

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. I

С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	379
§ 1. Краткие сведения об электронной структуре атомов переходных элементов	379
§ 2. Некоторые сведения об электронных свойствах переходных металлов	385
§ 3. Общие качественные представления об электронной структуре кристаллов, построенных с участием атомов переходных элементов	406
II. Элементарная электронная теория переходных металлов	412
§ 4. Зонная модель кристаллов переходных d -металлов	414
§ 5. Модель взаимодействующих валентных (внешних) электронов и электронов внутренних незаполненных слоев (s — $d(f)$ -обменная модель)	424
Цитированная литература. I.	444
III. Свойства спиновой системы переходного металла. § 6. Гамильтониан электронной системы переходного металла. § 7. Спиновая поляризация электронов проводимости. § 8. Косвенное обменное взаимодействие электронов спина-ненасыщенных слоев через электроны проводимости. § 9. Спин-волновая теория ферромагнитного металла. § 10. Спин-волновая теория антиферромагнитного металла. § 11. Магнитная релаксация и резонанс в ферро- и антиферромагнитных металлах. § 12. Магнитное рассеяние медленных нейтронов в ферромагнитном металле. IV. Система электронов проводимости в переходном металле. § 13. Энергия электронов проводимости в переходном ферромагнитном металле. § 14. Эффективное взаимодействие электронов проводимости через спиновые волны и влияние его на сверхпроводящее состояние. § 15. Условие существования сверхпроводящего состояния в ферромагнитном металле. § 16. Аномальное электросопротивление ферромагнитного металла. V. Заключение. Цитированная литература. II.	

Под переходными металлами, их сплавами и соединениями следует понимать кристаллические тела, построенные с участием атомов элементов переходных групп, в электронной оболочке которых имеются недостроенные d - или f -слои. Особенности электронной структуры изолированных атомов должны в какой-то мере сохраниться и в конденсированных фазах — жидкости и кристалле, что приводит к ряду особенностей и большему разнообразию физико-химических свойств этих веществ по сравнению с телами, не содержащими атомов переходных элементов. Последнее делает переходные металлы, их сплавы и соединения интересным объектом исследования физика теоретика и экспериментатора, изучающих строение твердых тел, природу их физических свойств и процессов, протекающих в этих веществах при различных внешних воздействиях. Проблема переходных металлов имеет первостепенное значение и в прикладном аспекте, поскольку эти вещества играют ведущую роль

в современной технике. Достаточно напомнить, что различные стали, составляющие «становой хребет» техники, являются сплавами на основе железа, принадлежащего к переходным элементам. Можно добавить также, что многочисленные магнитные материалы, без существования которых были бы немыслимы все важнейшие разделы современной техники (электротехника, радиоэлектроника, машинная математика и т. п.), содержат в своем составе с необходимостью хотя бы одну компоненту из переходных металлов. Понятно поэтому, что и теоретический и практический аспекты делают переходные металлы актуальными и интересными объектами научного исследования.

С физической стороны проблема переходных металлов, их сплавов и соединений представляет собой весьма обширный и сложный раздел теории твердого тела. В настоящем обзоре мы ограничимся рассмотрением более узкой проблемы, а именно изложим современное состояние теории электронной структуры чистых переходных металлов, не касаясь вопросов их ионной кристаллической структуры, а также теории их сплавов и соединений, хотя в некоторых случаях по ходу изложения придется останавливаться на обсуждении свойств и этих более сложных веществ. Даже в такой суженной постановке проблема переходных металлов не нашла своего сколько-нибудь полного завершения. Осталось еще много нерешенных вопросов; ряд модельных представлений, к которым приходится прибегать в ходе построения теоретических расчетов, носит по необходимости весьма приближенный, а часто и весьма дискуссионный характер. Несмотря на указанные обстоятельства, а может быть именно поэтому подведение некоторых итогов теоретических трактовок в области изучения свойств переходных металлов представляет интерес для физиков и инженеров, интересующихся данным вопросом.

Проблеме переходных металлов уделяется внимание во многих монографиях по квантовой теории твердых тел¹⁻⁴, в обзорах по общим вопросам зонной теории металлов⁵⁻⁷. Обращаем также внимание читателей на специальный обзор по переходным металлам и сплавам Юм-Розери и Коллса⁸, в котором приводится большой опытный материал, а также рассматриваются структурные свойства переходных металлов и сплавов.

Настоящий обзор существенно отличается от прежних обзоров по теории переходных металлов как по содержанию, так и по форме изложения. В основу рассмотрения положено представление о незаполненности и спиновой нескомпенсированности электронной оболочки атомов переходных элементов, что приводит к особым свойствам системы электронов в кристаллической решетке. В переходных металлах всегда значительно повышена плотность электронных уровней вблизи поверхности Ферми, а в тех случаях, когда из-за нескомпенсированности магнитных моментов атомов в кристалле возникает атомный ферромагнитный порядок, то происходит снятие спинового вырождения, т. е. «сдвиг» энергетических полос*) для коллективизированных электронов с различными проекциями спина. В случае антиферромагнитного порядка имеет место частичное снятие пространственного вырождения для электронов проводимости. Именно эти особенности электронной структуры переходных металлов выделяют их в особую группу веществ и обуславливают всю специфику их физико-химических свойств; поэтому они и могут быть предметом изучения особой главы квантовой теории твердого тела — теории переходных металлов. В обзоре большое внимание уделяется эффекту «сдвига» энергетических полос электронов проводимости двух различных проекций

*) Иногда в литературе этот эффект не совсем правильно называют «сдвигом» поверхностей Ферми электронов проводимости с двумя различными проекциями спина.

спина, в то время как в предыдущих обзорах главное внимание уделялось рассмотрению эффекта увеличения плотности электронных уровней у поверхности Ферми. В первой части обзора (гл. I и II) приводятся краткие сведения об электронной структуре атомов элементов переходных групп (§ 1); дается краткая сводка особенностей некоторых физических свойств переходных металлов (§ 2); излагается общая качественная трактовка электронной структуры переходных кристаллов и критическая оценка существующих ее моделей (§ 3); далее излагается содержание элементарных теоретических трактовок, основанных на зонной модели кристаллов (§ 4) и на так называемой $s-d$ -обменной модели (§ 5). Вторая часть обзора посвящена изложению более строгой квантовой теории переходных металлов, при этом вначале рассматриваются свойства спиновой подсистемы кристалла (гл. III), а затем подсистемы электронов проводимости (гл. IV). Эту вторую часть обзора можно рассматривать не только как изложение конкретных результатов теоретических расчетов, но также и как иллюстрацию использования новых квантостатистических методов (температурных функций Грина) в проблемах физики твердого тела. Обзор завершается краткой заключительной гл. V. В целом обзор не носит энциклопедического характера, поэтому приведенный в обзоре список цитированных источников, хотя он и охватывает большинство основных работ по теории переходных металлов, нельзя считать исчерпывающим *).

1. ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Краткие сведения об электронной структуре атомов переходных элементов

Атомы переходных элементов являются многоэлектронными. Тем не менее, как известно ⁹, в приближении центрально-симметричного самосогласованного поля можно и для них сохранить те же квантовые характеристики состояний отдельных электронов, как и в одноэлектронном атоме водорода, т. е. четыре квантовых числа: главное n , орбитальное l , магнитное m и спиновое s . Состояние многоэлектронного атома прежде всего определяется электронной конфигурацией, т. е. заданием чисел электронов с данными n и l . В соответствии с принципом Паули в каждом эквивалентном состоянии (с данными n и l) может находиться не более $2l(l+1)$ электронов; когда это число достигнуто, мы имеем дело с замкнутым электронным слоем: $(nl)^{2l(l+1)}$. В табл. I приведена схема последовательного заполнения слоев электронной оболочки атомов элементов.

Для полного описания квантового состояния оболочки многоэлектронного атома, кроме электронной конфигурации, необходимо еще задать полные моменты: спиновый S , орбитальный L и результирующий $J = S + L$. Следовательно, даже если не учитывать тонкой структуры термов (магнитного взаимодействия), состояния с одинаковой конфигурацией, но с разными L и S обладают различной энергией из-за электростатического взаимодействия между электронами. Эти разности энергий обычно лежат в интервале 0,1—1,0 эв, что, как правило, в несколько раз

*) Следует также подчеркнуть, что настоящий обзор главным образом посвящен описанию теоретических трактовок физических свойств переходных металлов, обладающих магнитным порядком, т. е. ферро- и антиферромагнитных металлов. Вопросы, касающиеся парамагнитных переходных металлов, будут затрагиваться в гораздо более краткой форме. Поэтому заглавие обзора в этом смысле несколько шире его содержания.

меньше разности энергий между уровнями с различной конфигурацией электронов ($\sim$ нескольких эв). Последовательность уровней с одинаковой

Таблица I
Последовательное заполнение слоев электронной оболочки атома

Конфигурации слоев с данными n и l								Полное число эл-нов в слое	Сим- вол слоя
$n \backslash l$	s	p	d	f	g	h	k		
1	$1s^2$							2	<i>K</i>
2	$2s^2$	$2p^6$						8	<i>L</i>
3	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$					18	<i>M</i>
4	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$				32	<i>N</i>
5	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$			50	<i>O</i>
6	$6s^2$	$6p^6$	$6d^{10}$	$6f^{14}$	$6g^{18}$	$6h^{22}$		72	<i>P</i>
7	$7s^2$	$7p^6$	$7d^{10}$	$7f^{14}$	$7g^{18}$	$7h^{22}$	$7k^{26}$	98	<i>Q</i>

конфигурацией, но различными L и S по величине их энергий определяется известным эмпирическим правилом Гунда¹⁰ (1927 г.), по которому наименьшей энергией обладает терм с наибольшим (при заданной конфигурации) значением суммарного спина S и наибольшим (при этом значении S) суммарным орбитальным моментом L . Качественно это правило

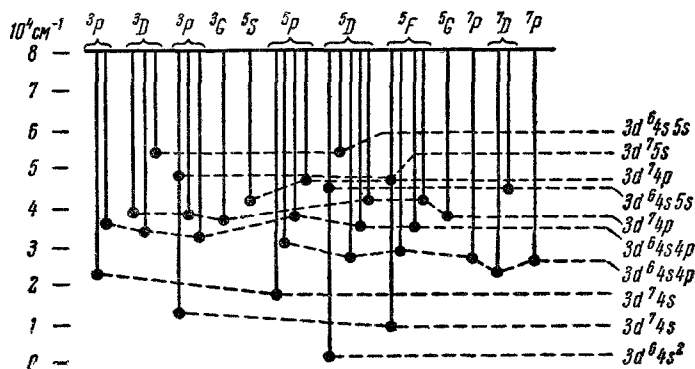


Рис. 1. Схема уровней атома железа по Гунду¹⁰. Термы с одинаковой электронной конфигурацией соединены пунктирными линиями (1 эв = 8067,5 см⁻¹).

вытекает из требования минимума энергии электростатического взаимодействия электронов в атоме, а именно обменной части этого взаимодействия*). На рис. 1 приведена схема уровней атома железа, из которой видно, что уровни с различной конфигурацией, как правило, больше различаются между собой по энергии, чем уровни в пределах одной и той же конфигурации.

Приведенная в табл. I последовательность заполнения слоев электронной оболочки в действительности нарушается, начиная с элемента калия (K ; $Z=19$). В атоме K и следующего за ним элемента кальция (Ca ; $Z=20$) начинают заполняться не $3d$ -состояния, которые следуют по «порядку» после заполнившихся у аргона (Ar ; $Z=18$) $3p$ -состояний,

*) См., например, второе примечание на стр. 264 монографии⁹.

а следующие состояния $4s$. Только у скандия (Sc; $Z=21$) начинается запоздалое заполнение 10 -местного $3d$ -слоя, завершающееся у атома меди (Cu; $Z=29$). При заполнении $3d$ -слоя (группа железа) наблюдаются и другие нарушения простой последовательности: например, в атоме хрома (Cr; $Z=24$) вместо «правильной» конфигурации $3d^4 4s^2$ реализуется конфигурация $3d^5 4s$, а конфигурация $3d^8 4s^2$ атома никеля (Ni; $Z=28$) сменяется в атоме меди не конфигурацией $3d^9 4s^2$, а конфигурацией $3d^{10} 4s$. Запоздывание с застройкой слоя $4d$ наблюдается в элементах от иттрия (Y; $Z=39$) до палладия (Pd; $Z=46$) (группа палладия); для слоя $4f$ от элемента лантана (La; $Z=57$) до иттербия (Yb; $Z=70$) (группа редких земель); для слоя $5d$ от лутетия (Lu; $Z=71$) до платины (Pt; $Z=78$) (группа платины) и, наконец, для слоев $6d$ и $5f$ от актиния (Ac; $Z=89$) до урана (U; $Z=92$) и включая трансурановые элементы (группа актинидов) (см. табл. II). Таким образом, именно при застройке d - и f -слоев электронной оболочки происходит нарушение нормальной последовательности ее заполнения. Элементы, в которых происходит «запоздавая» достройка этих слоев, и носят название *переходных* *).

Физическая причина существования внутренних незаполненных слоев в оболочке многоэлектронных атомов состоит в том, что энергия электрона в них существенно зависит не только от квантового числа n , но также и от l . При заданном n энергия растет с ростом l . Чем сильнее самосогласованное поле оболочки многоэлектронного атома отличается от кулоновского поля атома водорода, тем резче зависит энергия от l . Поэтому может оказаться энергетически выгоднее, чтобы при переходе от элемента Z к элементу ($Z+1$) у добавляемого электрона увеличивалось не число l (возможное при данном n), а число n с одновременным уменьшением l . Так, например, состояния $(n+1)s$ и $(n+1)p$ могут быть энергетически выгодней состояний nd или nf . Используя приближенный статистический метод Томаса — Ферми **), можно количественно предсказать минимальный атомный номер $(Z_l)_{\min}$, с которого только и может начаться застройка слоя с данным l . Элементарный расчет показывает, что $(Z_p)_{\min} = 5$, $(Z_d)_{\min} = 21$, $(Z_f)_{\min} = 58$ и т. д., что находится в прекрасном согласии с опытом.

Наряду с энергетическими особенностями d - и f -слои обладают также и «геометрическими особенностями» в смысле характера распределения соответствующей им электронной плотности. Электроны, находящиеся в nd - и nf -состояниях, расположены в пространстве, как правило, значительно ближе к атомному ядру, чем электроны, находящиеся в близких к ним по энергии $(n+1)s$ - и $(n+1)p$ -состояниях. Это обусловлено тем, что эффективная потенциальная яма для d - или f -электронов расположена ближе к ядру, чем для s - или p -электронов ***). Поэтому область «классически достижимых» расстояний для d - или f -состояний будет также ближе к ядру атома, то есть d - и f -слои лежат ближе к ядру ****).

*) Всего в таблице Менделеева (исключая трансурановые элементы) имеется 42 переходных элемента, из них 24 d -металла из группы железа, палладия и платины, 14 редкоземельных металлов и 4 актиниды.

**) См., напр., стр. 286—288 в монографии ⁹, стр. 461—463 в книге ¹¹ или монографии ¹².

***) См., например, стр. 324 в книге ¹¹.

****) Поскольку большинство физико-химических свойств атомов определяется в основном их валентными электронами (s и p), наиболее удаленными от ядра, то можно ожидать, что различия в числе более близких к ядру d - и особенно f -электронов не будут приводить к заметным различиям указанных свойств. Наглядным примером этого могут служить элементы группы редких земель, физико-химические свойства которых весьма близки друг к другу. Это, конечно, не относится к тем свойствам, которые являются прямым следствием различия в структуре $4f$ -слоя электронной оболочки атомов этих элементов, например к их магнитным свойствам (см. ниже).

Таблица II

Электронные конфигурации, основной терм, радиусы недостроенных слоев и слоя валентных электронов оболочек атомов переходных элементов и расстояния между их ионами, ближайшими соседями в кристаллической решетке металла. (Данные о межатомных расстояниях и типе решетки цитируются по книге: Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, М.—Л., Гостехиздат, 1950.)

а) Группа железа (3d)

(конфигурация электронной оболочки Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)

Z	Элемент	Электронная конфигурация без оболочки Ar	Основной терм атома	Радиусы 3d- и 4s-слоев (в Å)		Расстояние между ионами в металле (ближайшими соседями) (в Å), тип решетки
				r_{3d}	r_{4s}	
21	Sc	$3d^1 4s^2$	2D	3,00	4,56	{ 3,24 г.п.у. (α) 3,204 к.г.ц. (β)
22	Ti	$3d^2 4s^2$	3F	2,36	4,35	
23	V	$3d^3 4s^2$	4F	2,09	4,15	{ 2,900 г.п.у. (α) 2,875 о.п.к. (β)
24	Cr	$3d^5 4s$	7S	1,96	4,98	
25	Mn	$3d^5 4s^2$	6S	1,60	3,80	{ 2,627 ₄ о.п.к. 2,493 о.п.к. (α) 2,70 г.п.у. (β)
26	Fe	$3d^6 4s^2$	5D	1,44	3,39	
27	Co	$3d^7 4s^2$	4F	1,30	3,51	{ 2,494 Сложн. (α) 2,4778 о.п.к. (α) 2,507 г.п.у. (α)
28	Ni	$3d^8 4s^2$	3F	1,19	3,40	
29	Cu	$3d^{10} 4s$	2S	1,14	3,70	{ 2,4878 к.г.ц. 2,5509 к.г.ц.

б) Группа палладия (4d)

(конфигурация электронной оболочки Kr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$)

Z	Элемент	Электронная конфигурация без оболочки Kr	Основной терм атома	Радиусы 4d- и 5s-слоев (в Å)		Расстояние между ионами в металле
				r_{4d}	r_{5s}	
39	Y	$4d^1 5s^2$	2D	4,56	5,33	{ 3,59 г.п.у. 3,18 г.п.у. (α) 3,126 о.п.к. (β)
40	Zr	$4d^2 5s^2$	4F	3,75	5,08	
41	Nb	$4d^4 5s$	6D	3,47	5,72	{ 2,852 о.п.к. 2,72 о.п.к.
42	Mo	$4d^5 5s$	7S	2,98	5,42	
43	Te	$4d^5 5s^2$	—	2,44	4,44	{ 2,735 г.п.у. 2,693 г.п.у.
44	Ru	$4d^7 5s$	5F	2,32	4,92	
45	Rh	$4d^8 5s$	4F	2,09	4,70	{ 2,684 к.г.ц. (β) 2,7448 к.г.ц. 2,883 к.г.ц.
46	Pd	$4d^{10}$	1S	4,35	—	
47	Ag	$4d^{10} 5s$	2S	3,29	4,32	

в) Группа редких земель (лантаниды, 4f)
(конфигурация электронной оболочки Хе: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$)

Z	Элемент	Электронная конфигурация без оболочки Хе	Основной терм атома	Радиусы 4f-, 5d- и 6s-слоев (в Å)			Расстояние между ионами в металле	
				Q_{4f}	Q_{5d}	Q_{6s}		
57	La	$5d6s^2$	$^2D_{3/2}$	—	5,33	5,88	3,71	Гекс. (α)
58	Ce	$4f5d6s^2$	3H_4	1,14	5,33	5,88	3,634	к.г.п. (β)
59	Pr	$4f^36s^2$	$^4I_{9/2}$	1,11	—	6,20	3,65	г.п.у. (α)
60	Nd	$4f^46s^2$	5I_4	1,05	—	6,20	3,662	Гекс. (α)
61	Pm	$4f^56s^2$	$^6H_{5/2}$	1,00	—	6,20	3,642	к.г.у. (β)
62	Sm	$4f^66s^2$	7F_9	0,96	—	6,20	3,657	Гекс.
63	Eu	$4f^76s^2$	$^8S_{7/2}$	0,92	—	6,20	—	—
64	Gd	$4f^75d6s^2$	9D_2	0,85	5,33	9,80	4,084	о.ц.к.
65	Tb	$4f^85d6s^2$	$^8H_{17/2}$	0,83	5,33	9,80	3,622	г.п.у.
66	Dy	$4f^96s^2$	5I_8	0,80	—	6,20	3,585	г.п.у.
67	Ho	$4f^{10}6s^2$	$^4I_{15/2}$	—	—	6,20	3,578	г.п.у.
68	Er	$4f^{12}6s^2$	3H_6	—	—	6,20	3,557	г.п.у.
69	Tm	$4f^{13}6s^2$	$^2F_{7/2}$	0,73	—	6,20	3,532	г.п.у.
70	Yb	$4f^{14}6s^2$	1S_0	0,70	—	6,20	3,523	г.п.у.
							3,866	к.г.п.

