во внимание их преобразование под действием матриц (7), можем составить два инварианта второго порядка:

$$\begin{aligned} I_1 &= \eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)}, \\ I_2 &= \frac{1}{2} \left(\eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)*} + \eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)} \eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)*} \right). \end{aligned} \quad (31)$$

Если записать эти инварианты через базисные функции, то увидим, что

$$I_1 = \mathbf{e}_y^2, \quad I_2 = \mathbf{e}_y^2 \quad (A = 1), \quad (32)$$

т. е. они представляют собой один инвариант.

Представим теперь компоненты параметра порядка в виде

$$\begin{aligned} \eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)} &= \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \exp \left(i\chi_{\tau_4}^{(\tau_1)} \right), \\ \eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)} &= \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \exp \left(-i\chi_{\tau_4}^{(\tau_1)} \right). \end{aligned} \quad (33)$$

В этом случае инвариант I_1 равен $\rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)2}$. Инвариант четвертого порядка также будет только один, и он равен $\rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)4}$. Поэтому функционал действия, описывающий фазовый переход второго рода в квантово-полевым подходе, можно представить в виде

$$S(\rho) = \int d^d x \left[-\alpha \rho^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{v}{24} \rho^4 \right], \quad (34)$$

где $\alpha = T - T_C$, T_C – затравочная температура фазового перехода, $\rho = \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)}$, $d = 4 - 2\varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$) – размерность пространства, т. е. этот переход описывается в рамках φ^4 -модели Гинзбурга – Ландау. Отметим, что пространственные производные $\partial \rho / \partial x_i$ описывают флуктуации параметра порядка. В рамках этой модели найдено [31], что среднее значение параметра $\langle \rho \rangle = \langle \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \rangle$ степенным образом изменяется с температурой по закону

$$\langle \rho \rangle \propto \left| \frac{T - T_N}{T_N} \right|^\beta, \quad \beta \approx \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{3} + \frac{4\varepsilon^2}{162} + \dots \quad (35)$$

Тогда плотность магнитного момента вблизи температуры перехода может быть записана в виде

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2 \langle \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \rangle \mathbf{e}_y \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi_{\tau_4}). \quad (36)$$

Она представляет собой поперечную волну спиновой плотности с поляризацией вдоль оси y . Изменение с температурой этой плотности определяется равенством (35).

Переходы по представлению $D^{\tau_2}(g)$ или $D^{\tau_3}(g)$ также описываются с помощью функционала дейст-

вия одномерной φ^4 -модели, полученного из инвариантов, аналогичных (31), и инварианта четвертого порядка. Однако для рассматриваемых переходов компоненты параметров порядка будут представляться равенствами

$$\begin{aligned} \eta_{1j}^{(\tau_1)} &= i \rho_{1j}^{(\tau_1)} \exp \left(i\chi_j^{(\tau_1)} \right), \\ \eta_{2j}^{(\tau_1)} &= i \rho_{1j}^{(\tau_1)} \exp \left(-i\chi_j^{(\tau_1)} \right), \quad j = \tau_2, \tau_3. \end{aligned} \quad (37)$$

При этом в выражение для эффективного действия (34) нужно подставить вместо ρ величину $\rho_{1\tau_2}^{(\tau_1)}$ для перехода по представлению $D^{\tau_2}(g)$ или $\rho_{1\tau_3}^{(\tau_1)}$ – по представлению $D^{\tau_3}(g)$. Поскольку температура перехода для всех рассматриваемых переходов одинакова (равна экспериментально наблюдаемой), заряд [31] v остается неизменным. Изменение с температурой средних значений $\langle \rho_{1j}^{(\tau_1)} \rangle$, $j = \tau_2, \tau_3$ оказывается таким же, как и в (35). Однако плотность магнитного момента для перехода по $D^{\tau_2}(g)$ запишется теперь в виде

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2 \langle \rho_{1\tau_2}^{(\tau_1)} \rangle \mathbf{e}_z \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi_{\tau_2}^{(\tau_1)} \right) \quad (38)$$

и представляет собой продольную волну спиновой плотности. При переходе по представлению $D^{\tau_3}(g)$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2 \langle \rho_{1\tau_3}^{(\tau_1)} \rangle \mathbf{e}_x \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi_{\tau_3}^{(\tau_1)} \right) \quad (39)$$

есть поперечная волна спиновой плотности с поляризацией вдоль оси x .