г) Группа платины (5d)
(конфигурация электронной оболочки Yb^{++} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6$)

Z	Элемент	Электронная конфигурация без оболочки Yb^{++}	Основной терм атома	Радиусы 5d- и 6s-слоев (в Å)		Расстояние между ионами в металле	
				Q_{5d}	Q_{6s}		
71	Lu	$5d6s^2$	$^2D_{3/2}$	5,33	9,80	3,509	г.п.у.
72	Hf	$5d^26s^2$		4,35	9,33	3,14	г.п.у. (α)
73	Ta	$5d^36s^2$		3,72	8,40	2,854	о.ц.к.
74	W	$5d^46s^2$	5D	3,25	7,90	2,735	о.ц.к. (α)
75	Re	$5d^56s^2$		2,86	7,35	2,755	г.п.у.
76	Os	$5d^66s^2$		2,56	6,88	2,725	г.п.у.
77	Ir	$5d^76s^2$		2,32	6,53	2,709	к.г.п.
78	Pt	$5d^96s$	3F	2,22	7,51	2,769	к.г.п.
79	Au	$5d^{10}6s$	2S	1,94	7,06	2,883	к.г.п.

д) Группа актинидов (5f и 6d)
(конфигурация электронной оболочки
 Rn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$)

Z	Элемент	Электронная конфигурация без оболочки Rn	Основной терм атома	Радиусы 5f-, 6d- и 7s-слоев (в Å)			Расстояние между ионами в металле	
				Q_{5f}	Q_{6d}	Q_{7s}		
89	Ac	$6d7s^2$	$^2D_{3/2}$	—	—	—	—	—
90	Th	$6d^27s^2$	3F_2	—	5,80	~10	3,59	к.г.п.
91	Pa	$5f^26d7s^2$ (?)	$^4K_{11/2}$	—	4,8	~9	3,25	Тетрагон.
92	U	$5f^36d7s^2$	2L_6	—	4,1	8,4	2,77	Сложн. (α)
93	Np	$5f^46d7s^2$ (?)	$^2L_{11/2}$	1,11	5,88	~10	2,97	о.ц.к. (β)
94	Pu	$5f^67s^2$	7F_0	—	—	—	—	—
95	Am	$5f^77s^2$	$^8S_{7/2}$	1,11	—	6,2	—	—
96	Cm	$5f^86d7s^2$ (?)	9D_2	1,07	—	6,2	—	—
97	Bk	$5f^96d7s^2$ (?)	$^8H_{17/2}$	—	—	—	—	—
98	Cf	$5f^{10}7s^2$ (?)	5I_8	—	—	—	—	—

Слейтер еще в 1930 г.¹³ предложил полуэмпирический метод расчета эффективных радиусов различных слоев электронной оболочки многоэлектронных атомов как радиусов сфер, на поверхностях которых достигается максимум плотности вероятности распределения электронов, определяемой с помощью приближенной волновой функции электрона в самосогласованном поле атома*). В качестве первого приближения Слейтер выбрал для радиальной части волновой функции электрона безузловую функцию

$$\varphi(\rho) = \rho^{(n^*-1)} e^{-\frac{Z-\sigma}{n^*} \rho}, \quad (1.1)$$

которая на больших расстояниях (ρ —расстояние, измеряемое в единицах боровских радиусов $r_B = 0,5291 \cdot 10^{-8}$ см) асимптотически ведет себя, как водородная волновая функция с «главным квантовым числом» n^* и зарядом ядра $(Z-\sigma)e$, где σ —параметр экранирования. Слейтер показал, что наилучшее согласие с опытом получается, если параметры n^* выбрать такими: $n^* = 1; 2; 3; 3,7; 4; 4,2; \dots$ соответственно значениям истинного квантового числа $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$, а для определения параметров экранирования электроны разбиваются на слои

$$1s; 2s, p; 3s, p; 3d; 4s, p; 4d; 4f; 5s, p; \dots$$

При этом совершенно не учитывается влияние электронов слоев, наружных по отношению к данному; каждый электрон данного слоя вносит в параметр величину, равную 0,35 (исключая $1s$ -слой, где эта доля равна 0,30), если рассматриваемый слой s или p , то для него каждый электрон из ближайшего соседнего внутреннего слоя s ($n-1$) вносит долю, равную 0,85, а электроны из следующих за этим более внутренних слоев вносят долю, равную 1,00; для слоев d или f эта доля всегда равна 1,00.

С помощью этих правил можно вычислить энергии атомов и ионов, а также и эффективные радиусы различных слоев их оболочки. В предпоследних столбцах табл. II приведены значения эффективных радиусов для внешних $((n+1)s)$ и недостроенных (nd или nf) слоев оболочки атомов. Из этих данных видно, что последние всегда имеют значительно меньший радиус, чем первые.

Одной из важнейших особенностей атомов переходных элементов является некомпенсированность их спиновых и орбитальных моментов, вытекающая из правила Гунда и определяющая их парамагнитную природу. В качестве примера в табл. III приведены значения магнитных моментов трехвалентных ионов редких земель как предсказанные теорией, так и наблюдаемые на опыте. Что касается вторых из этих значений, то наиболее точным методом их определения были бы измерения магнитной восприимчивости разреженных одноатомных газов переходных элементов. Однако практически эти измерения представляют большие технические трудности, поскольку температурная область существования газовой фазы этих веществ очень высока, что чрезвычайно усложняет эксперимент. Кроме того, сам измеряемый эффект становится очень малым, так как парамагнитная восприимчивость падает с температурой по закону Кюри: $\chi_p \sim 1/T$. Поэтому для получения экспериментальной информации о магнитных свойствах атомов переходных элементов приходится пользоваться измерениями их магнитных свойств в твердой фазе. Естественно, что в кристалле каждый ион находится под воздействием своего атомного окружения, которое может существенно изменить его свойства, характерные для свободного состояния (подробнее см. § 2). Можно ожидать, однако, что глубинный $4f$ -слой ионов редкоземельных элементов благодаря хорошей экранировке со стороны внешнего слоя $5s^2 5p^6$ практически не подвергается заметному влиянию соседних атомов, по крайней мере в смысле величины магнитных моментов. Поэтому трехвалентные ионы редких земель и в кристаллах должны вести себя в магнитном отношении подобно свободным ионам. Это предположение хорошо оправдывается на практике, как это можно видеть из табл. III. В отличие от атомов редких земель, в оболочках атомов переходных групп железа, палла-

*) Позже эти расчеты были уточнены (см., например, дополнение к русскому переводу монографии¹⁴ на стр. 424). Однако для наших целей вполне достаточен приближенный расчет Слейтера¹³.

дия и платины незаполненные слои $3d$, $4d$ и $5d$ лежат ближе к периферии атома и поэтому не столь сильно экранируются от влияния соседних атомов в кристалле. Это влияние в первую очередь сказывается в так называемом явлении «замораживания» орбитальных моментов d -слоев,

Таблица III

Магнитные моменты трехвалентных ионов редкоземельных элементов

Z	Элемент	Число 4f-элек- тронов	Основной терм	g-фактор	$\mu_{\text{теор}} \text{ эфф}$ (в μ_B)	$\mu_{\text{эксп}}$ (в μ_B)
57	La ³⁺	0	$1S_0$	0	0	0
58	Ce ³⁺	1	$2F_{5/2}$	$6/7$	2,54	2,51
59	Pr ³⁺	2	$3H_4$	$4/5$	3,58	3,53
60	Nd ³⁺	3	$4I_{9/2}$	$8/11$	3,62	3,55
61	Pm ³⁺	4	$5I_4$	$3/5$	2,68	—
62	Sm ³⁺	5	$6H_{5/2}$	$2/7$	1,55 *)	1,46
63	Eu ³⁺	6	$7F_0$	0	3,40 *)	3,37
64	Gd ³⁺	7	$8S_{7/2}$	2	7,94	$8,07 \pm 0,05^{**}$
65	Tb ³⁺	8	$7F_6$	$3/2$	9,72	$9,62 \pm 0,05^{**}$
66	Dy ³⁺	9	$6H_{15/2}$	$4/3$	10,64	$10,67 \pm 0,05^{**}$
67	Ho ³⁺	10	$5I_8$	$5/4$	10,61	$10,86 \pm 0,2^{**}$
68	Er ³⁺	11	$4I_{15/2}$	$6/5$	9,60	$9,79 \pm 0,15^{**}$
69	Tu ³⁺	12	$3H_6$	$7/6$	7,56	7,35
70	Yb ³⁺	13	$2F_{7/2}$	$8/7$	4,53	4,50
71	Lu ³⁺	14	$1S_0$	0	0	0

*) В случае ионов Sm³⁺ и Eu³⁺ при комнатных температурах нарушается условие малости разности энергий соседних уровней мультиплетта по сравнению с kT ($E_1 - E_2 \gg kT$), поэтому усложняется формула для магнитной восприимчивости и формула для $\mu_{\text{эфф}}$ отличается от обычной $\mu_{\text{эфф}} = g \sqrt{J(J+1)}$. Этот вопрос подробно исследован Ван-Флеком^{18а,б}.

**) См. опытные данные по измерению парамагнитной восприимчивости в этих металлах в работах S. Aaraj, D. S. Miller, J. Appl. Phys. 31, 325 (1960); S. Aaraj, R. V. Colvin, Доклад на 6-й Конференции по магнетизму и магнитным материалам 14—17 ноября 1960, Нью-Йорк. Для Er по данным работы R. W. Green, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 122, 827 (1961) найдено $\mu_{\text{эксп}} = (9,9 \pm 0,2) \mu_B$.

и поэтому весь магнетизм ионов этого типа в кристаллах, как правило, в основном обусловлен спиновыми моментами. Сравнение теоретических моментов с наблюдаемыми *) не дает для этих атомов такого же хорошего совпадения, как в случае редких земель. Однако и в этом случае совершенно очевидно, что магнитные свойства атомов практически целиком определяются моментами недостроенных d -слоев **).

§ 2. Некоторые сведения об электронных свойствах переходных металлов

При образовании конденсированной фазы — жидкости или кристалла — атомы переходных элементов сближаются друг с другом или с атомами других переходных и непереходных элементов (в сплавах или

*) Более подробное изложение данных по атомному парамагнетизму можно найти в монографиях по магнетизму¹⁵⁻¹⁸, а также в¹⁹.

**) Еще одним способом измерения атомных и ионных магнитных моментов является известный опыт Штерна и Герлаха с помощью пропускания атомного пучка через неоднородное магнитное поле.

соединениях) на расстояния порядка атомных и поэтому между ними возникают взаимодействия, сравнимые по величине со связями между электронами в оболочках отдельных атомов. Влияние этих межатомных взаимодействий прежде всего сказывается на валентных электронах, характер движения которых испытывает резкое изменение в кристалле. Нагляднее всего это видно из сравнения совершенно различной картины оптических спектров, отражающих структуру энергетических уровней валентных электронов в газах (линейчатые спектры) и кристаллах (сплошные спектры). Это изменение характера спектра указывает на то, что валентные электроны в металлических кристаллах испытывают полную коллективизацию, образуя электронную ферми-жидкость, «омывающую» ионную решетку кристалла. С другой стороны, электроны наиболее глубоких внутренних заполненных слоев атомной оболочки мало изменяют характер своего движения в кристалле. Это видно из картины рентгеновских спектров, возникающих при переходах электронов между уровнями внутренних слоев, которые практически не меняют линейчатого характера при переходе от свободного атома к кристаллу*). Электроны же недостроенных d - и f -слоев нельзя отнести ни к электронам замкнутых слоев, ни к валентным электронам. Можно лишь ожидать, что f -электроны, как более близкие к ядру атома, чем d -электроны, будут и в кристалле по характеру своего движения ближе к электронам внутренних слоев, в то время как d -электроны должны в большой степени испытывать на себе коллективизирующее действие межатомного взаимодействия в кристалле. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в § 3 и в гл. II. Здесь же мы напомним характерные особенности некоторых физических свойств переходных металлов, которые имеют прямое отношение к электронной системе кристалла.

а) М а г н и т н ы е с в о й с т в а. Как уже отмечалось в § 1, атомы и ионы переходных элементов в свободном состоянии всегда п а р а м а г н и т ы**), поскольку электронные слои их электронных оболочек в силу правила Гунда имеют в основном состоянии отличный от нуля либо спиновый момент, либо орбитальный, либо оба одновременно. Сравнение магнитных свойств изолированных атомов или ионов переходных элементов с такими же свойствами кристаллов, построенных с участием этих атомов, может служить важным индикатором тех изменений, которые происходят с недостроенными d - и f -слоями в конденсированной фазе под влиянием межатомных сил.

Обширный опытный материал по изучению магнитных свойств таких кристаллов позволяет с достаточной уверенностью провести следующую классификацию этих тел по типам магнетиков. Прежде всего остановимся на случае 42 переходных металлов — ч и с т ы х элементах. Здесь можно выделить две различные группы: 1) металлы с а т о м н ы м м а г н и т н ы м п о р я д к о м, которые в свою очередь разбиваются на: 1а) ферромагнетики — Fe, Co, Ni (из группы $3d$ -металлов) и Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm (из группы $4f$ -металлов, редких земель); 1б) антиферромагнетики — Cr, Mn (из группы $3d$ -металлов) и Ce,

*) Наблюдаемое уширение линий испускания рентгеновских спектров, особенно большое в случае атомов тяжелых элементов, обусловлено уменьшением среднего времени жизни соответствующих возбужденных состояний атома с отсутствием электрона на глубоких внутренних уровнях (см. также ниже п. г)).

**) Это справедливо для ионов, которые не полностью лишены недостроенного слоя. В случае же ионов, лишенных этого слоя (например, Sc^{+++} , Zr^{+4}), они диамагнитны; с другой стороны, могут быть парамагнитными и ионы атомов непереходных элементов, у которых возникает незамкнутый слой в электронной оболочке. Так, например, парамагнитны двухвалентные ионы меди Cu^{++} , серебра Ag^{++} и т. п.

Pr, Nd, Pm, Sm, Eu (из группы 4*f*-металлов, редких земель); 2) п а р а м а г н и т н ы е переходные металлы — Sc, Ti, V (из группы 3*d*-металлов), Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd (из группы 4*d*-металлов), La, Yb (из группы 4*f*-металлов, редких земель), Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt (из группы 5*d*-металлов) и Ac, Th, Pa, U (из группы 6*d*-, 5*f*-металлов, актинидов)*).

Ферромагнитные металлы ниже точки Кюри (Θ_f) обладают самопроизвольной намагниченностью I_s , достигающей максимума I_0 при 0° К (при $T \gg \Theta_f$ $I_s \equiv 0$). В антиферромагнитных металлах кристалл разбивается на две (или более) магнитные подрешетки, обладающие при температурах ниже точки Нееля Θ_N самопроизвольными намагниченностями I_{is} ; однако векторная сумма I_{is} по всем подрешеткам равна нулю: $\sum_i I_{is} = 0$. В случае редкоземельных металлов с магнитным упорядочиванием могут наблюдаться в соседних интервалах температур как ферро-, так и антиферромагнитное состояния. Например^{20,21}, диспрозий при температурах от 0 до $\Theta_f = 85^\circ$ К ферромагнитен, а от Θ_f до $\Theta_N = 175^\circ$ К антиферромагнитен; гольмий—ферромагнетик от 0 до $\Theta_f = 20^\circ$ К и антиферромагнетик от Θ_f до $\Theta_N = 132^\circ$ К; наконец, эрбий ферромагнитен от 0 до $\Theta_f = 19,9^\circ$ К и антиферромагнитен от Θ_f до $\Theta_N = 80^\circ$ К. Выше точки Кюри или Нееля все металлы с атомным магнитным порядком лишаются его и становятся парамагнетиками с восприимчивостью, которая при $T \gg \Theta_f$ или Θ_N приближенно подчиняется закону Кюри — Вейсса**)

$$\chi_p = \frac{C}{T - \Theta_p}, \quad (2,1)$$

где Θ_p — парамагнитная точка Кюри, в общем случае отличающаяся как по величине, так и по знаку от Θ_f или Θ_N ***), а C — константа Кюри.

Сравнение магнитных свойств свободных атомов и кристаллов переходных элементов с атомным магнитным порядком проще всего произвести, определив величины средних атомных магнитных моментов, полученных из измерений на кристаллах. Здесь возможны два пути для получения искомой информации. Во-первых, можно определить средние моменты для кристалла с магнитным порядком как частное от деления I_0 -ферромагнетика на число атомов в единице объема. В случае антиферромагнетика для этого необходимо определить насыщение подрешеток I_{io} (например, с помощью нейтронной дифракции²²), см. ниже п. г). Эти средние моменты и должны сравниваться с моментами свободных атомов или ионов. Во-вторых, при $T \gg \Theta_f$, Θ_N , когда переходные металлы лишаются самопроизвольной намагниченности, переходя в парамагнитное состояние, эффективные атомные магнитные моменты определяются, например, с помощью измеряемых констант Вейсса, входящих в выражение для восприимчивости (2,1), которые и должны сравниваться с моментами свободных атомов.

В табл. IV приведены значения средних атомных моментов, рассчитанные по насыщению для известных в настоящее время ферро- и антиферромагнитных металлов групп железа и редких земель. Из сравнения

*) Следует заметить, что до сих пор еще нет достаточно надежных данных по измерению магнитных свойств ряда металлов 3*d*-, 4*d*-, 5*d*-групп, редких земель и актинидов. В частности, есть некоторые основания считать, что палладий и платина — антиферромагнетики¹⁶⁴. Возможно, что антиферромагнитен и ванадий¹⁶⁵, но окончательные выводы требуют еще дополнительных тщательных исследований (см. стр. 443).

**) Исследования показали, что имеет место более сложная зависимость (см. ниже).

***) См., например, п. 4 § 25 в монографии¹⁵.

этих средних моментов с приведенными в этой же табл. IV моментами свободных атомов видно, что в металлах группы железа между ними имеется весьма заметное различие, чего не наблюдается для металлов

Таблица IV

Сравнение спиновых магнитных моментов (в единицах μ_B) изолированных атомов некоторых переходных металлов со средними атомными моментами для ферро- и антиферромагнитного состояния кристалла

Элемент	Спиновый магнитный момент изолированного атома (в μ_B)	Средний атомный магнитный момент кристалла (в μ_B)
Cr	5	0,2—0,4
Mn	5	1,5
Fe	4	2,218
Co	3	1,715
Ni	2	0,604
Gd	7	7,12
Er	9	8—9?
Ho	10	4,0

«замораживания» орбитальных моментов; поэтому выражение (2,2) принимает более простой вид

$$C = \frac{4N\mu_B^2 S(S+1)}{3k} \quad (2,3)$$

Однако фактически температурный ход χ , например, для никеля, кобальта и железа при $T > \Theta$, как показывает опыт, существенно отличается от закона Кюри — Вейсса²³. Поэтому сравнение с теорией требует детального исследования (см.⁸², а также ниже § 4). Более простая картина имеет место для редкоземельных металлов, например, у гадолиния и диспрозия восприимчивость выше точки Кюри следует формуле (2,1) и для константы C из (2,2) или (2,3) получается хорошее согласие между теорией и опытом, если принять, что основные состояния $4f$ -слоев ионов гадолиния и диспрозия в кристалле соответственно равны 8S и $^6H_{15/2}$ ***), поэтому $J_{Gd} = 7/2$, $g_{Gd} = 2,00$ и $J_{Dy} = 8$, $g_{Dy} = 1,25$. Подстановка этих значений в (2,2) дает $C_{Gd} = 7,87$ и $C_{Dy} = 14,05$; опыт же дает соответственно 7,8 и 13,6—14,00.