Обратим теперь внимание на то, что мы можем рассматривать переход в LiMn_2O_4 по представлениям $D^{\tau_2}(g)$, $D^{\tau_3}(g)$, $D^{\tau_4}(g)$ при одной и той же температуре как переход, описываемый в обменном приближении. Показать, что это действительно обменное приближение, довольно просто. Запишем инварианты второго порядка для всех трех представлений, выраженные через базисные функции. Тогда, принимая во внимание равенство (32), для оставшихся двух представлений имеем

$$I_1^{(\tau_2)} = -\mathbf{e}_z^2, \quad I_1^{(\tau_3)} = -\mathbf{e}_x^2. \quad (40)$$

Вводим обозначения

$$\rho_1^2 = \mathbf{e}_x^2, \quad \rho_2^2 = \rho^2 = \mathbf{e}_y^2, \quad \rho_3^2 = \mathbf{e}_z^2. \quad (41)$$

Ясно, что сумма $\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2$ есть квадрат псевдовектора, который не меняется при любых вращениях и может трактоваться как нормированный вектор плотности магнитного момента. В этом случае функционал действия в обменном приближении можно представить в виде

$$S(\rho_1, \rho_2, \rho_3) = S(\rho) = \int d^d x \left(-\alpha(\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2) - \frac{1}{2} \left(\left[\frac{\partial \rho_1}{\partial x_i} \right]^2 + \left[\frac{\partial \rho_2}{\partial x_i} \right]^2 + \left[\frac{\partial \rho_3}{\partial x_i} \right]^2 \right) - \frac{v_1}{24} [\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2]^2 \right). \quad (42)$$

В равенстве (42) снова $\alpha = T - T_C$, $d = 4 - 2\varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$). Таким образом, задача сводится к $O_3\varphi^4$ -модели. В этом случае температурное поведение средних $\langle \rho_1 \rangle = \langle \rho_2 \rangle = \langle \rho_3 \rangle$ определяется следующим степенным законом:

$$\langle \rho_1 \rangle \propto \left| \frac{T - T_N}{T_N} \right|^\beta, \quad \beta = \frac{1}{2} - \frac{6\varepsilon}{22} + \frac{35\varepsilon^2}{11^3} + \dots \quad (43)$$

Плотность магнитного момента представляет собой в этом случае сумму правых частей равенств (36), (38), (39) с температурным поведением вблизи точки перехода, определяемым равенством (43).

Отметим теперь, что любое из представлений $D^{\tau_i}(g)$ входит в разложения нескольких приводимых представлений $D^{\tau_i}(g) \otimes V'(g)$ и в каждом из этих разложений имеет разные базисные функции. Однако, как было показано выше, в обменный мультиплет [32] входят только те представления $D^{\tau_j}(g)$, которые участвуют в разложении одного и того же из $D^{\tau_j}(g) \otimes V'$ приводимых представлений. Таким образом, обменный мультиплет, обладающий соответствующей обменной энергией, характеризуется базисными функциями только этих неприводимых представлений. Пусть теперь какое-либо из этих представлений полной группы участвует в разложении другого приводимого представления, упомянутого выше. Его новые базисные функции, однако, не входят в рассматриваемый обменный мультиплет. Отсюда можно понять, что фазовые переходы по одному неприводимому представлению, но принимающие во внимание его разные базисные функции, для рассматриваемого соединения не реализуются.

Рассмотрим теперь фазовые переходы по представлениям $D^{\tau_3}(g)$ и $D^{\tau_4}(g)$, имеющим базисные функции соответственно (24) и (25) и участвующим в разложении приводимого представления $D^{\tau_2}(g) \otimes V'(g)$. Представление $D^{\tau_3}(g)$ имеет инвариант второго порядка $\eta_{1\tau_3}^{(\tau_2)} \eta_{2\tau_3}^{(\tau_2)}$. Представив теперь компоненты параметра порядка в виде

$$\begin{aligned} \eta_{1\tau_3}^{(\tau_2)} &= \rho_{1\tau_3}^{(\tau_2)} \exp(i\chi_{\tau_3}^{(\tau_2)}), \\ \eta_{2\tau_3}^{(\tau_2)} &= \rho_{1\tau_3}^{(\tau_2)} \exp(-i\chi_{\tau_3}^{(\tau_2)}), \end{aligned} \quad (44)$$

запишем функционал действия в форме (34) с заменой ρ на $\rho_{1\tau_3}^{(\tau_2)}$. Средняя плотность магнитного момента, возникающая ниже точки фазового перехода, представляется в форме

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2\langle \rho_{1\tau_3}^{(\tau_2)} \rangle \mathbf{e}_y \cos \frac{2\pi z}{\xi_z} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi_{\tau_3}^{(\tau_2)}). \quad (45)$$

Следовательно, появляется поперечная волна спиновой плотности с поляризацией вдоль оси y с дополнительной модуляцией $\cos(2\pi z/\xi_z)$. Температурная зависимость плотности магнитного момента вблизи точки перехода определяется формулой (35).

Аналогичный анализ магнитного фазового перехода по представлению $D^{\tau_4}(g)$ показывает, что плотность магнитного момента определяется выражением

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2\langle \rho_{1\tau_4}^{(\tau_2)} \rangle \mathbf{e}_x \cos \frac{2\pi z}{\xi_z} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi_{\tau_4}^{(\tau_2)}). \quad (46)$$

В этом случае поляризация волны спиновой плотности направлена по оси x .

Исследуем теперь ситуацию, когда переход в несоизмеримую фазу происходит по двум представлениям, $D^{\tau_3}(g)$ и $D^{\tau_4}(g)$, с базисными функциями (24) и (25) при одной и той же температуре. Используем для его исследования метод ε -разложения. Обозначим теперь

$$\rho_{1\tau_3}^{(\tau_2)} = \rho_4, \quad \rho_{1\tau_4}^{(\tau_2)} = \rho_5. \quad (47)$$

Эффективный гамильтониан в этом случае запишется в виде

$$\begin{aligned} H_{eff} = \int d^d x \left[\frac{\alpha}{2} (\rho_4^2 + \rho_5^2) + \frac{1}{2} \left(\left[\frac{\partial \rho_4}{\partial x_i} \right]^2 + \left[\frac{\partial \rho_5}{\partial x_i} \right]^2 \right) + u_1 (\rho_4^4 + \rho_5^4) + u_2 \rho_4^2 \rho_5^2 \right]. \end{aligned} \quad (48)$$

Он совпадает с эффективным гамильтонианом, приведенным в работах [33, 34]. В этом случае имеется одна неподвижная точка $y = 2$, где $y = u_2/u_1$ [33]. В случае выполнения условия

$$0 < u_2/u_1 \leq 2 \quad (49)$$

происходит фазовый переход второго рода, в котором $\rho_4 = \mp \rho_5$, а в самой точке перехода, благодаря спиновым флуктуациям, симметрия гамильтониана повышается до симметрии O_2 [33, 34]. Поэтому средние значения параметров $\langle \rho_4 \rangle = \langle \rho_5 \rangle$ имеют вблизи точки перехода степенную температурную зависимость вида

$$\langle \rho_4 \rangle \propto \left| \frac{T - T_N}{T_N} \right|^{\beta_1}, \quad \beta_1 = \frac{1}{2} - \frac{3\varepsilon}{10} + \frac{\varepsilon^3}{50} + \dots \quad (50)$$

Выражение для средней плотности магнитного момента в этом случае есть сумма равенств (45) и (46):

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \cos \frac{2\pi z}{\xi_z} \left[2\langle \rho_4 \rangle \mathbf{e}_x \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi_{\tau_4}^{(\tau_2)} \right) + 2\langle \rho_5 \rangle \mathbf{e}_y \cos \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \chi_{\tau_5}^{(\tau_2)} \right) \right], \quad (51)$$

т.е. представляет собой спиральную магнитную структуру. Переход по представлению $D^{\tau_2}(g)$, которое входит в разложение представления $D^{\tau_3}(g) \otimes V'(g)$, описывается с помощью функционала действия φ^4 -модели с соответствующей заменой величины ρ на $\rho_{1\tau_2}^{(\tau_3)}$. Этот параметр определяется на основании равенств

$$\begin{aligned} \eta_{1\tau_2}^{(\tau_3)} &= \rho_{1\tau_2}^{(\tau_3)} \exp \left(i\chi_{\tau_2}^{(\tau_3)} \right), \\ \eta_{1\tau_2}^{(\tau_3)} &= \rho_{1\tau_2}^{(3)} \exp \left(-i\chi_{\tau_2}^{(\tau_3)} \right). \end{aligned} \quad (52)$$

Выражение для плотности магнитного момента в этом случае есть

$$\begin{aligned} \mathbf{M}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) &= \langle \rho_{1\tau_2}^{(\tau_3)} \rangle \mathbf{e}_y \times \\ &\times \left[\operatorname{Re} \varphi_1(x, y, z) \cos \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n + \chi_{\tau_2}^{(\tau_3)} \right) - \right. \\ &\left. - \operatorname{Im} \varphi_1(x, y, z) \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n + \chi_{\tau_2}^{(\tau_3)} \right) \right], \end{aligned} \quad (53)$$

где использовано равенство (15) и введено дополнительное условие $\varphi_1(x, y, z) = \varphi_1^*(x, y, -z)$. Температурная зависимость $\langle \rho_{1\tau_2}^{(\tau_3)} \rangle$ определяется равенством (35). Дальнейшее рассмотрение этого выражения может быть проведено на основе сравнения с экспериментальными данными по распределению плотности магнитного момента в соединении.