В случае антиферромагнитных металлов хрома и марганца нейтронографические исследования²² дают для средних атомных магнитных

группы редких земель, и кроме того, все средние атомные моменты имеют дробные значения с большим отклонением от целочисленности*).

Для определения эффективных магнитных моментов из измерений парамагнитной восприимчивости в том случае, когда последняя дается формулой (2,1), необходимо знать выражение для константы C . Для изолированных атомов (газов) теория дает следующую формулу**):

$$C = \frac{N\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k}, \quad (2,2)$$

где N — число Авогадро, g — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора, k — константа Больцмана. Таким образом, сравнение с теорией требует знания квантовых чисел J и фактора Ланде. В металлах группы железа измерения гиромангнитного отношения дают $g=2$, т. е. имеет место упоминавшееся в § 1 явление

моментов; поэтому выражение (2,2) при-

*) Отклонение $\mu_{ат}$ от $\mu_{ср}$ в редкоземельных металлах связано, по-видимому, с влиянием кристаллического поля на состояния $4f$ -электронов (см. по этому вопросу работы^{47б, 150}).

**) В общем случае парамагнитная восприимчивость даже для газов свободных атомов имеет более сложное выражение, чем это дает закон (2,2) (см., например, § 9, п. А в работе¹⁶); однако здесь мы не будем останавливаться на этом вопросе более подробно.

***)) То есть имеют место рессел-саундеровская (LS) связь^{9, 14} и правило Гунда¹⁰, а также можно пренебречь восприимчивостью электронов проводимости.

моментов подрешетки соответственно (в единицах μ_B): 0,2—0,4 для хрома и 0, 1, 2 для марганца *).

Если исключить редкоземельные металлы, которые, по-видимому, практически все обладают магнитным атомным порядком в области низких температур **), то среди остальных переходных металлов большинство не обладает таковым ***) и в магнитном отношении они являются парамагнетиками. При этом парамагнетизм этих металлов обладает рядом особенностей²⁴. Прежде всего следует отметить, что величина атомной восприимчивости при комнатной температуре практически для всех этих металлов значительно превышает соответствующие величины для щелочных и щелочноземельных непереходных металлов (табл. V), уступая лишь редкоземельным металлам (при $T > \Theta_f$ или Θ_N). Весьма своеобразна температурная зависимость восприимчивости этих веществ. Ни в одном из этих металлов она не подчиняется закону Кюри — Вейсса (2,4). В одних металлах χ убывает с повышением температуры (V, Nb, Pd, Ta, Pt), а в других — возрастает (Ti, Zr, Mo, Ru, Rh, Hf, W, Os, Ir). Характерным является также то, что элементы разных групп, но расположенные в одном столбце таблицы Менделеева имеют одинаковый характер температурной зависимости $\chi(T)$ (например, $d\chi/dT > 0$ для Ti, Zr, Hf или $d\chi/dT < 0$ для V, Nb, Ta), а при переходе от одного столбца к другому имеет место изменение знака производной $d\chi/dT$ (например, Zr^+ , Nb^- , Mo^+ или Hf^+ , Ta^- , W^+). Наблюдается также определенная корреляция в величинах восприимчивости и перемене знака $d\chi/dT$ с величинами электронной теплоемкости (см. ниже п. б)). В некоторых случаях на кривых $\chi(T)$ наблюдается максимум (например, для Pd) или минимум (для Zr и Nb). Следует, однако, отметить, что исследования магнитных свойств парамагнитных переходных металлов (включая и редкоземельные) носят разрозненный характер, проведены в разных условиях эксперимента, на материалах различного изготовления и качества и, как правило, не на монокристаллах высокой чистоты. Не хватает также достаточно детальных измерений в области низких и сверхнизких температур, а также одновременных магнитно-нейтронографических исследований.

Существенный интерес представляют также исследования магнитных свойств ферро- и антиферромагнитных сплавов и соединений переходных элементов как друг с другом, так и с непереходными элементами, поскольку эти наблюдения могут дать важные сведения об электронной структуре интересующих нас веществ. Не имея возможности остановиться на этом вопросе подробно, отметим лишь наиболее существенные результаты, которые имеют прямое отношение к теме данного обзора. Например, в случае сплавов ферромагнитных металлов группы железа (Fe, Co, Ni) наблюдаются существенные отклонения от правила простого смешения для средних атомных магнитных моментов. При изучении бинарных сплавов никеля с непереходными металлами при небольших концентрациях последних, когда сплав еще ферромагнитен, была обнаружена следующая закономерность: замена каждого атома никеля атомом другого элемента валентности v уменьшает средний атомный момент сплава $p'_{\text{спл}}$ (в единицах μ_B) на величину vu , т. е.

$$p'_{\text{спл}} = p_{\text{Ni}} - \frac{v}{100} u, \quad (2,4)$$

*) Сложность кристаллической структуры марганца не позволила пока получить надежных результатов, поэтому авторы исследования²² приводят три различных значения; возможно также, что в разных узлах элементарной ячейки кристалла марганца расположены ионы с неодинаковыми моментами.

**) Хотя пока еще нет исчерпывающих данных по всем элементам этой группы.

***) Здесь также нет достаточно полных данных в области очень низких температур.

где ν — атомный % примеси в сплаве. В менее яркой форме это имеет место и в случае сплавов кобальта. Для сплавов же на основе железа

Таблица V

Атомная магнитная восприимчивость парамагнитных переходных металлов при комнатных температурах χ_A и знак ее температурной производной $d\chi_A/dT$

Металл	$\chi_A \cdot 10^6$	$d\chi_A/dT$	Литература
Скандий	315	?	6
Титан	156	+	2,3
Ванадий	255	—	4
Иттрий	191	?	6
Цирконий	119	+	2,3
Ниобий	209	—	4,5
Молибден	82,5	+	4,5
Технеций	270	—	1
Рутений	44	+	7
Родий	101	+	8
Палладий	558	—?	8
Лютеций	?	?	
Гафний	75	+	9
Тантал	152	—	4,8
Вольфрам	55	+	4,5
Рений	69	—	6,9
Осмий	9,5	+	7
Иридий	35	+	10,11
Платина	189	—	8
Натрий	15,6		
Кальций	44		
Алюминий	16,7		

1. C. M. Nelson, Ph. D. Diss., Univ. of Tenn. (1952), см.²⁷
2. C. F. Squire and A. R. Kaufmann, J. Chem. Phys. 9, 673 (1941).
3. L. Klemm, Z. Electrochem. 45, 354 (1939).
4. C. J. Kriessman, Revs. Mod. Phys. 25, 122 (1953).
5. W. J. de Haas and P. M. van Alphen, Proc. Acad. Sci. Amst. 36, 263 (1933).
6. H. Bommer, Z. Electrochem. 45, 357 (1939).
7. A. N. Guthrie and L. T. Bourland, Phys. Rev. 37, 303 (1934).
8. F. E. Hoare and J. C. Walling, Proc. Phys. Soc. B64, 337 (1951).
9. C. J. Kriessman and T. R. McGuire, Phys. Rev. 90, 374 (1953).
10. K. Honda, Ann. Phys. 32, 1027 (1910).
11. M. Horowitz and J. G. Daunt Phys. Rev. 91, 1099 (1953).

замена каждого атома Fe атомом не переходного элемента любой валентности уменьшает средний атомный магнитный момент сплава на величину $2,2 \mu_B$, т. е. на средний момент чистого железа:

$$\mu''_{\text{спл}} = \mu_{\text{Fe}} \left(1 - \frac{\nu}{100} \right). \quad (2,5)$$

Более сложной является закономерность изменения средних атомных моментов в сплавах Fe, Co и Ni с переходными элементами.

Данные для некоторых сплавов такого типа приведены в табл. VI, из которой видно, что в сплавах Ni и Pd или Fe и Ru, которые находятся в одном столбце таблицы Менделеева и поэтому их электронная оболочка

Таблица VI

Изменение средних атомных моментов Δp в сплавах железа, кобальта и никеля с переходными элементами 3d-, 4d- и 5d-групп при концентрации примеси в 1% *)

Раствори- тель	Примесь	$\Delta p \cdot 100$	Раствори- тель	Примесь	$\Delta p \cdot 100$
Fe (3d)	Cr (3d)	-2,2	Ni (3d)	Ni (3d)	-0,93
	Mn (3d)	-2,2		Pt (5d)	+1,15
	Co (3d)	+1,2			
	Ni (3d)	+0,6		Cr (3d)	-4,4
	Ru (4d)	0,0		Mn (3d)	+2,4
	Rh (4d)	+1,0		Fe (3d)	+2,8
	Pd (4d)	-0,20		Co (3d)	+1,2
	Os (5d)	-1,6		Mo (4d)	-5,4
	Ir (5d)	+0,87		Ru (4d)	-2,8
	Pt (5d)	+2,0		Pd (4d)	0,0
Co (3d)	Mn (3d)	-4,8		W (5d)	-5,8
	Fe (3d)	+1,6		Pt (5d)	-0,6

*) См. табл. 69 в монографии Я. Г. Дорфмана¹⁷, по L. Néel, Le Magnétisme, Réunion à Strasbourg, 1939 (1940).

имеет подобное строение, средний атомный момент сплава сохраняется таким же, как и в кристаллах чистых Ni или Fe. Однако в сплаве аналогичного типа Ni с Pt средний момент сплава уменьшается при добавлении каждого атома платины на величину среднего момента чистого никеля (см. формулу (2,5)). Подобная закономерность наблюдается также в сплавах Fe с Cr и Mn.

Существенное влияние на величину среднего атомного момента сплавов оказывает фазовое превращение типа порядок — беспорядок. В некоторых случаях момент может измениться на 100%, например в сплавах Fe₃Pt или Ni₃Mn (см. табл. 7 в монографии¹⁷).

Не менее интересными являются магнитные свойства интерметаллических соединений. В табл. VII приведены данные для средних магнитных моментов, приходящихся на «молекулу» некоторых таких соединений. Анализ этих данных в совокупности с результатами измерений других свойств этих веществ (электропроводность и др.) представляет собой необходимый этап в изучении электронной структуры переходных металлов, их сплавов и соединений.

За последнее время накоплен огромный опытный материал по определению средних атомных магнитных моментов в полупроводниковых ферромагнетиках — ферритах²⁵ с различной кристаллической структурой (типа шпинели, граната, перовскита, магнетоплюмбита и др.), а также в окислах, сульфидах, селенидах и других соединениях неметаллического типа переходных элементов. Мы не имеем возможности останавливаться здесь на этом вопросе. Отметим лишь тот факт, что изучение магнитных свойств этих веществ, в частности определение их магнитного насыщения в совокупности с рентгеноструктурными и нейтронографическими исследованиями, позволило получить достаточно полное представление об атомном распределении спиновых магнитных момен-

тов в этих веществах. В отличие от чистых металлов и сплавов (кроме редкоземельных), в ферритах и других неметаллических соединениях в значительной мере сохраняются магнитные характеристики свободных атомов или ионов переходных элементов. Ниже, где это будет необходимо,

Таблица VII

Средний атомный (молекулярный) магнитный момент соединений переходных элементов

Соединение	$\mu_{\text{мол}}$	Литература	Соединение	$\mu_{\text{мол}}$	Литература
Fe ₂ B	3,82	1	MnBi	3,52	1
Fe ₃ C	6,045	1	Mn ₂ Sb	0,94	1
Fe ₄ N	8,88	2	Mn ₂ Sn	0,86	1
FeBe ₂	2,24	3	CrTe	2,39	1
MnAs	3,40	1	MnP	1,2	1
MnSb	3,53	1			

1. L. Néel, Le Magnétisme, Réunion à Strasbourg, 1939 (1940).
 2. Ch. Guillaud, H. Créveaux, Compt. rend. 222, 1170 (1946).
 3. V. Marian, Ann. de phys. (11) 7, 459 (1937).

мы будем пользоваться данными о средних магнитных моментах ферритов и других соединений.

Не меньший интерес представляют также магнитные свойства и парамагнитных сплавов, построенных с участием атомов переходных элементов. К сожалению, исследования этих веществ носили в большинстве случаев случайный характер и поэтому не могут быть использованы для анализа свойств их электронной структуры*). Лишь в последнее время началось более систематическое изучение магнитных свойств разбавленных растворов переходных металлов в диамагнитных растворителях, например растворов Mn или Cr в Cu, Au и Ag. В этих растворах в области низких температур был обнаружен ферро- и антиферромагнетизм, по-видимому, совершенно особого типа (при очень малых концентрациях атомов Mn и Cr)²⁶. Это явление представляет весьма важный интерес для изучения природы обменного взаимодействия электронов в переходных металлах и сплавах**) (см. ниже § 5).

В заключение можно сказать, что магнитные свойства переходных металлов, их сплавов и соединений представляют собой один из важнейших путей получения детальной информации об электронной структуре этих веществ и в первую очередь о распределении спиновой плотности электронов в кристаллической решетке.

б) Электронная теплоемкость^{21,27}. Другую важную информацию о деталях электронной структуры кристаллов переходных металлов дают низкотемпературные измерения теплоемкости этих веществ. Как хорошо известно, теплоемкость нормального металла представляет собой сумму теплоемкости ионной кристаллической решетки $C_{\text{реш}}$ и системы коллективизированных электронов $C_{\text{эл}}$. Если же металл обладает, кроме того, атомным магнитным порядком или парамагнетизмом решетки,

*) См., например, замечание по этому поводу в § 5 гл. V раздела III в монографии¹⁷.

**) В последнее время появились очень важные экспериментальные исследования магнитных свойств разбавленных сплавов ферромагнитных элементов (железа и кобальта), в парамагнитных переходных металлах и сплавах группы палладия^{154, 158-163}. Результаты этих исследований представляют очень большой интерес для всей проблемы переходных металлов в целом (см. также ниже, § 5).

то к этим двум слагаемым надо добавить еще магнитную теплоемкость $C_{\text{маг}}$. Следует также иметь в виду, что при низких температурах некоторые переходные металлы являются сверхпроводниками, а также может иметь место ориентация атомных ядер (см., например,²⁸ и § 5); благодаря этому в общем случае нужно учитывать еще два слагаемых $C_{\text{с.п}}$ и $C_{\text{о.я.}}$. На первый взгляд может показаться безнадежной задача разделения этих слагаемых в наблюдаемой на опыте суммарной теплоемкости металла. Однако на помощь приходит резко различный характер температурной зависимости отдельных слагаемых. Практически во всех металлах система коллективизированных электронов сильно вырождена (температура вырождения $\Theta_{\text{выр}} \sim 10^4$ °K). Поэтому при комнатных температурах ($\sim 3 \cdot 10^2$ °K) $C_{\text{реш}} \gg C_{\text{эл}}$. Однако при температурах заметно ниже температур Дебая металла, где $C_{\text{реш}} \sim T^3$, а $C_{\text{эл}} \sim T$, может иметь место обратное неравенство $C_{\text{эл}} \gg C_{\text{реш}}$, если при этом отсутствуют два других слагаемых $C_{\text{с.п}}$ и $C_{\text{о.я.}}$. В таком случае практически измеряется одна электронная теплоемкость. Из элементарной электронной теории² для случая сильного вырождения имеем

$$C_{\text{эл}} = \gamma T, \quad (2,6)$$

$$\gamma = \frac{\pi^2 k^2}{3} N(\xi_0), \quad (2,7)$$

где $N(\xi_0)$ — число (плотность) электронных состояний в единичном интервале энергий и в 1 грамм-атоме металла у поверхности Ферми, ξ_0 — граничная энергия Ферми при $T = 0^\circ \text{K}$). Из (2,7) следует, что $C_{\text{эл}}$ определяется плотностью электронных энергетических уровней в металле**).

*) Как показали Ландау²⁹ и Латтинжер³⁰, выражение (2,7) для коэффициента γ сохраняет свою силу и в более строгой теории ферми-жидкости при учете сильного взаимодействия между электронами.

**) В модели электронного газа с квадратичным законом дисперсии $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (ϵ — энергия, $\hbar k$ — квазиимпульс, $2\pi\hbar = h$ — постоянная Планка, m — масса электрона) коэффициент $\gamma_0 = \frac{4}{3} \left(\frac{\pi k}{h} \right)^2 V_a \left(\frac{3}{\pi} \frac{N_a}{V_a} \right)^{1/3} m$, где N_a — число электронов на атом,

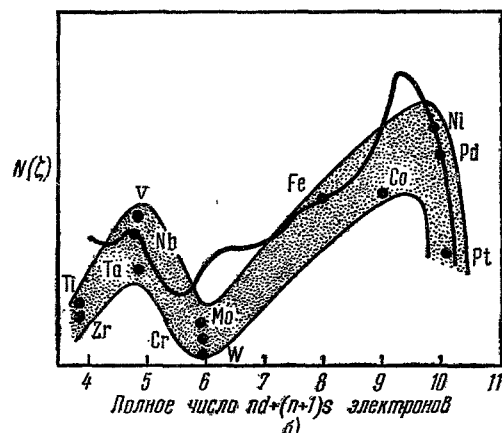
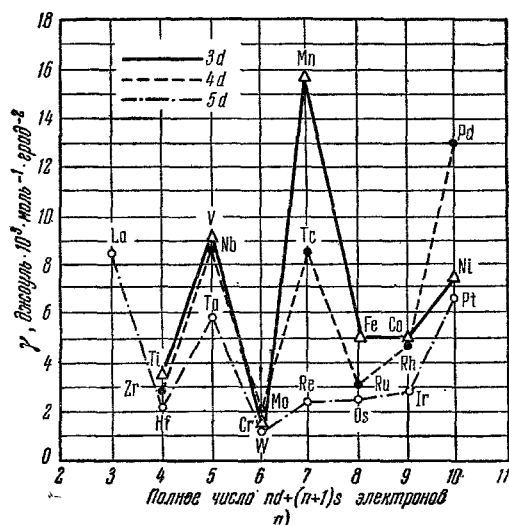


Рис. 2. а) Электронная теплоемкость (при 1°K) переходных металлов ^{21.б}) Сплошная кривая дает плотность электронных состояний $N(E)$ для $3d$ -полосы в меди в зависимости от полного числа $3d+4s$ электронов по Круттеру⁶⁷ и Слейтеру⁶⁵. Точки означают величины этой плотности, рассчитанные по формуле (2,7) по экспериментальным данным для электронной теплоемкости (см. рис. а).

В табл. VIII приведены экспериментальные значения γ для некоторых нормальных металлов, а также исследованных переходных металлов группы Fe, Pd и Pt и некоторых их сплавов. Из табл. VIII видно, что в переходных металлах γ заметно превышает эту величину для нормальных металлов. Поэтому в силу (2,7) можно сказать, что и плотность уровней электронных состояний в этих металлах выше, чем в непроводниках.