Фазовый переход по представлению $D^{\tau_4}(g)$ можно проанализировать, дословно повторив все, что сказано выше для предыдущего перехода. Только теперь имеем равенства

$$\begin{aligned} \eta_{1\tau_4}^{(\tau_3)} &= i\rho_{1\tau_4}^{(\tau_3)} \exp \left(i\chi_{\tau_4}^{(\tau_3)} \right), \\ \eta_{1\tau_4}^{(\tau_3)} &= i\rho_{1\tau_4}^{(\tau_2)} \exp \left(-i\chi_{\tau_4}^{(\tau_3)} \right). \end{aligned} \quad (54)$$

Плотность магнитного момента ниже температуры перехода определяется соотношением

$$\begin{aligned} \mathbf{M}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) &= \mathbf{e}_z \langle \rho_{1\tau_4}^{(\tau_3)} \rangle \times \\ &\times \left[\operatorname{Im} \varphi_1(x, y, z) \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n + \chi_{\tau_4}^{(\tau_3)} + \pi \right) + \right. \\ &\left. + \operatorname{Re} \varphi_1(x, y, z) \cos \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n + \chi_{\tau_4}^{(\tau_3)} + \pi \right) \right] \end{aligned} \quad (55)$$

с той же температурной зависимостью плотности момента, что и в (52).

Возможные фазовые переходы по представлениям, входящим в разложение $D^{\tau_4}(g) \otimes V'(g)$, приведут с точностью до переобозначений базисных функций к результатам, подобным равенствам (53) и (55). Поэтому нет необходимости на них останавливаться подробно.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрены возможные фазовые переходы второго рода из парамагнитного состояния в несоизмеримую магнитную структуру и определены виды этих структур в соединении LiMn_2O_4 . В основу рассмотрения сразу было положено использование волнового вектора магнитной структуры, найденного экспериментально. Для указанного волнового вектора имеются четыре НП пространственной группы парамагнитной фазы $Fddd$, что приводит к большому числу фазовых переходов, которые могут реализоваться. Проанализирована возможность выполнения «слабого условия Лифшица» и установлено, что оно выполняется для всех НП пространственной группы. Выполнение этого условия означает, что в указанном соединении не должна формироваться длиннопериодическая структура типа чертовой лестницы, т.е. возможны только истинные несоизмеримые структуры.

Анализ фазовых переходов проводился на основе результатов ренормгруппового подхода как в варианте мультипликативной ренормировки с минимальными вычитаниями, так и с помощью ε -разложения. При этом в качестве компонент параметра порядка использовались коэффициенты разложения средней плотности магнитного момента после разбиения пространства величин $\mathbf{e}_\alpha \varphi_i$ на подпространства, инвариантные относительно НП пространственной группы симметрии парамагнитной фазы.

Проанализирован в обменном приближении переход из парамагнитной фазы в несоизмеримую структуру, который может рассматриваться как переход при одной и той же температуре по трем НП пространственной группы, образующим обменный мультиплет. Показано, что этот переход соответствует $O_3\varphi^4$ -модели. Найдено выражение для плотности магнитного момента, представляющее собой сумму продольной спиновой волны с поляризацией вдоль оси z и двух поперечных волн спиновой плотности с поляризациями вдоль осей x и y . Установ-

лено, что в LiMn_2O_4 переход в несоизмеримую фазу может происходить и отдельно по каждому из НП $D^{T_2}(g)$, $D^{T_3}(g)$, $D^{T_4}(g)$. При этом в зависимости от того, какой парой базисных функций из равенств (21)–(29) обладает представление, плотность магнитного момента после перехода будет характеризоваться различными выражениями, хотя температурное изменение вблизи точки фазового перехода плотности магнитного момента оказывается одинаковым. В частности, возможно возникновение волн спиновой плотности с дополнительной модуляцией в направлении оси z . Отметим, что фазовые переходы по любому из этих представлений, описываемых эффективным гамильтонианом, включающим в себя инварианты по компонентам параметров порядка, относящимся к разным базисным функциям, здесь запрещены симметрией.