Таблица VIII

Электронные теплоемкости (при 1° K) для различных металлов

Металл	$\gamma_{\text{эксп.}}$ 10 ³ эргоуль·моль ⁻¹ ·град ⁻²	Литература	Металл	$\gamma_{\text{эксп.}}$ 10 ³ эргоуль·моль ⁻¹ ·град ⁻²	Литература
Li	1,75	1	Ni	7,3	12
Na	1,37	1	Zr	2,89	7
K	1,97	1	Nb	8,7	13
			Mo	2,1	14
Cu	0,686	2	Tc	8,3	15
Ag	0,66	3	Ru	3,0	21
Au	0,74	4	Rh	4,8	21
			Pd	13,0	21
Zn	0,654	5	Hf	2,1	21
Cd	0,71	6	Ta	5,9	21
			W	1,2	9
Ti	3,3	7	Re	2,3	21
V	9,1	8	Os	2,3	21
Cr	1,5	7	Ir	2,9	21
Mn	15,8	9	Pt	6,6	21
Fe	5,0	10	La	8,4	2
Co	5,0	11			

1. L. M. Roberts, Proc. Phys. Soc. B70, 738 (1957).
2. J. Rayne, Aust. J. Phys. 9, 189 (1956).
3. P. H. Keesom, N. Pearlman, Phys. Rev. 98, 548 (1955).
4. W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite a. A. Wexler, Phys. Rev. 98, 1699 (1955).
5. W. H. Keesom a. J. N. van der Ende, Proc. Acad. Sci. Amst. 35, 143 (1932).
6. Б. Н. Самойлов, ДАН СССР, 86, 2816 (1952).
7. Friedberg, Estermann a. J. Goldman, Phys. Rev. 87, 582 (1952).
8. R. D. Worley, M. W. Zemansky a. H. A. Boorse, Phys. Rev. 87, 1142 (1952).
9. N. M. Wolcott, Conf. de Phys. des Basses Temp., Paris (Paris, Inst. Int. du Froid), стр. 286.
10. W. H. Keesom, B. Kurrelmeyer, Physica 6, 663 (1939).
11. G. Duyckaerts, Physica 6, 817 (1939).
12. W. H. Keesom a. C. W. Clark, Physica 2, 513 (1935).
13. A. Brown, M. W. Zemansky a. H. A. Boorse, Phys. Rev. 86, 134 (1952).
14. M. Horowitz a. J. G. Daunt, Phys. Rev. 91, 1099 (1953).
15. J. G. Daunt a. J. W. Cobble, Phys. Rev. 92, 507 (1953).
21. Parkinson, Repts. Progr. Phys. (London) 21, 226 (1958).

Это обычно и рассматривают как наиболее непосредственное и убедительное доказательство участия d -электронов в системе коллективизированных электронов этих металлов. На рис. 2, а приведен график, построенный по данным табл. VIII, а на рис. 2, б приведен график зависи-

а V_a —атомный объем. Учет влияния кристаллического поля в приближении эффективной массы m^* дает $\gamma = \frac{m^*}{m} \gamma_0$. Делались также попытки внести корреляционные поправки в величину γ , которые несколько снижают эту величину (см., например, табл. 2 на стр. 409 в обзоре ³²).

мости электронной плотности $N(\xi_0)$ (рассчитанной по формуле (2,7)) от полного числа d - и s -электронов v , приходящихся на один атом исследованного переходного металла. Из вида кривых $N(\xi_0)=f(v)$ следует, во-первых, определенная корреляция в величинах плотностей для металлов $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -групп, расположенных в одинаковых столбцах таблицы Менделеева, и во-вторых, эти кривые носят не монотонный характер, а имеют минимумы и максимумы. Как уже отмечалось выше (см. п. а)), эти максимумы и минимумы находятся в закономерной связи со сменой знаков производных парамагнитной восприимчивости по температуре $d\chi/dT$ и величиной самой восприимчивости χ . Весьма большой интерес представляет детальное исследование ряда сплавов переходных металлов систем Ti—V, V—Cr, Cr—Fe, Fe—Co, V—Fe и Cr—Mn³¹. Обращают на себя внимание резкие максимумы и минимумы для некоторых составов этих сплавов, а также для чистого хрома.

Обсуждение наблюдаемых опытных фактов, полученных при измерениях электронной теплоемкости, будет проведено ниже (см. § 4 и др.) *).

Как уже отмечалось выше (см. § 1), электронная структура атомов элементов редких земель имеет такой вид: замкнутая оболочка ксенона, недостроенный $4f$ -слой и, наконец, валентные электроны $6s^2, 5d^1$ (с оговоркой, что могут происходить обмены электронами между состояниями $4f$ и $5d$). $4f$ -электроны надежно заэкранированы наружным замкнутым слоем оболочки ксенона $5s^2, 5p^6$, поскольку $4f$ -слой имеет меньший радиус (см. табл. II). Все это заставляет ожидать, что $4f$ -электроны в кристалле практически не коллективизируются. Поэтому они вносят вклад в теплоемкость металлов группы редких земель не в электронную теплоемкость $C_{эл}$, а в первую очередь в магнитную теплоемкость $C_{маг}$, поскольку именно $4f$ -электроны в основном определяют магнитные свойства этих металлов как ферро- и антиферромагнитные, так и парамагнитные. Естественно, что $5d$ -электроны металлов редких земель будут увеличивать их электронную теплоемкость по сравнению с нормальными металлами. Это видно, например, в случае лантана, который не имеет еще $4f$ -электронов, но обладает в валентной полосе $5d$ -электронами. Коэффициент γ для него равен $8,4 \cdot 10^{-3}$ джоуль $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ град $^{-2}$ ²¹, что сравнимо со значениями γ для переходных металлов d -групп. В случае же остальных редкоземельных металлов пока не удалось выделить электронную составляющую теплоемкости и все внимание исследователей было направлено на изучение магнитных «аномалий». На рис. 3 приведены температурные кривые для теплоемкостей Gd, Dy, Ho и Er (для $T > 10^\circ$ K), которые хорошо коррелируют с магнитными данными для этих металлов (точки

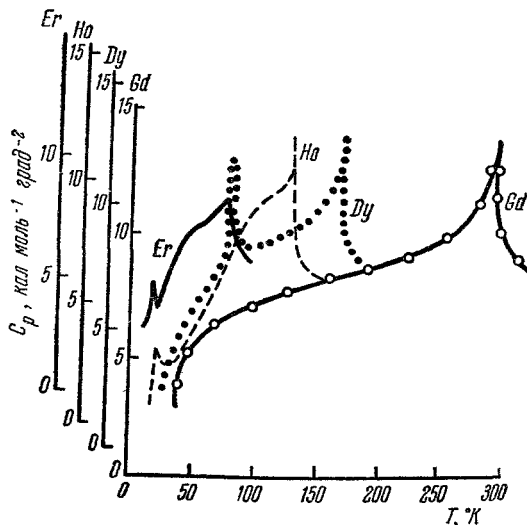


Рис. 3. Удельные теплоемкости гадолиния, диспрозия, гольмия и эрбия²¹.

Оси ординат для каждого металла отдельные.

*) Обращаем внимание также на специальные обзоры по электронной теплоемкости^{21,27} и работу³¹⁶.

Кюри и Нееля!). Очевидно, для этих металлов необходимо продолжить исследования температурной зависимости теплоемкости в области более низких температур ($T \lesssim 10-1^\circ \text{ K}$). Существенно также отметить, что исследования теплоемкости необходимо вести на весьма чистых образцах, как правило монокристаллах, и обязательно совместно с исследованиями других свойств металлов (магнитных в первую очередь).

в) С п е к т р ы и с п у с к а н и я и п о г л о щ е н и я р е н т г е н о в с к и х л у ч е й ^{33 35 *}). Изучение линейчатых оптических и рентгеновских спектров изолированных атомов дает прямую и точную картину структуры их электронных спектров. В случае твердых кристаллических тел изучение спектров испускания или поглощения электромагнитных волн также дает важную информацию о структуре электронного спектра этих веществ. В отличие от большинства других физических свойств кристаллов, которые определяются либо всем спектром в целом (силы связи, большинство магнитных параметров), либо характером распределения электронных уровней вблизи ферми-поверхности (теплоемкость, кинетические процессы и др.), спектры испускания или поглощения электромагнитных волн могут в принципе раскрыть перед нами всю структуру энергетического спектра электронов кристалла. Как уже отмечалось выше, именно изучение р е н т г е н о в с к и х спектров твердых тел ^{**}) позволило впервые с экспериментальной точки зрения утверждать, что движение внутренних электронов и в кристаллах сохраняет свой вид, характерный для свободных атомов (локализация вблизи ядер и линейчатый энергетический спектр), а внешние электроны коллективизируются, делокализуясь по объему кристалла, и спектр их носит уже не дискретный, а полосчатый характер. В качестве наиболее удобных методов изучения энергетического спектра электронов в кристаллах могут быть, например, использованы спектры испускания электромагнитных волн, которые получаются после того, как из кристалла выбиваются внутренние электроны (в рентгеновской трубке) и на освобождающиеся места переходят наружные коллективизированные электроны (рис. 4, а) из какой-либо полосы энергий. Ширина (BC) этих полос может достигать величины порядка 10 эв , поэтому мы будем иметь непрерывный спектр испускания, который (с точностью до естественной ширины уровня начального состояния, когда имеется вакансия на внутреннем уровне ^{***}) будет отражать в какой-то степени характеристики заполнен-

*) См. также § 9 гл. III в монографии ¹, § 104 в монографии ², § 3.9, 3.91, 3.92 в монографии ³ и стр. 103—111 в ⁷.

**) Оптические спектры твердых тел (в видимой и близкой ультрафиолетовой области) также обладают специфическими особенностями. Однако, как это, например, отмечает автор обзора ³⁵ (см. стр. 258), ... «оптические спектры испускания и поглощения в твердом теле соответствуют переходам между двумя группами уровней, каждая из которых принадлежит распределению $N(E)$ и энергия которых точно не определена. Хотя и в этом случае действуют правила отбора (для квазимульса k), однако это не может устранить того, что между испущенной и поглощенной длиной волны света и определенной парой уровней в электронном энергетическом спектре решетки нет однозначного соответствия. Отсюда и следует, что с помощью оптических спектров испускания и поглощения невозможно разрешить структуру уровней в полосах электронного энергетического спектра твердого тела». Кроме того, оптические спектры твердого тела весьма чувствительны к малейшим вариациям структуры поверхности.

**) Очевидно, что обратную величину ширины рентгеновского уровня $(\Delta E)^{-1}$ можно определить как теоретический предел разрешающей способности всего метода определения структуры уровней в полосах, т. е. в определении функции $N(E)$. Следует напомнить, что рентгеновские уровни (когда имеется «дырка» на внутреннем уровне атома) расширяются не только из-за внутрикристаллических взаимодействий, но также благодаря радиационному затуханию и вероятностям безрадиационных переходов (Оже-эффект). Этот фактор ограничивает область длин волн рентгеновских спектров не свыше порядка 1 эв (подробнее см. гл. 3 в ³³ или конец § 1 в обзоре ³⁵).

ной части спектра коллективизированных электронов, принимающих участие в переходах. Длины волн этих спектров обычно оказываются порядка $100 \text{ \AA}$ и больше, т. е. в области мягких рентгеновских лучей. Рентгеновские спектры поглощения, отражающие специфику электронных спектров кристалла, возникают при возбуждении какого-либо из внутренних электронов в свободные уровни энергетических полос коллективизированных состояний (рис. 4, б). Таким образом, мы можем ожидать, что связанные с данным внутренним дискретным K -, L -, M -,... уровнем рентгеновские спектры испускания будут иметь вид

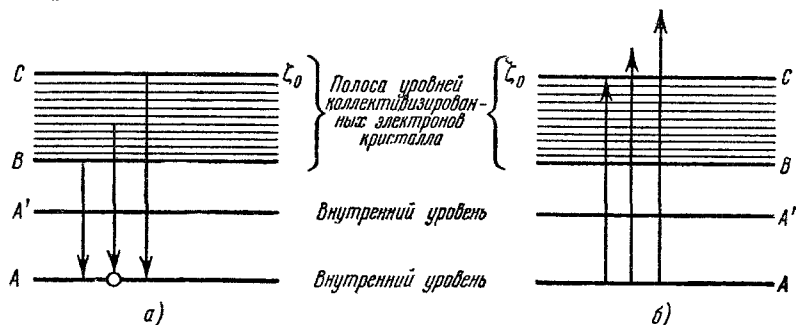


Рис. 4. Схема уровней рентгеновских спектров (а) испускания и (б) поглощения.

ζ_0 — уровень Ферми при 0° K .

непрерывной полосы, ширина которой находится в прямой связи с шириной (BC на рис. 4) заполненной части энергетической полосы электронного спектра. При температурах, низких по сравнению с $\Theta_{\text{выр}}$, полоса испускания должна иметь резко выраженный край со стороны коротких волн, что соответствует переходам (CA на рис. 4, а) электронов с ферми-уровня ζ_0 . Спектр поглощения также имеет сплошной характер, однако у него резкий край расположен со стороны длинных волн (что соответствует переходу AC на рис. 4, б), совпадающих с коротковолновым краем полосы испускания; со стороны же коротких волн спектр поглощения не ограничен.

На рис. 5 приведены результаты для K -спектров испускания и поглощения алюминия ^{36}Al , которые полностью подтверждают описанную выше картину. На рис. 5 по оси ординат для спектра испускания отложена интенсивность как функция энергии E в эв: $I(E)$, а для спектра поглощения коэффициент поглощения $\mu(E)$ *). Эти «оптические» характеристики спектров находятся в прямой связи с характеристиками электронного спектра. Действительно, из квантовой теории излучения ³³⁻³⁵ известно, что $I(E)$ и $\mu(E)$ определяются произведением двух факторов: плотности электронных состояний $N(E)$ в полосе и вероятности соответствующего перехода $P(E)$ из начального в конечное состояние:

$$I(E) \sim \omega^3 P(E) N(E), \quad E \leq \zeta_0, \quad (2,8)$$

$$\mu(E) \sim P(E) N(E), \quad E \geq \zeta_0. \quad (2,9)$$

Вероятность $P(E)$ в свою очередь определяется квадратом матричного элемента, соответствующего дипольному, квадрупольному и т. д. излучению, который имеет вид

$$\int \psi_0^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2,10)$$

*) Отсчет энергии на рис. 5 ведется от уровня Ферми ζ_0 (точка ζ_0); $I(E)$ и $\mu(E)$ отложены в условных единицах.

где $\psi_0(\mathbf{r})$ — электронная волновая функция атомного состояния (s , p , d , ...), $\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ — волновая функция коллективизированного состояния (занятого для испускания и свободного при поглощении), $\mathbf{k}$ — вектор квазиимпульса.

Естественно ожидать, что в случае переходных металлов их особая электронная структура приведет и к специфическим особенностям в их спектрах испускания и поглощения мягких рентгеновских лучей. Однако ввиду того, что интенсивность в спектре испускания или коэффициент поглощения пропорциональны произведению вероятности перехода на

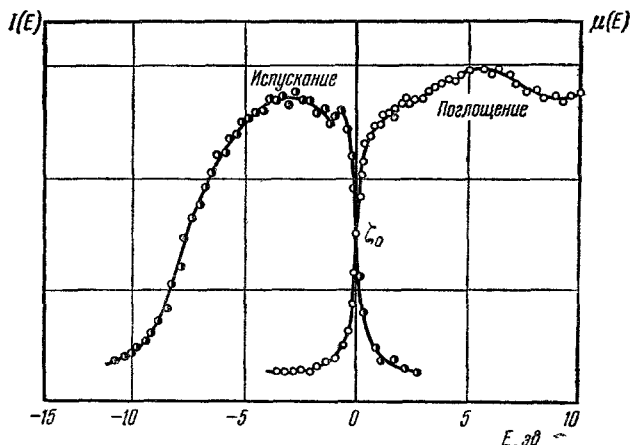


Рис. 5. Полоса испускания и основной край поглощения рентгеновских К-спектров для алюминия 36a . ζ_0 — уровень Ферми.

плотность состояний (см. формулы (2,8) и (2,9)), мы не можем сказать ничего определенного о последней, пока не будут сделаны какие-нибудь предположения или оценки вероятности переходов. Из (2,10) видно, что вероятность перехода существенно зависит от волновой функции электрона в решетке, которая нам точно не известна, тем более в случае переходных металлов. Следует отметить, что из формулы (2,10) вытекает также приближенная справедливость обычных правил отбора для дипольного и квадрупольного излучения⁹⁻¹¹, если вспомнить, что волновая функция $\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ в решетке аппроксимируется линейной комбинацией атомных функций s -, p - или d -состояний. В тех случаях, когда мы имеем дело с близко расположенными атомными уровнями и соответственно в кристалле с «перекрывающимися» энергетическими полосами, то в разложении $\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ по атомным функциям необходимо учитывать одновременно функции всех «перекрывающихся» состояний. Однако в образовании спектра будет участвовать не вся плотность состояний $N(E)$, а лишь часть ее в соответствии с правилами отбора. Поэтому, например, в дипольных рентгеновских К-спектрах мы не можем надеяться в случае металлов группы железа достаточно ясно выявить участие одной $3d$ -полосы (поскольку соответствующий дипольный атомный переход $s \rightarrow d$ запрещен правилами отбора). Более простую картину спектра можно ожидать в случае L -спектров (атомный переход типа $p \rightarrow d$). На рис. 6 приведен пример сравнения абсорбционных L -спектров мягких рентгеновских лучей для переходного металла никеля и меди 36b , из которого видно, что в никеле вблизи края поглощения μ резко увеличивается.

Спектры испускания могут также дать информацию и о полной ширине энергетической полосы, участвующей в испускании. К сожа-

нию, пока имеется большой разбой в результатах, полученных в исследованиях различных авторов*). Требуется еще очень большая и систематическая экспериментальная работа для получения надежных результатов по всей совокупности переходных металлов как $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -групп, так и особенно для группы редких земель, которые еще практически совершенно не исследованы (см. также ниже § 4, замечание вверху на стр. 420).

г) Определение электронной плотности в переходных металлах методами структурной рентгено- и нейтронографии. В перечисленных выше свойствах переходных металлов проявляются особенности магнитных характеристик и электронного энергетического спектра в кристаллах этих веществ. Не менее важную роль для выяснения природы свойств переходных металлов могут представить детальные сведения о пространственном распределении электронов внутри кристалла. Теоретически это распределение можно получить, если известна точная волновая функция системы электронов, поскольку квадрат ее модуля и дает нам пространственную плотность распределения электронов. Из общей теории движения электрона в самосогласованном периодическом поле кристаллической решетки¹⁻⁴ известно, что волновая функция должна иметь вид модулированной в «такт» решетки плоской волны (см. также (2, 10)):

$$\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{k}; \mathbf{r}), \quad (2,11)$$

где модулирующий множитель $u(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ обладает периодичностью решетки и вид его определяется потенциалом последней. Из (2,11) видно, что плотность электронов в кристалле $q(\mathbf{r})$ **) определяется модулирующим фактором $u(\mathbf{k}; \mathbf{r})$:

$$q(\mathbf{r}) = |u(\mathbf{k}; \mathbf{r})|^2. \quad (2,12)$$

К сожалению, пока еще мы не знаем не только многоэлектронной функции системы электронов в кристаллах, но даже не знаем сколько-нибудь точно одноэлектронную функцию (2, 11), что не позволяет произвести точный расчет плотности (2,12). За последнее время этому вопросу уделяется большое внимание, и в литературе появилась серия работ, в которых делаются попытки, используя метод Хартри—Фока, рассчитать возможно точно электронную плотность в кристаллах переходных металлов³⁷***).

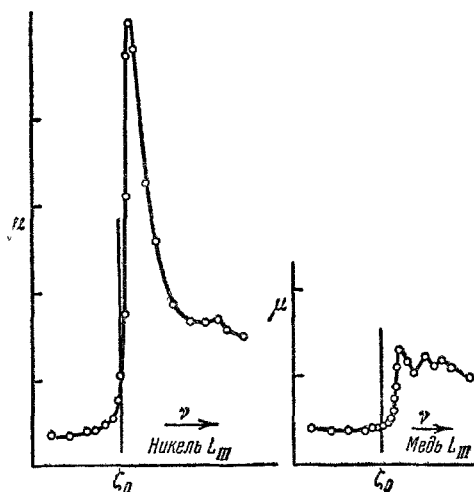


Рис. 6. Абсорбционные рентгеновские L -спектры для никеля и меди.

Поглощение μ дано в условных единицах, энергия (частота) — в эв. ϵ_0 для Ni соответствует ~ 3 эв, а для Cu — 6,2 эв.

*) См., например, замечание на стр. 185 в работе⁶.

**) Строго говоря, плотность электронов в пространстве должна определяться с помощью точной многоэлектронной функции $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$; при этом функция плотности (2,12) определяется как интеграл от $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$, взятый по координатам всех $(N-1)$ электронов: $q(\mathbf{r}) = \int \dots \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N-1}$.

*** В работе³⁷ имеется библиография всех предшествовавших исследований.

Однако наиболее надежные сведения пока можно получить из опытных данных по измерению атомных форм-факторов при определении сечений рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в кристаллах. Атомный форм-фактор рассеяния $F(\mathbf{q})$, как известно^{9,11}, находится в прямой связи с плотностью электронного облака атома $\varrho(\mathbf{r})$ *):

$$F(\mathbf{q}) = \int \varrho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2,13)$$

где $\mathbf{q}$ — изменение вектора импульса рассеиваемой атомом частицы (фотона или нейтрона), возникающее при столкновении. Поскольку, как это видно из (2,13), форм-фактор и плотность являются друг по отношению к другу фурье-компонентами, в предельном случае однородной плотности (свободные электроны: $\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ и $\varrho = \text{const}$) $F(\mathbf{q}) = \delta(\mathbf{q})$, т. е. рассеяния нет; в противоположном предельном случае максимально неоднородного распределения электронов ($\varrho(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$) форм-фактор не зависит от угла рассеяния $F(\mathbf{q}) = \text{const}$. Очевидно, что в наиболее интересных промежуточных случаях $F(\mathbf{q})$ является какой-то функцией $\mathbf{q}$, определяя которую на опыте, можно с помощью (2,13) найти и $\varrho(\mathbf{r})$.

Отсюда ясно видно, какое важное значение имеет измерение форм-факторов при рассеянии рентгеновских лучей и нейтронов в кристаллах и, в частности, в кристаллах переходных металлов, их сплавов и соединений. Вейсс и де-Марко³⁸ сделали первую попытку точного экспериментального определения форм-фактора в кристаллах чистых металлов группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, и Cu). Эти авторы поставили перед собой задачу разделить экспериментально электронную плотность в кристалле на три части: 1) плотность заполненной оболочки типа атома аргона, содержащую во всех исследуемых металлах 18 электронов, 2) плотность электронов, радиальное распределение которых у узлов решетки напоминает атомные 3d-электроны, и 3) коллективизированные электроны (4s, p) с плотностью, близкой к однородной. Экспериментальная техника опыта заключается в измерении абсолютных форм-факторов и вычитании из них вклада от замкнутой оболочки с конфигурацией аргона, который рассчитывается по обычному методу самосогласованного поля для изолированного атома. При этом также предполагается, что радиальное распределение 4s- и 4p-электронов в кристалле таково, что их форм-факторы исчезающе малы при всех углах Брега—Вульфа для кристаллов столь высокой симметрии, которыми являются металлы группы железа. Таким образом, после вычитания вклада «замкнутой аргоновой оболочки» остается лишь вклад от локализованных 3d-электронов. Используя далее связь (2,13), можно определить радиальную плотность этих электронов. В результате обработки своих измерений Вейсс и де-Марко получили для чисел локализованных 3d-электронов, приходящихся на один узел в исследованных кристаллах, следующие значения:

$$\text{Cr} - 0,2, \quad \text{Fe} - 2,3, \quad \text{Co} - 8,4, \quad \text{Ni} - 9,7, \quad \text{Cu} - 9,8,$$

с точностью в каждом случае порядка $\pm 0,3$ электрона. Результаты экспериментов Вейсса и де-Марко для случая железа (2,3 3d-электрона, локализованных у узла решетки) были подвергнуты серьезной критике рядом авторов как с экспериментальной³⁹, так и с теоретической⁴⁰ стороны**). В частности, Баттерман, Чипман и де-Марко^{39в} провели весьма обстоя-

*) Для рентгеновских лучей под $\varrho(\mathbf{r})$ следует понимать плотность электронного заряда, а для нейтронов — плотность нескомпенсированных магнитных моментов.

**) Следует отметить, что как само проведение опытов по определению рентгеновских форм-факторов в кристаллах, так и их интерпретация связаны с очень большими экспериментальными и теоретическими трудностями.

тельное измерение рентгеновских форм-факторов для железа, меди и алюминия и нашли, что для железа, в отличие от результата работы Вейсса и де-Марко³⁸, число локализованных $3d$ -электронов у узла решетки равно на 2,3, а более близко к значению для свободного атома. В связи с этим нет оснований считать полученные результаты по всем изученным металлам окончательными. Здесь требуется еще очень большая и кропотливая работа. Однако сама постановка таких исследований представляет собой несомненный актуальный интерес для всей проблемы переходных металлов, а первая работа Вейсса и де-Марко³⁸, несмотря на имеющуюся в ней ошибку для случая железа, послужила началом целого нового направления экспериментальных и теоретических исследований по изучению рентгеновских и нейтронных форм-факторов, а также по уточнению теоретических методов расчета электронной плотности в кристаллах (метод Хартри — Фока и другие).

Не менее важную информацию об электронной плотности в кристалле дает изучение атомных форм-факторов при использовании поляризованных пучков медленных нейтронов для дифракционных исследований веществ с атомным магнитным порядком. В соответствии с общей формулой (2,13) форм-фактор нейтронного рассеяния, нормированный на число электронов в ячейке Вигнера — Зейтца¹⁻⁴, связан с плотностью нескомпенсированных электронных спинов формулой⁴¹

$$F_{\text{нейтр}}(\mathbf{q}) = \int_{\tau} \{A |\psi_{\uparrow}|^2 - B |\psi_{\downarrow}|^2\} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2,14)$$

где $|\psi_{\uparrow}|^2$ и $|\psi_{\downarrow}|^2$ — плотности заряда, нормированные на единицу объема и на один электрон соответственно для «правой» и «левой» проекций спина, A и B — соответственно числа электронов с «правой» и «левой» проекцией спина, и интегрирование ведется по объему ячейки Вигнера — Зейтца. Форм-фактор рентгеновских лучей, очевидно, имеет вид

$$F_{\text{рентг}}(\mathbf{q}) = \int_{\tau} \{A |\psi_{\uparrow}|^2 + B |\psi_{\downarrow}|^2\} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2,15)$$

При $\mathbf{q} = 0$ $F_{\text{нейтр}}(0) = A - B$, т. е. среднему атомному магнитному моменту в единицах μ_B , а $F_{\text{рентг}}(0) = A + B = Z$, т. е. атомному номеру элемента. При этом вклад 18 электронов аргонной оболочки предполагается таким же, как и в свободном атоме. Для $F_{\text{нейтр}}$ оболочка Ag дает незначительный вклад, поскольку для нее выполняется во всех точках ячейки приближенное равенство $A |\psi_{\uparrow}|^2 \cong B |\psi_{\downarrow}|^2$ *). Для рентгеновского форм-фактора (2,15) этот вклад можно вычесть, предварительно рассчитав его для свободного атома по методу самосогласованного поля. Таким образом, формулы (2,14) и (2,15) дают нам форм-факторы, обусловленные рассеянием нейтронов и рентгеновских фотонов на $3d$ - и $4s$, $4p$ -электронах. Вейсс и Фриман⁴¹, используя новые методы расчета форм-факторов³⁷, а также данные рентгеновских³⁸ и нейтронографических⁴² исследований, вычислили плотность электронов для кристаллов железа и никеля **).

*) Внутриаомное обменное взаимодействие при наличии слоя с нескомпенсированным спином (например, $3d$ или $4f$) влияет на радиальное распределение других слоев, даже если спин их скомпенсирован. Этот эффект, как показали расчеты работы⁴¹, наиболее значителен для $3s$, $3p$ - и $4s$ -электронов, и он увеличивает когерентное магнитное рассеяние нейтронов. Хотя абсолютная величина форм-фактора от этого эффекта и мала, но пренебрежима и может достигать в единицах электронов величин $\sim 0,1$.

**) При этом учитывается отклонение от сферической симметрии в распределении электронной плотности вблизи узлов кристаллической решетки, что приводит к появлению «паростов» на кривой $F(\mathbf{q})$. Далее также учитывается влияние кристаллического поля (определенной симметрии) на $3d$ -состояния (распределение $3d$ -уровней, частичное снятие вырождения).

На рис. 7 приведены кривые для плотности электронов в кристалле железа с нескомпенсированным спином (кривая $3d$), а также для радиальной плотности с скомпенсированным спином ($4s-4p$). Там же нанесена пунктирная кривая для однородной плотности, для которой форм-фактор равен нулю при всех углах Вульфа—Брегга. Таким образом, по данным работы ⁴¹ магнитный момент в кристалле железа создается зарядом с плотностью $2,2 |\psi_{\uparrow}(3d)|^2$, локализованным у узлов решетки, а все остальные $3d$ -электроны (3,8 на узел) образуют вместе с двумя $4s$ -электронами близкую к однородному распределению систему коллективизированных электронов с плотностью $2,9 [|\psi_{\uparrow}(4s, 4p)|^2 + |\psi_{\downarrow}(4s, 4p)|^2]$.

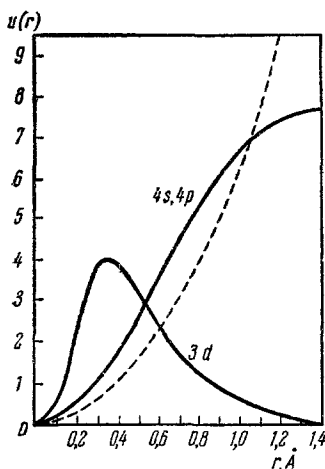


Рис. 7. Кривые радиального распределения электронной плотности с нескомпенсированным спином в кристалле железа (кривая $3d$), а также для электронов с скомпенсированным спином (кривая $4s, 4p$). Пунктирная кривая соответствует радиальному распределению плотности при однородном распределении заряда в кристалле ⁴¹.

В случае кристалла никеля картина оказывается иной. Здесь спиновая плотность получается от 5,0 $3d$ -электронов с одной проекцией спина (правой) и от 4,4 $3d$ -электронов с другой проекцией (левой). На рис. 8 приведена кривая для распределения локализованного заряда у узла кристалла никеля. Опыт, кроме того, позволил установить, что в никеле 5,0 $3d$ -электронов имеют радиальную плотность, несколько более сжатую к центру узла, чем 4,4 $3d$ -электронов с противоположной проекцией спина. На рис. 9 приведена кривая разности этих плотностей.

Следует, однако, отметить, что приведенная выше теоретическая интерпретация опытов по нейтронной дифракции ограничена приближенностью используемого метода самосогласованного поля. Ватсон и Фриман ⁴³ указали, что благодаря эффектам спиновой поляризации возникает измеримое различие в нейтронном и рентгеновском форм-факторах, что затрудняет получение прямой и детальной информации о распределении $3d$ -электронов с помощью измеряемых нейтронных (магнитных) форм-факторов. Кроме того, эти авторы обратили внимание еще на одну трудность, возникающую при интерпретации результатов по измерению форм-факторов в опытах типа Вейсса и де-Марко ³⁸, которая была вскрыта ими при уточнении расчетов по методу Хартри — Фока и которая заключается в том, что теоретическая интерпретация форм-фактора существенно зависит от степени «ионизации» атома в кристалле, которая непосредственно не может быть определена из этих опытов. В связи с этими работами представляет интерес расчет Вуда ⁴⁴, который показал, что одноэлектронные функции d -полосы в объемноцентрированной кубической решетке железа уменьшают степень своей делокализации при переходе от «дна» полосы к ее «верху». При этом автор считает, что его расчеты находятся в противоречии с данными работы Вейсса и де-Марко ³⁸.

В заключение можно еще раз подчеркнуть, что вопрос о пространственном распределении $3d$ -электронов в кристаллах металлов группы железа пока еще не нашел своего сколько-нибудь полного разрешения.

д) Силы связи в переходных металлах. Из квантовой теории металлов ¹⁻⁴ известно, что металлическая связь определяется суммой кинетической и потенциальной энергий электронов и ионов кристалла. При этом вся специфика именно металлической связи заклю-

чается в наличии электронов проводимости с большой энергией Ферми и волновыми функциями, близкими к плоским волнам. Расчет обычно производится, например для щелочных металлов, в предположении, что имеются достаточно «жесткие» положительно заряженные ионы, которые погружены в электронную жидкость. Взаимодействие между электронной жидкостью и ионами определяет равновесные расстояния между ионами (постоянные кристаллических решеток), энергию связи как функцию этих расстояний и всю совокупность упругих постоянных. Опыт показыва-

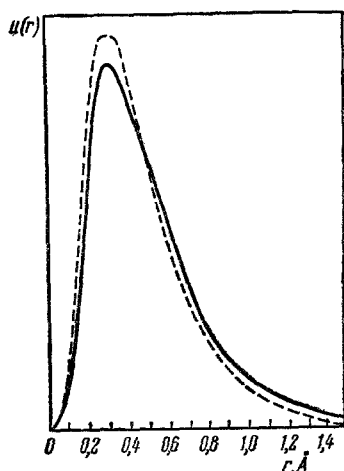


Рис. 8. Радиальное распределение полного заряда у узла решетки никеля (сплошная кривая) и радиальное распределение спиновой плотности, нормированное к полной (пунктирная кривая) ⁴¹.

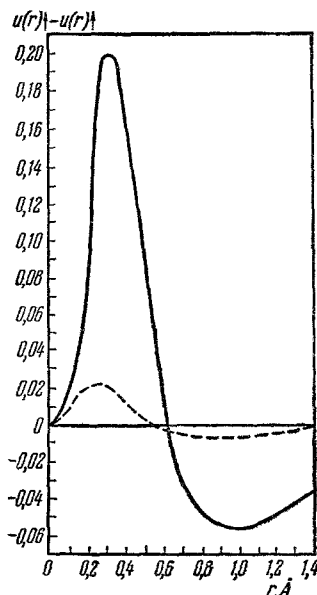


Рис. 9. Разность плотности заряда (на один электрон) для двух спиновых проекций для свободного атома железа (сплошная кривая) и для кристалла никеля (пунктирная кривая).

ет, что в случае переходных металлов их силы связи также позволяют выделить эти вещества в особую группу ⁸. Если за меру сил связи выбрать теплоту сублимации, т. е. энергию, необходимую для полной диссоциации одной грамм-молекулы твердого металла на изолированные атомы, то для переходных металлов получаются величины, в четыре-пять раз большие, чем для одновалентных щелочных металлов. Кроме того, сравнение металлов, занимающих крайние правые места в переходных периодах (никель, палладий и платина), с соседними с ними благородными металлами (медь, серебро и золото) показывает, что переходные металлы обладают большими энергиями сублимации. Эти особенности переходных металлов опять-таки связаны с активным участием в металлической связи не только электронов проводимости, но также электронов *d*- и *f*-незаполненных слоев. Однако более подробно этот вопрос мы не будем рассматривать здесь, поскольку он выходит за рамки содержания настоящего обзора *).

*) Читатель может более детально ознакомиться с этим вопросом в монографиях ¹⁻⁴ и обзоре Юм-Розери и Кольса ⁸. Следует также указать на работу Стерна ⁴⁵, в которой проведен теоретический расчет энергии связи металлического железа с объемноцентрированной кубической решеткой, правда, в предположении о синглетном состоянии незаполненного *3d*-слоя.

е) Кинетические свойства — электропроводность. До сих пор мы рассматривали статистически равновесные свойства переходных металлов. При рассмотрении кинетических эффектов, связанных с переносом электронов в кристалле, переходные металлы также обладают рядом специфических свойств. В качестве примера рассмотрим наиболее типичное кинетическое явление — электропроводность. В табл. IX приведены значения измеренного удельного электросопротивления металлов ρ (в единицах 10^{-6} ом·см) при комнатной температуре.

Таблица IX
Удельное электросопротивление ρ переходных металлов при комнатной температуре (300° К) в единицах 10^{-6} ом·см в сравнении с электросопротивлением одновалентных металлов (нормальных) — меди, серебра и золота

Элемент	ρ	Литература	Элемент	ρ	Литература
Sc	—		W	4,9	2
Ti	47,5	2	Re	18,9	2
V	58,8	2	Os	8,9	2
Cr	2,6	2	Ir	5,0	2
Mn	150,0	49	Pt	9,81	2
Fe	8,7	2	Au	2,04	2
Co	6,2	2	La	82	47б
Ni	12,0	2	Ce	93	49, 20а
Cu	1,56	2	Pr	70	47б
Y	—		Nd	70	47б
Zr	44,0	2	Pm	100	47б
Nb	24,0	2	Sm	—	
Mo	5,03	2	Eu	90	47г
Te	7,64	2	Gd	130	47а
Ru	—		Tb	115	47а
Rh	4,58	2	Dy	95	47а
Pd	10,2	2	Ho	80	47а
Ag	1,49	2	Er	90	47а
Lu	55,0	20	Tu	70	47а
Hf	32,1	2	Yb	30	47г
Ta	14,0	2	Lu	55	20

Уже из этого, по существу случайного сравнения (поскольку «комнатная» температура для различных металлов не является «одинаковой»), можно сделать определенные выводы о специфических свойствах переходных металлов. Прежде всего бросаются в глаза очень высокие значения ρ у металлов из группы редких земель, которые превышают на 1—2 порядка значения ρ для одновалентных благородных металлов Cu, Ag и Au. Наблюдается также существенное уменьшение ρ при заполнении d -слоя, например, при переходе от Ni к Cu ($12,0 \cdot 10^{-6} \rightarrow 1,56 \cdot 10^{-6}$), от Pd к Ag ($10,2 \cdot 10^{-6} \rightarrow 1,49 \cdot 10^{-6}$) и от Pt к Au ($9,81 \cdot 10^{-6} \rightarrow 2,04 \cdot 10^{-6}$). Однако более яркой особенностью переходных металлов являются аномалии в температурной зависимости удельного сопротивления, особенно в случае ферро- и антиферромагнитных переходных металлов. На рис. 10, а—г приведены для примера кривые температурной зависимости удельного электросопротивления для некоторых металлов группы редких земель и группы железа^{20, 46–50}; там же (рис. 10, в) для сравнения нанесена кривая для неферромагнитного палладия, искусственно совмещенная с кривой для никеля в области $T > \Theta_f$. Из этого сравнения видно, что