Рассмотрен также переход в несоизмеримую фазу, происходящий по двум НП при одной и той же температуре. Он может быть описан эффективным гамильтонианом с двухкомпонентным параметром порядка, который в точке фазового перехода обладает O_2 -симметрией. Температурная зависимость плотности магнитного момента здесь отлична от таковой в указанных выше переходах. Важно отметить следующее обстоятельство. Переходы по одному НП в рассматриваемой системе совершенно аналогичны переходам в несоизмеримую структуру в одноосных магнетиках, рассмотренных в работе [16]. В частности, переход по представлению $D^{T_2}(g)$ с базисными функциями (21) фактически означает появление модулированной структуры при наличии анизотропии типа легкая ось вдоль оси z . Аналогичным образом, переход одновременно по представлениям $D^{T_3}(g)$, $D^{T_4}(g)$ с базисными функциями (24), (25) из сравнения с [17] можно рассматривать как появление несоизмеримой структуры с анизотропией типа легкая плоскость в базисной плоскости xy .

Вследствие большого числа атомов марганца в элементарной ячейке, сравнение теоретически рассчитанных нейтронограмм с экспериментальными оказывается затруднительным. Определение температурной зависимости плотности магнитного момента вблизи точки перехода второго рода позволяет выбрать реализующийся фазовый переход, что существенно сокращает набор возможных значений для плотности магнитного момента, по крайней мере для переходов по нескольким НП, которые нужно использовать для сравнения с экспериментальными нейтронограммами с целью определения магнитной структуры соединения LiMn_2O_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Tomeno, Y. Kasuya, and Y. Tsunoda, *Phys. Rev. B* **64**, 094422 (2001).
2. R. A. Huggins, *Advanced Batteries. Materials Science Aspects*, Springer, New York (2009).
3. A. Yamada and M. Tanaka, *Mater. Res. Bull.* **30**, 715 (1995).
4. Y. Shimakawa, T. Numata, and J. Tabuchi, *J. Sol. St. Chem.* **131**, 138 (1997).
5. J. Rodriguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquillier et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4460 (1997).
6. H. Hagakawa, T. Takada, H. Enoki et al., *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 811 (1998).
7. Ю. Г. Чукалкин, А. Е. Теплых, А. Н. Пирогов и др., *ФТТ* **52**, 2382 (2010).
8. P. Endres, B. Fuch, S. Kemmber-Sade et al., *Sol. St. Ion.* **89**, 221 (1996).
9. Y. Jang, F. C. Chou, Y. Cheng et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2504 (1999).
10. J. Sugiyama, T. Hioki, S. Noda et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1187 (1997).
11. Y. Oohara, J. Sugiyama, and M. Kontini, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 242 (1999).
12. A. S. Wills, N. P. Raju, and J. E. Greedan, *Chem. Mater.* **11**, 1510 (1999).
13. J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 268 (2001).
14. В. А. Головкин, А. П. Леванюк, *ФТТ* **23**, 3170 (1981).
15. R. M. Hornreich, M. Luban, and S. Shtrichman, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1678 (1975).
16. A. Michelson, *Phys. Rev. B* **16**, 577 (1977).
17. A. Michelson, *Phys. Rev. B* **16**, 585 (1977).
18. A. Michelson, *Phys. Rev. B* **18**, 459 (1978).
19. О. В. Ковалев, *ФТТ* **7**, 103 (1965).
20. Ю. А. Изюмов, *Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
21. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **47**, 992 (1964).
22. D. A. Bruce, *J. Phys. C* **13**, 4615 (1980).
23. P. Bak and J. von Boehm, *Phys. Rev. B* **21**, 5297 (1980).

24. В. А. Головки, А. П. Леванюк, ФТТ **23**, 3179 (1980).
25. В. В. Меньшенин, ЖЭТФ **135**, 265 (2009).
26. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **46**, 1420 (1964).
27. О. В. Ковалев, ФТТ **5**, 3156 (1963).
28. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
29. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*, Наука, Москва (1972).
30. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976).
31. А. Н. Васильев, *Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения и стохастической динамике*, Изд-во ПИЯФ, Санкт-Петербург (1998).
32. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, *Нейтроннография магнетиков*, Атомиздат, Москва (1981).
33. K. G. Wilson and A. M. Fisher, Phys. Rev. Lett. **28**, 240 (1972).
34. В. В. Меньшенин, ЖЭТФ **147**, 1179 (2015).