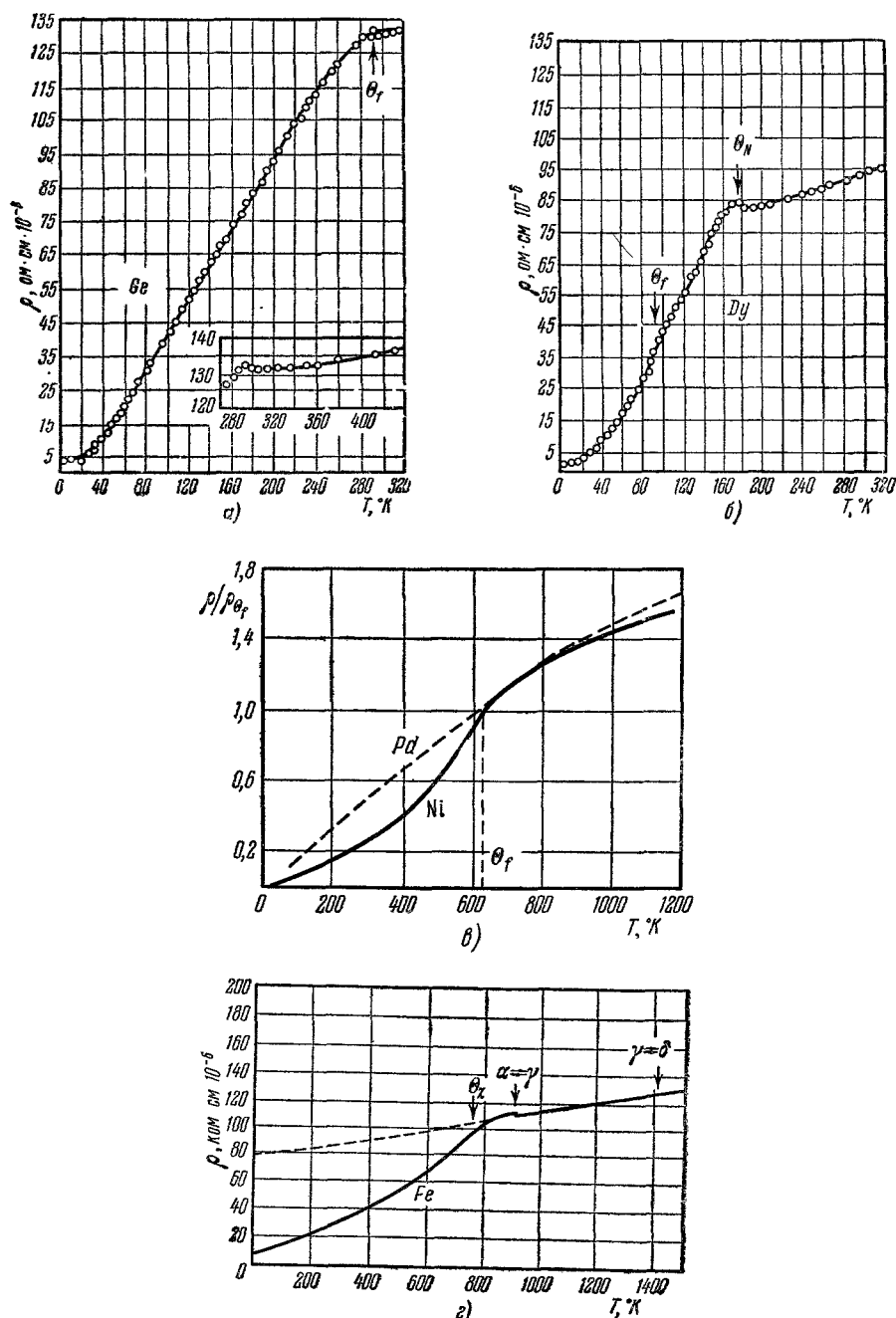


Рис. 10. а — Температурная зависимость удельного электросопротивления гадолиния^{47а}; б — температурная зависимость удельного электросопротивления диспрозия^{47а}; в — температурная зависимость удельного электросопротивления никеля; по оси ординат отложено относительное сопротивление; кроме никеля приведены для сравнения данные для неферромагнитного палладия⁴⁸; г — температурная зависимость удельного электросопротивления железа; у кривой указаны точки фазовых превращений $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ и $\gamma \rightleftharpoons \delta$, а также точка Кюри θ_f ⁴⁹.

при температурах ниже точки Кюри у ферромагнетиков при охлаждении происходит более резкий спад электросопротивления, чем у неферромагнитных металлов. В точке Кюри имеет место более или менее ярко выраженный излом кривой (максимум производной $d\rho/dT$). Наблюдаются также аномалии в температурном ходе удельного электросопротивления и в области низких температур^{51,52}. В отличие от щелочных и благородных металлов, температурный ход $\rho(T)$ для переходных металлов следует не «закону T^5 », а другой зависимости: $aT + bT^2$. Аномалии температурного хода электросопротивления обнаружены у антиферромагнитных металлов⁵³, а также в антиферро- и ферромагнитных полупроводниках⁵⁴ (в ферритах).

В задачу теории, таким образом, входит объяснение двух эффектов: 1) почему ρ у переходных металлов в общем случае больше, чем у нормальных, и 2) чем объясняются температурные аномалии. На первый вопрос можно дать весьма общий ответ, воспользовавшись элементарной формулой Друде—Зинера для удельной электропроводности σ ¹⁻⁴, предположив, что в переходном металле (например, из группы Fe, Pd или Pt) имеются два типа носителей, а именно s - и d -электроны; тогда $\sigma = \frac{n_d e^2 \tau_d}{m_d^*} + \frac{n_s e^2 \tau_s}{m_s^*}$, где n_d и n_s — плотности, τ_d и τ_s — времена релаксации и m_d^* и m_s^* — эффективные массы соответственно для d - и s -электронов. На первый взгляд могло бы показаться, что σ в переходном металле должна быть больше (много носителей $n_d > n_s$). Но это не так, поскольку для d -электронов из-за узости d -полосы мы имеем очень большую эффективную массу ($m_d^* \gg m_s^*$, например, в Fe $m_d^* \sim 30 m_s^*$), а также очень сильно падает время свободного пробега τ_d и τ_s , так как в переходном металле гораздо больше возможностей для рассеяния электронов, участвующих в токе.

Более подробное обсуждение наблюдаемых аномалий электропроводности переходных металлов будет проведено ниже (§ 5 и § 16).

§ 3. Общие качественные представления об электронной структуре кристаллов, построенных с участием атомов переходных элементов

В § 2 мы выяснили ряд особенностей наблюдаемых на опыте физических свойств переходных металлов. Подведем краткие итоги этого рассмотрения.

Наибольшая специфика переходных металлов проявляется в особенностях их магнитных свойств и прежде всего в осуществлении ферро- или антиферромагнитного магнитно-упорядоченного состояния. Из анализа некоторых характерных свойств этих состояний можно установить существенное различие между переходными металлами, оболочки атомов которых имеют недостроенные d - или f -слои. Ниже для краткости мы будем называть эти металлы d - или f -металлами. А именно в f -металлах практически всегда реализуется парамагнетизм, присущий свободным атомам, например, редкоземельных элементов. При высоких температурах мы имеем дело с обычным парамагнетизмом Кюри-Вейссовского типа. В области же низких температур в этих металлах почти всегда наблюдается ферро- или антиферромагнетизм, а иногда и то и другое (в различных, но примыкающих друг к другу температурных интервалах, см. п. а) § 2). Средний атомный магнитный момент в этих металлах практически не отличается от момента свободного атома соответствующего

щего элемента. Это указывает, что, по крайней мере в смысле своих магнитных характеристик, недостроенный $4f$ -слой сохраняет свою атомную индивидуальность и в кристалле редкоземельных металлов. Хорошая экранировка $4f$ -слоев исключает их прямое взаимодействие в кристалле. Поэтому возможна лишь их косвенная связь через электроны проводимости ($5d$ и $6s$), волновые функции которых более или менее равномерно «размазаны» по кристаллу, или через замкнутый электронный слой $5s^2$, $5p^6$.

Более сложная ситуация имеет место в d -металлах. Уже из факта дробности атомных магнитных моментов и существенного отличия их величины от моментов изолированных атомов соответствующих элементов в случае ферро- и антиферромагнитных d -металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Mn), а также полной потери магнитной активности, характерной для свободных ионов, в большинстве кристаллов этих металлов (Sc, Ti, V, все металлы групп палладия и платины) следует, что квантовые состояния бывших d -слоев электронной оболочки атомов этих элементов претерпевают в кристалле весьма существенное изменение. Другим указанием на это обстоятельство являются аномально большие значения электронной теплоемкости у d -металлов, откуда следует, что в них вблизи поверхности Ферми имеются несравненно большие значения электронной плотности, чем в нормальных металлах (см. п. б) § 2). На это указывает также картина рентгеновских спектров испускания и поглощения (см. п. в) § 2). Поэтому естественно предположить, что d -электроны в кристалле, волновые функции которых испытывают заметное перекрытие, не имея достаточно сильной экранировки, уже не ведут себя как d -электроны изолированных атомов, а образуют единый коллектив электронов кристалла, заполняя состояния в непрерывной энергетической полосе, подобно валентным электронам обычных металлов, только эта « d -полоса» значительно уже полосы валентных s -электронов, а плотность уровней в ней гораздо больше, поскольку число d -состояний в пять раз больше, чем s -состояний. Вместе с тем, как мы видели выше (п. г. § 2), по объему кристалла d -электроны, по-видимому, распределены неравномерно, а скорее почти так же, как и в изолированных атомах. Поэтому здесь наблюдается ситуация, которую можно условно описать как своего рода «суперпозицию» кристаллической энергетической коллективизации и известного сохранения пространственной локализации у отдельных узлов решетки, характерной для изолированных атомов. Эта «суперпозиция» наглядно может быть усмотрена из общей формы волновой функции электрона в периодическом поле решетки (2,11), имеющей вид плоской волны, модулированной в ритм решетки. Фактор плоской волны $e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})}$ характеризует коллективность системы, а модулирующий множитель $u(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ — степень локализации у отдельных узлов решетки. В случае d -металлов фактор $u_d(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ для d -электронов, по-видимому, заметно отличается от атомных d -функций, а в f -металлах, наоборот, функция $u_f(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ практически не отличается от f -функции изолированных атомов (в смысле степени пространственной локализации).

Таким образом, мы и приходим к выводу о существовании двух типов переходных металлов d и f , с которыми необходимо считаться при попытке построения количественной атомной теории переходных металлов. Кроме того, для d -металлов возникает еще один вопрос: почему одни из них обладают магнитным упорядочением, а другие не обладают им, т. е. следует решить вопрос о генезисе обменного взаимодействия, которое обуславливает существование магнитного упорядочивания в кристаллах. По-видимому, для d - и f -металлов генезис этого взаимодействия несколько различен.

Действительно, как уже только что отмечалось, в случае f -металлов $4f$ -слои соседних узлов решетки практически совершенно не перекрываются, поэтому вряд ли можно считать, что между ними имеет место прямое обменное f — f -взаимодействие. С другой стороны, сам факт существования ферро- и антиферромагнетизма практически во всех $4f$ -металлах с несомненностью указывает на то, что какой-то механизм обменной связи в них реализуется*). Как уже отмечалось, здесь можно предполагать два косвенных механизма такой обменной связи — либо через электроны проводимости (Зинер⁵⁵), либо через электроны магнитно-нейтрального $5s^25p^6$ -слоя⁵⁶. Следовательно, в случае f -металлов система электронов (сверх внутренних заполненных слоев, «приписанных» к ионной решетке) может быть разделена на три подсистемы: 1) электроны проводимости $5d$ и $6s$, 2) замкнутый магнитно-нейтральный слой из $5s^25p^6$ -электронов и 3) магнитно-активная система квазиизолированных $4f$ -электронов. Такое разделение, конечно, надо понимать весьма условно, поскольку между этими системами существует весьма заметное взаимодействие. Во-первых, это уже упомянутое косвенное взаимодействие, в котором могут активно участвовать все три подсистемы. Во-вторых, $4f$ -электроны, получив самопроизвольную намагниченность от взаимодействия с электронами проводимости и $5s^25p^6$ -замкнутым слоем, могут оказывать обратное «подмагничивающее» влияние в первую очередь на электроны проводимости. Кроме того, каждый из $4f$ -слоев, так же как и d -слои, находится под действием окружающего его «кристаллического электрического поля», обладающего свойствами симметрии данного кристалла (кубического, гексагонального и т. п.). Естественно предполагать, что анизотропия электростатического поля в кристалле вокруг отдельного иона снимает вырождение по энергии для f - или d -уровней изолированного атома, т. е. мы имеем дело со штарковским расщеплением f - и d -уровней**). Очень сильно в ионах редких земель спин-орбитальное взаимодействие, которое расщепляет термы с различными квантовыми числами J на величины порядка 1000 см^{-1} , поэтому даже в кристалле J остается «хорошим» квантовым числом. Следовательно, для выяснения магнитных и других свойств f -металлов, их сплавов и соединений чрезвычайно важно знать «энергетический» спектр ионов и те внутренние кристаллические поля, которые формируют этот спектр. Одним из способов исследования этого спектра является изучение парамагнитного резонанса, гиромангнитные опыты, а также определение атомных магнитных моментов при 0° К ⁵⁸.

Из всего вышесказанного относительно f -металлов можно считать, что в первом приближении для количественной квантовой трактовки их электронных свойств целесообразно использовать следующую «модель». Кристалл редкоземельного металла разделяется на ионную решетку, в узлах которой расположены ионы со «свободным» $4f$ -слоем, подверженным воздействию кристаллического поля заданной симметрии, а также спин-орбитальному и обменному взаимодействию (гундовского типа, а также косвенному через $5d6s$ - и $5s^25p^6$ -электроны). Электроны $4f$ -слоев можно трактовать с достаточным основанием как строго локализованные у узлов решетки (кристаллическим расщеплением уровней, характерным

*) Поскольку, например, в Gd точка Кюри $\Theta_f \sim 300^\circ\text{ К}$, энергия этого взаимодействия на атом равна $k\Theta_f \sim 10^{-14}\text{ эрг}$, т. е., безусловно, имеет электростатическую, а не магнитную природу.

**) Благодаря хорошей экранировке $4f$ -слоя в кристалле это расщепление для f -металлов на порядок меньше, чем для d -металлов, и составляет⁵⁷ сотни см^{-1} , кроме того, это расщепление убывает с ростом числа x электронов в $4f$ -слое (от 600 см^{-1} для Ce^{++} с $x=1$ до 100 см^{-1} в Yb^{+++} с $x=13$).

для валентных и d -электронов, можно пренебречь благодаря практическому отсутствию «перекрывания» $4f$ -функций и «хорошей» их экранировке), так же как $5s$ - и $5p$ -электроны. $5d$ - и $6s$ -электроны полностью коллективизируются и образуют фермиевский газ или жидкость, омывающую заэкранированную решетку трехвалентных $4f$ -ионов. Взаимодействие между локализованными $4f$ -слоями и коллективизированными электронами проводимости и определяет всю совокупность электронных свойств f -металлов. Ниже, в гл. II (§ 4 и 5), а также во второй части обзора (гл. III и IV) будут изложены различные «варианты» разработки этих модельных представлений об электронной структуре f -металлов.

Более сложной является проблема электронных свойств d -металлов. Это связано в первую очередь с тем, что в кристалле менее «глубинные» (в пространственном смысле) d -слои соседних узлов решетки испытывают уже заметное перекрытие своих волновых функций, а это в свою очередь приводит к гораздо более резкому проявлению коллективных эффектов в поведении d -электронов в кристаллической решетке d -металлов. Два очевидных экспериментальных факта — резкое повышение значения электронной теплоемкости (см. п. б) § 2) и существенное отличие магнитных характеристик изолированных d -атомов от таковых для d -металлов (см. п. а) § 2) — с несомненностью указывают на реальность такого предположения. Иными словами, d -электроны в металле в значительной мере испытывают эффект кристаллической коллективизации. Поэтому здесь уже нельзя говорить о квазисвободных d -слоях, а следует говорить о d -полосе, которую к тому же при строгом рассмотрении нельзя считать совершенно независимым образованием по отношению к энергетической полосе электронов проводимости, как это обычно делают в зонной теории переходных металлов (см. ниже, § 4), предполагая, что d - и s -полосы просто перекрываются, в остальном сохраняя свою индивидуальность.

Недавно Херринг⁴⁰ подчеркнул, что обычная зонная теория d -переходных металлов имеет два существенных недостатка: 1) она не учитывает вырождения d -состояний, которое приводит к «вырожденной» d -полосе энергий в кристалле, и 2) игнорирует невозможность строгого разделения d - и s -полос в кристалле, связанную с тем фактом, что бывшие nd и $(n+1)s$ -электроны изолированных атомов в кристаллах d -металлов образуют единый коллектив со сложным пространственным распределением электронной плотности, в котором, правда, сохраняются в значительной степени «отзвуки» атомной локализации d -электронов (см. п. г) § 2). В целом же мы имеем дело с ферми-жидкостью со сложным законом дисперсии и с повышенной плотностью состояний вблизи ферми-поверхности. Учет обменной и пространственной корреляции в такой системе необходим для выяснения критерия ферромагнитного или антиферромагнитного состояния в d -металлах.

В переходных металлах нас прежде всего интересует активное проявление парамагнетизма незамкнутых внутренних слоев электронной оболочки, характерного для изолированных атомов переходных элементов. Поэтому при выяснении особенностей поведения системы электронов в таких металлах необходимо учитывать взаимодействие электронов с магнитными моментами, которые могут образовывать магнитно-упорядоченные состояния — ферро- или антиферромагнитные (для последних нужно различать случаи скомпенсированного антиферромагнетизма или собственно антиферромагнетизма, а также нескомпенсированного антиферромагнетизма или ферримагнетизма), т. е. учитывать влияние этого магнитного порядка на весь комплекс электронных свойств данных веществ.

В случае ферромагнетизма наличие самопроизвольной намагниченности снимает вырождение в системе электронов проводимости по направлению их спина. Это приводит к «сдвигу» энергетических полос этих электронов с различными ориентациями спина, а также к расщеплению внутренних уровней ионных остовов. Количественно этот эффект можно описать в общем виде включением в гамильтониан системы электронов металла членов вида $A_{sd}(\mathbf{r})\mathbf{m}s$, где $\mathbf{m}$ — относительная намагниченность системы электронов, s — оператор вектора спина отдельного электрона, а $A_{sd}(\mathbf{r})$ — некоторый энергетический параметр, описывающий обменное взаимодействие между электроном и намагниченностью, являющийся в общем случае функцией координат. В частном случае, если систему электронов проводимости трактовать как газ ферми-частиц⁹³ со сложным законом дисперсии, общий вид последнего в «изотропном» по спиновым членам приближении дается формулой

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \sigma) = \varepsilon(\mathbf{k}) + A_{sd}(\mathbf{k})m_z\sigma, \quad (3,1)$$

где $\mathbf{k}$ — вектор квазиимпульса и σ — проекция на ось z спина ферми-частицы, $\varepsilon(\mathbf{k})$ — часть энергии, не зависящая от спина, $A_{sd}(\mathbf{k})$ — параметр обменной связи. Появление второго слагаемого в правой части (3,1) и содержит в себе всю специфику свойств ферми-системы в металле с ферромагнитным порядком (см. ниже § 5).

В случае антиферромагнетизма*) наличие магнитных подрешеток также оказывает влияние на движение электронов проводимости. Действительно, всякий коллективизированный электрон при переходе от узла одной подрешетки к узлу другой будет переходить от узла со спином одной какой-то величины или одного направления к узлу со спином другой величины или направления, а при переходах между узлами одной подрешетки таких изменений спина в узлах не будет. Поэтому ясно, что состояние электронов проводимости в кристалле с несколькими магнитными подрешетками должно существенно отличаться от состояний в кристалле с одной подрешеткой или в парамагнитном кристалле. Это отличие сводится к тому, что в антиферромагнитном кристалле имеет место частичное снятие пространственного вырождения у электронов проводимости, поскольку антиферромагнитный порядок приводит к изменению периодичности потенциального поля (понижению его симметрии), в котором движутся эти ферми-частицы. В данном случае нет «сдвига» энергетических полос для электронов разных проекций спина, но тем не менее может иметь место существенное изменение энергетического спектра электронов (например, расщепление энергетических полос, подобное тому, которое возникает при эффектах атомного упорядочивания в металлических сплавах¹¹⁵).

В итоге можно сказать, что наличие магнитного порядка в кристаллах переходных металлов прежде всего приводит к существенным изменениям энергетического спектра электронов проводимости. При этом здесь наблюдается два основных эффекта: 1) снятие вырождения по направлению спина (ферромагнитный случай) и 2) снятие пространственного вырождения (антиферромагнитный случай).

Вторым важным воздействием магнитного порядка на систему электронов проводимости являются эффекты их рассеяния на

*) Если исключить то обстоятельство, что для нескомпенсированного антиферромагнетизма имеется рассмотренное выше влияние результирующей намагниченности кристалла, приводящее к «сдвигу» энергетических полос для электронов с $+$ и $-$ спинами, но зато включить сюда ферромагнетизм типа упорядоченных сплавов, т. е. с узлами с разными по величине, но параллельными магнитными моментами.

неоднородностях этого порядка. Электроны проводимости, участвуя в электрическом или тепловом токе в переходном металле, рассеиваются не только на тепловых колебаниях решетки (фононах) или ее статических искажениях, но также и путем столкновений с различными динамическими и статическими магнитными неоднородностями. Поскольку механизм взаимодействий, обуславливающий эти столкновения, отличен от фононного механизма и рассеяния на дефектах решетки, соответствующие вклады в кинетические коэффициенты (электро- и теплопроводности и т. п.) через вероятности рассеяния будут иметь поэтому специфическую температурную зависимость (ферромагнитные аномалии), особенно яркую вблизи точек Кюри или Нееля, где можно ожидать максимального эффекта магнитных неоднородностей.

Следует также упомянуть, что в ферромагнитных и антиферромагнитных металлах наблюдается специфический характер гальваномагнитных явлений, поскольку благодаря магнитному порядку в них существенную роль начинает играть спин-орбитальное магнитное взаимодействие между намагниченностью кристалла и носителями тока в нем. Последние оказываются под влиянием очень сильных локальных магнитных полей (до 10^5 э и выше). Все это приводит к появлению спонтанных гальваномагнитных явлений — Холла, магнетосопротивления и т. п.

В связи с этими сильными локальными магнитными полями следует упомянуть об обнаруженных в последнее время аналогичных полях (до 10^6 э), действующих на атомные ядра в переходных металлах с магнитным порядком (см. п. е) в § 5). Возникает важная задача по детальному выяснению генезиса этих сильных внутренних магнитных полей.

Можно также еще упомянуть, что магнитный порядок оказывает влияние на возможность реализации сверхпроводящего состояния в электронной системе переходного металла (см. § 14), на возможность возникновения магнитной поляризации атомных ядер (см. § 5), на электронный и ядерный магнитный резонансы и т. п.

До сих пор речь шла о влиянии магнитного порядка на электронную систему кристалла переходного металла, т. е. мы интересовались своего рода п а с с и в н ы м и свойствами этой системы. При этом предполагалось, что магнитный порядок уже существует в кристалле, будучи обусловлен какими-то особыми силами обменной природы. Однако в кристалле никаких других взаимодействий, кроме как между его электронами, быть не может. Поэтому и обменное взаимодействие, которое приводит к магнитному порядку того или иного типа, есть взаимодействие между теми же самыми электронами. Таким образом, электронная система является не только пассивным партнером по отношению к магнитному порядку, но и сама должна принимать самое активное и непосредственное участие в его установлении в кристалле. Это, конечно, по-разному проявляется в случае *d*- и *f*-металлов. В *d*-металлах магнитный порядок возникает как результат активного влияния обменного взаимодействия в системе коллективизированных электронов, в его борьбе с фермиевской кинетической энергией и энергией корреляции, противодействующих установлению такого порядка. В *f*-металлах обменное взаимодействие осуществляется при активном участии электронов проводимости путем косвенного механизма обменной связи.

Наконец, остается еще один класс переходных металлов — это п а р а м а г н и т н ы е металлы, не обладающие магнитным порядком ни при каких температурах, а также металлы, обладающие таким порядком, но при температурах выше их точек Кюри или Нееля. Здесь возможны различные механизмы «отсутствия» атомного магнитного порядка: либо это эффект фермиевской энергии, противодействующей намагничиванию,

либо эффект теплового движения, разрушающий магнитный порядок. Естественно, что при строгой постановке задачи необходимо исходить из точного гамильтониана системы всех электронов, в котором учтены все возможные взаимодействия. Однако большие математические трудности, встречающиеся на пути теоретической трактовки таких сложных систем, как переходные металлы, заставляют идти путем разработки некоторых приближенных моделей. Несмотря на кажущееся разнообразие таких моделей, их по существу можно свести к двум основным типам: 1) к зонной модели и 2) к модели взаимодействующих внутренних и внешних электронов.

В гл. II мы рассмотрим более подробно две количественные трактовки задачи о переходных d - и f -металлах: одну на основе элементарных представлений зонной модели (§ 4), а вторую на основе так называемой ($s-d$)-обменной модели также в элементарной форме (§ 5). Во второй же части (гл. III и IV) будут изложены более строгие варианты ($s-d$)-обменной модели, и, наконец, в заключительной гл. V мы вернемся еще раз к общей оценке состояния теории переходных металлов.

В заключение этого параграфа остановимся кратко на работах, в которых делаются модельные попытки решить вопрос об электронной структуре $3d$ -металлов, их соединений и сплавов с их участием^{59,60,77,102,103,153,154}. Так, например, в работе Воллана⁵⁹ рассматривается вопрос о магнитной (обменной) связи в кристаллах соединений и чистых $3d$ -металлов. Эта связь рассматривается с помощью представления об «орбитах», возникающих в результате расщепления $3d$ -уровней в кристаллическом поле. В работе Гудинафа⁶⁰ вводится предположение, что существует некоторое критическое расстояние ($R_c \sim 2,9 \pm 0,1$ Å); при расстояниях $R < R_c$ бывшие $3d$ -электроны атомов, орбиты которых ориентированы вдоль связей, превращаются в коллективизированные электроны кристалла, а при расстояниях $R > R_c$ они остаются локализованными. Поскольку волновая функция $3d$ -электронов анизотропна, то можно ожидать одновременного сосуществования локализованных и коллективизированных $3d$ -электронов. Локализованные электроны подчиняются правилу Гунда¹⁰ и поэтому играют активную роль в магнитных свойствах кристалла. Гудинаф, далее, постулирует существование внутренней обменной связи, антиферромагнитного упорядочения в зависимости от степени заполненности $3d$ -слоя и т. п. Такого же порядка предположения делаются и в работах Мотта и Стивенса¹⁰², Ломера и Маршалла¹⁰³ и Ван-Флека⁷⁷. Поэтому эти работы не дают строгого обоснования принятым гипотезам и носят чисто иллюстративный характер для наведения «зоологического» порядка в физических свойствах переходных металлов, их сплавов и соединений, что, однако, также представляет собой необходимый и весьма полезный (особенно в практическом аспекте) этап развития теории переходных металлов и их соединений. Чрезвычайно показательной именно в этом последнем смысле является работа Гудинафа и др.¹⁵³, в которой детальный анализ внутрикристаллических «полей» и их влияния на электронную плотность магнитно-активных ионов позволяет получить ряд важных указаний чисто практического порядка для сознательного «конструирования» новых магнитных соединений с заданными физическими свойствами.

II. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как уже отмечалось выше, из свойств трансляционной симметрии кристалла вытекает, что состояние электрона в самосогласованном периодическом поле описывается волновой функцией (2,11), имеющей вид модулированной плоской волны, в которой как бы заключена суперпозиция

тенденций коллективизации (e^{ikr}) и локализации ($u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$) электрона в кристалле. Оба эти эффекта в настоящее время невозможно точно учесть из-за математических трудностей. Поэтому приходится искусственно описывать их в известном смысле раздельно. При таком приближенном подходе и родились указанные выше модельные количественные трактовки: зонная модель и модель взаимодействующих внешних и внутренних электронов ($s-d$ -обменная модель). В обеих этих моделях с самого начала предполагается, что в переходном металле можно, хотя бы условно, выделить две автономные группы электронов — одна из них ведет свое происхождение от валентных электронов исходных атомов кристалла и условно называется системой s -электронов (или электронов проводимости), а вторая происходит из бывших электронов незаполненных d - или f -слоев электронной оболочки исходных атомов и условно называется системой d - (или f -) электронов*). s - и d -электронам приписываются разные функции (2,11)

$$\psi_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_s \mathbf{r}} u_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}), \quad (2,11a)$$

$$\psi_d(\mathbf{k}_d, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_d \mathbf{r}} u_d(\mathbf{k}_d, \mathbf{r}). \quad (2,11b)$$

Что касается функции для s -электронов, то она выбирается одинаковой в обеих моделях. При выборе же функции для d -электронов пути этих двух моделей расходятся, а именно в них по-разному проводят аппроксимацию функции $\psi_d(\mathbf{k}_d, \mathbf{r})$.

В зонной модели основное внимание в (2,11) обращается на фактор плоской волны («свободные» — полностью делокализованные электроны с $u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \text{const}$). Только для s - и d -электронов выбирают количественно различные законы дисперсии типа (3,1)

$$\varepsilon^s(\mathbf{k}_s, \sigma_s) = \varepsilon^s(\mathbf{k}_s) + A_s(\mathbf{k}_s) m_z \sigma_s, \quad \varepsilon^d(\mathbf{k}_d, \sigma_d) = \varepsilon^d(\mathbf{k}_d) + A_d(\mathbf{k}_d) m_z \sigma_d.$$

При этом предполагается, что функции ε^s , ε^d , A_s и A_d такие, что энергетическая полоса для s -электронов заметно шире d -полосы. Обе эти полосы накладываются друг на друга и имеют общую поверхность Ферми. При достаточной величине обменного взаимодействия может произойти смещение полос для электронов с $+$ и $-$ спинами, что приводит к ферромагнетизму.

В $s-d$ -обменной модели основное внимание в (2,11) для d -электронов обращается на модулирующий фактор, который аппроксимируется локализованной атомной функцией $\varphi_n(\mathbf{r})$ в узлах кристаллической решетки $\mathbf{R}_n$

$$u_d(\mathbf{k}_d, \mathbf{r}) \approx \varphi_n(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \delta(\mathbf{k}_d).$$

Поэтому для волновой функции $\psi_d(\mathbf{k}_d, \mathbf{r})$ d -электрона получаем приближенно $\psi_d(\mathbf{k}_d, \mathbf{r}) \cong \varphi_n(\mathbf{r})$. Для волновой функции s -электрона сохраняется та же аппроксимация, что и в зонной модели ($u_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}) \cong \text{const}$). Поэтому закон дисперсии для s -электронов в нулевом приближении берется в обычной форме для зонной теории: $\varepsilon^s(\mathbf{k}_s)$, а энергия d -электрона отождествляется с дискретными атомными d -уровнями $\varepsilon^d(\mathbf{k}_d) \cong E_n^d$. Таким образом, ширина d -полосы, связанная с переносом заряда в кристалле, равна нулю. В следующих первом и втором приближениях в системе s - и d -электронов учитываются энергии взаимодействия электростатического обменного типа как между d -электронами, так и между

*) Здесь следует подчеркнуть всю условность такой терминологии: s -электроны — это в основном коллективизированная часть электронной плотности в кристалле, практически делокализована, а d -электроны — это ее локализованная и поэтому менее коллективизированная составляющая.

s - и d -электронами (s - d -обменная связь), которая может обеспечить атомный магнитный порядок в такой системе.

Ниже, в § 4 будет кратко изложена зонная модель переходных металлов, а в § 5 — s - d -обменная модель.

§ 4. Зонная модель кристаллов переходных d -металлов

Как отмечалось выше при трактовке электронных свойств d -металлов, необходимо считаться с существенным влиянием кристаллического состояния на характер движения d -электронов, которые подвергаются заметному эффекту коллективизации.

Поэтому уже давно начались попытки построения зонной модели d -металлов. Исторически первая работа по «коллективной модели» в применении к ферромагнетизму металлов принадлежит Я. И. Френкелю ⁶¹ (1928 г.), который показал, что в газе коллективизированных электронов возможен ферромагнетизм, если абсолютная величина обменной энергии намагниченного газа электронов находится в определенном соотношении с фермиевской кинетической энергией этого газа. Более детально этот вопрос был рассмотрен в работе Блоха (1929 г.) ⁶². Эта работа была подвергнута критике со стороны Бете ⁶³ и Вигнера ⁶⁴, показавших, что в нулевом приближении полностью свободных электронов ферромагнетизм возможен только тогда, когда постоянная решетки превышает определенную минимальную границу ($\geq 5 \text{ \AA}$), и что, кроме того, при расчете Блоха некорректно применяется теория возмущения,

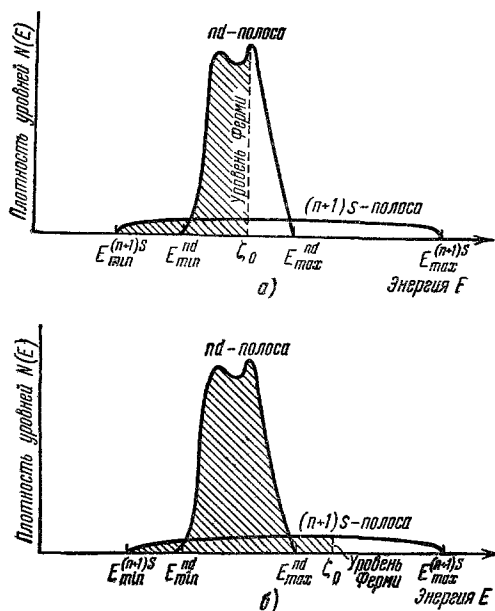


Рис 11. Схематическое изображение распределения плотности уровней электронов в перекрывающихся nd - и $(n+1)s$ -полосах. а — случай переходного металла, б — случай нормального металла

поскольку ферромагнетизм возможен лишь в пределе, когда «возмущение», т. е. обменная энергия, сравнимо с «нулевой» фермиевской энергией, и наконец, при расчете не учитывались другие корреляционные эффекты. Дальнейшее свое развитие коллективизированная модель ферромагнетизма нашла в работах Слейтера ⁶⁵ и Стонера ⁶⁶, Мотта ^{1,68}, в которых были сделаны попытки улучшить критерий ферромагнетизма Френкеля—Блоха путем большей конкретизации зонной модели переходных металлов. А именно было введено представление о том, что в d -металлах кроме незаполненной энергетической полосы валентных электронов (s и p) имеется еще одна незаполненная полоса, возникающая из-за расщепления атомных d -уровней. Предполагается, что d -полоса заметно уже валентной полосы (в силу меньшего перекрытия d -функций соседних атомов в кристалле), но благодаря близости энергий nd -, $(n+1)s$ - и $(n+1)p$ -уровней атомов переходных элементов эти полосы обязательно должны перекрываться, а в остальном они ведут себя автономно. В частности, можно вести речь о «дырках» в d -полосе, о «переходах» электронов из d - в s -полосу,

причем электроны и «дырки» d -полосы трактуются как квазисвободные частицы, которые отличаются от электронов и «дырок» валентной полосы лишь большей эффективной массой. Схематически такая картина иллюстрируется графиком рис. 11, а. На рис. 11, б приведен график полос для неперегородного металла, например меди с заполненной d -полосой. Из этого графика видно, что плотность энергетических уровней в d -полосе предполагается значительно выше, чем в s -полосе, что обусловлено 1) узостью d -полосы и 2) большим числом d -электронов на атом, чем s -электронов. Как мы видели в § 2, эта повышенная плотность электронных уровней в переходном металле у поверхности Ферми и проявляется в ряде аномалий электронных свойств этих кристаллов.

Конкретные расчеты d -полосы были впервые проведены Круттером в 1935 г.⁶⁷, позже их проводили другие авторы: Слейтер⁶⁵, Мотт⁶⁸, Вольфарт⁶⁹, Флетчер^{70*}).

В качестве иллюстрации покажем более подробное проведение расчета по работе Флетчера⁷⁰. Известно, что задача определения энергетического спектра электрона в кристаллическом самосогласованном потенциальном поле в одноэлектронном линеаризованном приближении сводится к решению уравнения Шредингера вида

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (4,1)$$

где Δ — оператор Лапласа и $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{n})$ — самосогласованный периодический потенциал решетки: $\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ — вектор решетки, n_1, n_2 и n_3 — целые или полужелые числа, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — основные векторы решетки, $\psi(\mathbf{r})$ и E соответственно искомые волновая функция и энергия электрона. Обычно при решении (4,1) пользуются тем или иным приближенным методом¹⁴. Поскольку d -состояния, как неоднократно отмечалось выше, испытывают меньшее возмущение со стороны кристаллических «полей», чем валентные электроны, то в данном случае для решения (4,1) можно воспользоваться приближением «сильной связи»^{**}). В этом приближении волновая функция электрона в кристалле ищется в виде ряда

$$\psi_m(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \Phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{n}), \quad (4,2)$$

где $\Phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{n})$ — одна из пяти ($m=1, 2, 3, 4, 5$) атомных волновых d -функций^{***}) $\mathbf{n}$ -го узла решетки. Суммирование в (4,2) ведется по всем узлам решетки, $\mathbf{k}$ — квазиимпульс коллективизированного электрона в решетке. Атомные d -функции, соответствующие энергетическому уровню E_d^0 , имеют вид^{9,11,14,75} (при $\mathbf{n}=0$)

$$\begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{r}) &= \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \frac{xy}{r^2} f(r), \quad \Phi_2(\mathbf{r}) = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \frac{yz}{r^2} f(r), \quad \Phi_3(\mathbf{r}) = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \frac{zx}{r^2} f(r), \\ \Phi_4(\mathbf{r}) &= \left(\frac{15}{16\pi} \right)^{1/2} \frac{x^2 - y^2}{r^2} f(r), \quad \Phi_5(\mathbf{r}) = \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} f(r), \end{aligned} \quad (4,3)$$

*) Обзор этих расчетов, данный Коллвеем, можно найти в энциклопедии Solid State Physics (том 7)⁶. См. также более поздние работы этого автора по данному вопросу^{71,72}.

**) На это указывают, например, Джонс и Мотт⁷³. Однако в работах Крутера⁶⁷ и Слейтера⁶⁵ был использован метод ячеек по Вигнеру и Зейтцу⁷⁴.

***) Как уже отмечалось выше (п. в) § 2), строго говоря, разложение (4,2) следует вести сразу по d -, s - и p -атомным функциям, поскольку в кристалле имеется единая «гибридизованная» полоса энергий. Но здесь с целью иллюстрации мы изложим более грубую схему «отдельных» перекрывающихся полос: d , s и p .

где $f(r)$ — нормированная радиальная d -функция изолированного атома, а численные факторы в (4,3) появляются из-за нормировки угловых частей функций. В силу вырождения атомных d -функций правильной функцией нулевого приближения в кристалле для уравнения (4,1) будет линейная комбинация решений (4,2) с неизвестными коэффициентами $a_{mm'}(\mathbf{k})$:

$$\Psi_m(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \sum_{m'} a_{mm'}(\mathbf{k}) \psi_{m'}(\mathbf{k}; \mathbf{r}). \quad (4,4)$$

Подставляя (4,4) в (4,1) и пренебрегая неточной ортогональностью функций (4,2) по отношению к индексам m , получаем для определения коэффициентов $a_{mm'}(\mathbf{k})$ из (4,4) однородные алгебраические уравнения, условием разрешимости которых будет равенство нулю соответствующего определителя системы, откуда мы и приходим к секулярному уравнению для определения энергии:

$$\|H_{mm'} - E\delta_{mm'}\| = 0, \quad (m, m' = 1, 2, 3, 4, 5), \quad (4,5)$$

где

$$\delta_{mm'} = \begin{cases} 0 & \text{при } m \neq m', \\ 1 & \text{при } m = m', \end{cases} \quad (4,5')$$

$$H_{mm'} = \frac{1}{\alpha_m \alpha_{m'}} \int \psi_m^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \hat{H} \psi_{m'}(\mathbf{k}; \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \alpha_m^2 = \int \psi_m^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \psi_{m'}(\mathbf{k}; \mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Пользуясь малостью интеграла перекрытия для d -функций (4,3) и сохраняя в интегралах α_m члены только с $\mathbf{n} = 0$, получим для матрицы энергии

$$H_{mm'} = (E_d^0 + C) \delta_{mm'} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} e^{i\mathbf{n}\mathbf{k}} \int \Phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})] \Phi_{m'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4,6)$$

где $U(\mathbf{r})$ — потенциал изолированного атома, а $C = \int \Phi_m^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})] \Phi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ — понижение атомного d -уровня, обусловленное взаимодействием электрона данного узла с другими атомами решетки. За начало отсчета энергии в полосе выбирают обычно уровень $E_d^0 + C$ и, кроме того, пользуются приближением ближайших соседей. Для вычисления матричных элементов (4, 5) приходится делать конкретные предположения о виде радиальной волновой функции $f(r)$, а также о потенциале $V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})$. Волновые функции обычно выбирают по Хартри [см., например, расчет для иона Cu^+ в работе ⁷⁶] или Хартри — Фоку ² для изолированных ионов (например, Cu^+ и т. п.), а для потенциала делают такую аппроксимацию: $V(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})$ внутри сферы радиуса, равного половине расстояния между ближайшими соседями, и $U(\mathbf{r}) = 0$ вне этой сферы, где $V(\mathbf{r})$ заменяется потенциалом атомов, помещенных в ближайшие соседние узлы. Эти упрощения позволяют получить численные значения матричных элементов (4,6). Дальше предстоит решать секулярное уравнение пятой степени (4,5). При этом делают еще одно упрощающее предположение. Дело в том, что, как было впервые показано Бете ⁷⁸, атомный d -уровень расщепляется в кубическом электрическом поле кристалла на d и a уровни, соответственно трех- и двукратно вырожденные. Поэтому можно ожидать, что в кубическом кристалле возникнет не пять, а две d -подполосы, которые либо будут перекрываться, либо будут разделены запрещенной энергетической щелью. Число состояний на атом в этих двух подполосах будет соответственно равно шести и четырем. Волновые функции, отвечающие первой из подполос (d_i), это первые три из (4,3), а волновые функции, отвечающие второй подполосе (d_e), это четвертая и пятая из (4,3). Джонс и Мотт ⁷³ указали, что, например, в объемноцентрированной кубической решетке, где

каждый атом окружен восемью ближайшими соседями, потенциальная энергия электрона будет наименьшей на осях [111]. Поскольку волновые функции Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 имеют максимумы, а функции Φ_4 и Φ_5 равны нулю вдоль этих осей, то d_i -подполоса энергий будет лежать ниже d_e -подполосы. Для гранецентрированной кубической решетки можно ожидать обратного расположения этих подполос.

Если допустить такое расщепление на подполосы и пренебречь в первом приближении их взаимодействием, то можно также пренебречь матричными элементами $H_{mm'}$ в (4,5) с $m=1, 2, 3$ и $m'=4, 5$. Тогда уравнение пятой степени (4,5) разобьется на два уравнения — третьей и второй степеней, что значительно упрощает решение. Однако для некоторых направлений в k -пространстве секулярное уравнение (4,5) может быть решено точно. Используя приведенную выше приближенную схему расчета, можно в первой зоне Бриллюэна^{1-4,63} построить изоэнергетические поверхности, а затем определить и плотность энергетических уровней в полосе с помощью формулы^{1,3*}:

$$N(E) \sim \int \int_{(E)} \frac{dS}{|\nabla E(\mathbf{k})|}. \quad (4,7)$$

На рис. 12 приведена кривая $N(E)$ для «верхней» части d -полосы никеля. Полная ширина этой полосы по расчету Флетчера⁷⁰ равна 2,70 эв **, что значительно меньше, чем ширина $(n+1)s$ -полос реальных металлов ($\sim$ долей эв). Из кривой рис. 12 для $N(E)$ видно, что электронная плотность в d -полосе имеет пик вблизи значения энергии E_p , несколько ниже ее верхнего края E_0 .

После вычисления распределения уровней в d -полосе встает вопрос о взаимном расположении nd - и $(n+1)s$ -полос по шкале энергий. Для решения этого вопроса необходимо в принципе решать задачу кристалла в целом, уточнив разложение (4,2), учитывая в нем одновременно все внешние атомные функции nd , $(n+1)s$, $(n+1)p$ и т. д. ***). Вместе с тем, если для металлов с замкнутым d -слоем (медь, серебро, золото и др.) взаимное расположение $(n+1)s$ - и nd -полосы не столь существенно (поскольку ферми-поверхность проходит «выше» «верха» nd -полосы), в переходных d -металлах этот вопрос имеет первостепенное значение. Хауарт⁷⁹, используя метод самосогласованного поля, сделал попытку дать более строгую приближенную оценку взаимного расположения nd - и $(n+1)s$ -полос. Обычно поставленный вопрос решается путем простой «подгонки» расположения полос под известные опытные данные по средним атомным магнитным моментам для ферромагнитных металлов или по данным электронной

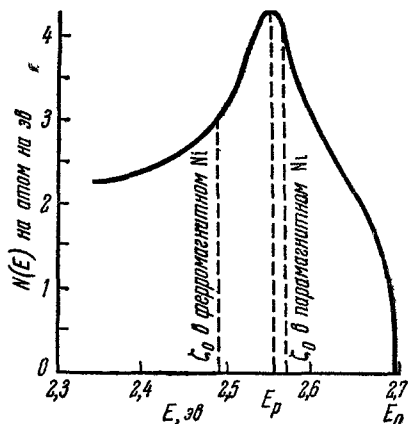


Рис. 12. Кривая плотности уровней электронов в никеле (по расчету Флетчера⁷⁰) в области верха полосы.

*) Интегрирование в (4,7) проводится по поверхности в k -пространстве с данным значением энергии $E = \text{const}$. Этот интеграл можно просто аппроксимировать: $N(E) \sim \Delta V_k$, где ΔV_k — объем в k -пространстве, заключенный между двумя изоэнергетическими поверхностями: E и $E + \Delta E$, и отнести его к величине энергии $E + \frac{1}{2} \Delta E$ ΔV_k , определяемой графическим интегрированием.

**) Это значение легко получить из разности энергий $E_{1,2(k=\pi)} - E_{3(k=\pi)}$.

***). См. также п. в) § 2.

теплоемкости и парамагнитной восприимчивости парамагнитных металлов (см. ниже). Так, например, Флетчер⁷⁰ (см. рис. 12) проводит уровень Ферми для ферромагнитного никеля, используя тот факт, что

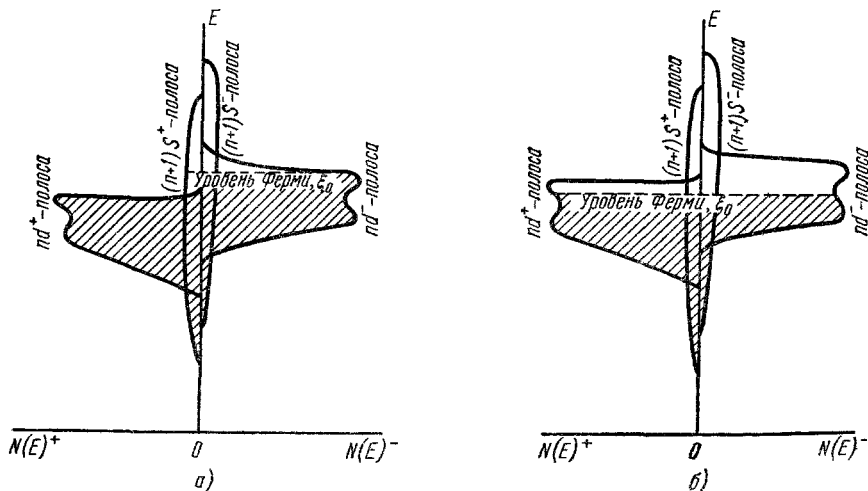


Рис. 13. Схематическое изображение распределения плотностей уровней электронов в перекрывающихся nd - и $(n+1)s$ -полосах для двух различных проекций спина (+ и —) в переходных d -металлах.

a — Случай, когда уровень Ферми ζ_0 выше верха подполосы для +спинов; b — случай, когда уровень Ферми ζ_0 ниже верха подполосы для +спинов

средний атомный магнитный момент равен $0,6 \mu_B$, и приписывая этот момент только $3d$ -электронам (полностью пренебрегая эффектом поляризации $4s$ -электронов, см. § 5). При этом Флетчеру приходится постулировать снятие спинового вырождения в $3d$ -полосе, которая теперь уже состоит из двух смещенных $3d$ -подполос для «правых» и «левых» спинов (рис. 13, a и b). Эти две $3d$ -подполосы могут быть настолько взаимно смещены и так расположены относительно поверхности Ферми, что одна из них лежит ниже этого уровня энергии и полностью заполнена, а во второй остается $0,6$ уровней на атом незаполненных — из полного числа пяти уровней на атом для данной ориентации спина (см. рис. 13, a *).

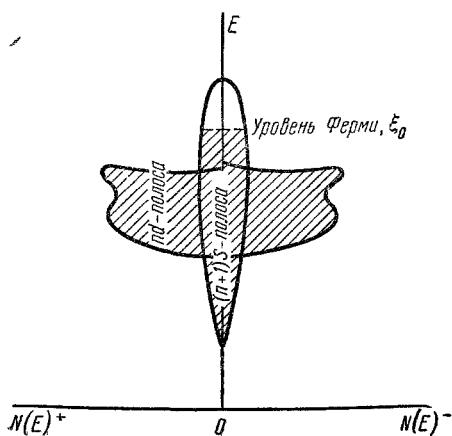


Рис. 14. Схематическое изображение распределения плотностей уровней электронов в перекрывающихся nd - и $(n+1)s$ -полосах для двух различных проекций спина (+ и —) в непереходных металлах.

В парамагнитных кристаллах d -металлов обе d -подполосы для различных проекций спина практически не смещены друг относительно друга, и картина спектра имеет вид, схематически изображенный на рис. 14.

Из рис. 12, построенного по расчету Флетчера для никеля, видно, что уровень Ферми ζ находится слева от максимума кривой $N(E)$ ($E_p > \zeta$). Точка пересечения ординаты кривой рис. 12 при ζ , т. е. $N(\zeta)$, согласно

*) В других случаях уровень Ферми может проходить по обоим подполосам для электронов с + и — проекциями спина (см. рис. 13, b).

(2,7) дает возможность провести сравнение теории с опытом, используя данные для электронной теплоемкости при 1° К . А именно, по Флетчеру, величина γ из (2,7) должна равняться $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-2}$, а опыт дает величину, несколько большую, а именно $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-2}$, но во всяком случае по порядку величины оба эти значения согласуются. Весьма интересно также провести более детальные сравнения значений электронных теплоемкостей по всему ряду переходных d -металлов и их сплавов, о чем была уже речь выше в п. б) § 2.

В пп. а) и б) § 2 также отмечалось, что важные сведения о распределении уровней в d -полосе может дать изучение температурного хода паулевской парамагнитной восприимчивости χ_p в неферромагнитных d -металлах. Из квантовой теории металлов, пренебрегая диамагнитным эффектом (квантованием орбитального движения электронов в магнитном поле по Ландау⁸⁰), можно получить приближенное выражение для парамагнитной восприимчивости вырожденного газа^{1-4,23}

$$\chi_p = 2\mu_B^2 N(\zeta) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{d^2 \ln N(E)}{dE^2} \right)_{\zeta} \right]. \quad (4,8)$$

Из формулы (4,8) следует, что χ_p в переходных металлах при $T=0^\circ \text{ К}$ должно быть, как правило, больше, чем у непереходных, поскольку $N(\zeta)$ у первых больше, чем у вторых. Как отмечалось в п. а) § 2, это действительно и наблюдается. В работе Крисмана и Каллена²³ дается подробный анализ данных для температурной зависимости $\chi_p(T)$ практически для всей совокупности парамагнитных d -металлов (Ti, V, Cr, Mn, Zn, Hf, Nb, Ta, Mo, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt). Для области низких температур по сравнению с температурой вырождения электронного газа в металле функцию $N(E)$ можно разложить в ряд по степеням малой разности $(E - \zeta)$, тогда формула (4,8) примет вид

$$\chi_p = 2\mu_B^2 N(\zeta) + \frac{\pi^2}{3} \mu_B^2 \left\{ N''(\zeta) - \frac{[N'(\zeta)]^2}{N(\zeta)} \right\} (kT)^2. \quad (4,9)$$

Из (4,9) видно, что температурная зависимость $\chi_p(T)$ определяется первой и второй производной функции $N(E)$ на поверхности Ферми. Обычно первый член в квадратных скобках правой части (4,9) больше второго и поэтому $d\chi/dT < 0$. Изменение знака производной, т. е. $d\chi/dT > 0$, может быть лишь вблизи минимумов кривой $N(E)$, где $N'(\zeta) = 0$. Таким образом, по знаку производной $d\chi/dT$, измеряемой на опыте, можно определить, лежит ли уровень Ферми вблизи минимума кривой $N(E)$ или нет. Так, например, в случае Ti, Zr, Hf, Mo, W, Ru, Rh, Os, Ir, где опыт дает $d\chi/dT > 0$, по-видимому, ζ лежит вблизи минимума кривой $N(E)$, а в V, Nb, Ta, Pd, Pt уровень Ферми удален от минимумов кривой $N(E)$. Как уже отмечалось выше (пп. а и б) § 2), это согласуется с опытными данными для электронной теплоемкости, значения которой, например, заметно ниже для Ti, чем для Nb. Таким образом, мы еще раз убеждаемся, насколько важно одновременное экспериментальное исследование электронной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости для переходных металлов *).

*) Корреляция между парамагнитной восприимчивостью χ_p и плотностью уровней у поверхности Ферми можно также получить при изучении зависимости восприимчивости от концентрации в ряду сплавов переходных парамагнитных металлов с непереходными диамагнитными металлами. Так, например, в сплавах типа замещения переходного металла палладия непереходным металлом серебром^{155,1} наблюдается монотонный спад восприимчивости с ростом концентрации серебра. Примерно при 50% Ag восприимчивость становится равной нулю и при дальнейшем увеличении концентрации серебра быстро достигает постоянного отрицательного значения, равного диамагнитной восприимчивости чистого серебра. Из этих данных можно заключить, что в палладии мы имеем в среднем по 0,5 «дырок» в $3d$ -полосе, которые и заполняются в сплаве при 50% Ag.

Весьма заманчивым является использование опытных данных по изучению рентгеновских спектров излучения и поглощения для выяснения картины распределения электронных энергетических уровней в спектре кристалла. Однако пока вряд ли имеет смысл делать какие-либо количественные сравнения, кроме самых общих качественных высказываний, о которых речь шла выше (см. п. в) § 2), поскольку нам не известен точный теоретический вид функции $N(E)$, а также не известны теоретические значения для вероятностей переходов, входящих в формулы (2,8) и (2,9), которые подлежат сравнению с экспериментом. Тем не менее в принципе рентгеноспектральный метод изучения электронного спектра в d -металлах является одним из самых многообещающих и поэтому необходимо продолжать интенсивную его разработку как в экспериментальном, так и в теоретическом аспектах.

Важным и актуальным является вопрос о возникновении и свойствах ферро- и антиферромагнитного состояний в переходных d -металлах. Здесь необходимо выяснить генезис ферро- и антиферромагнитного состояния в d -металлах, установить количественный критерий для возможности возникновения или отсутствия магнитного спинового упорядочивания, выяснить влияние «орбитального магнетизма» d -состояний, дать количественное объяснение величин средних атомных моментов (их отличию от моментов свободных атомов, а также их дробности), выяснить вопрос о локализации спиновых моментов d -электронов в кристалле и эффекты взаимодействия между s - и d -электронами в металле и, наконец, объяснить возникновение спиновых волн как определенного типа возбудений магнитно-упорядоченного состояния системы коллективизированных электронов.

Обычная зонная модель, в которой квазикулоновское и обменное взаимодействие рассматривается как возмущение, достаточно хорошо качественно описывает пара- и ферромагнитное состояние d -металлов. Однако при этом остаются невыясненными явления антиферромагнетизма в d -металлах (Cr и Mn), а также тот факт, что парамагнитная восприимчивость некоторых из этих веществ выше точки Кюри или Нееля следует закону Кюри — Вейсса (т. е. мы имеем дело не с паулевским, а с ланжевеновским типом парамагнетизма). Ниже, следуя Фриделю, Леману и Ольшевскому⁸¹, рассмотрим кратко задачу о ферромагнетизме в рамках зонной теории *). С точки зрения этой модели ферромагнетизм в электронном газе возможен, когда имеет место «сдвиг» δE по энергии $\pm$ подполос соответственно для «правых» и «левых» спинов (см. рис. 14), обусловленный «обменным» взаимодействием. В результате такого сдвига ϵ электронов на атом переходят из $-$ в $+$ подполосу. Это приводит к увеличению кинетической энергии на атом $\epsilon \delta E$ (если число ϵ очень мало). Обменная энергия металла определяется взаимодействием пар электронов, поэтому она пропорциональна квадрату числа d -электронов в каждой подполосе. Обозначим через n_+ и n_- число электронов (или дырок) на атом в $\pm$ подполосах; в парамагнитном состоянии $n_+ = n_- = \frac{n}{2}$. Тогда изменение энергии при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное равно

$$\epsilon \delta E - \frac{1}{n} \left[\left(\frac{n}{2} + n\epsilon \right)^2 + \left(\frac{n}{2} - n\epsilon \right)^2 - 2 \left(\frac{n}{2} \right)^2 \right] E_{об} = \epsilon \delta E - 2n\epsilon^2 E_{об}, \quad (4,10)$$

где $E_{об}$ — средняя обменная энергия, приходящаяся на пару электронов. Для начала ряда переходных элементов группы железа $3d$ -полоса более

*) Слейтер¹⁵¹ и Лидиар¹⁵² разработали несколько отличную от⁸¹ трактовку антиферромагнетизма в рамках модели коллективизированных электронов.

широкая и сильно «гибридизируется» с $4s$ - и $4p$ -полосами, поэтому энергия $E_{об}$ должна быть близка к своему значению для «свободных» электронов. Наоборот, для конца этого ряда $3d$ -полоса становится более узкой и менее гибридизированной с широкой полосой проводимости, поэтому в этом случае энергия $E_{об}$ ближе к своему значению для изолированного атома. Благодаря этому «средняя» оценка для $E_{об}$ дает величину $\sim 0,7$ эв³². Легко видеть, что $n(\xi_0) = \frac{n\varepsilon}{\delta E}$. Введем безразмерный параметр

$$\xi = \frac{2\varepsilon E_{об}}{\delta E} = 2E_{об} \frac{n(\xi_0)}{n}. \quad (4,11)$$

Из сравнения (4,10) и (4,11) следует, что:

а) если $\xi > 1$, то равновесным является ферромагнитное состояние,

б) если $\xi < 1$, то равновесным является парамагнитное состояние

Можно показать, что обменное взаимодействие увеличивает парамагнитную восприимчивость электронного газа. Действительно, обменная энергия в (4,10) $-2n^2\varepsilon^2 E_{об}$ пропорциональна квадрату намагниченности $2\mu_B \varepsilon$, поэтому можно ввести эффективное (молекулярное) поле $H_m = -\frac{\partial(-2n^2\varepsilon^2 E_{об})}{\partial(2\mu_B \varepsilon)} = \frac{2n\varepsilon E_{об}}{\mu_B}$, пропорциональное намагниченности. Далее, по определению имеем $\chi_{рэксп} = \frac{2\mu_B \varepsilon}{H}$ (H — внешнее магнитное поле), а восприимчивость по зонной модели (см. формулу (4,8) *) равна

$$\chi_{рзон} \simeq 2\mu_B^2 \frac{n(\xi_0)}{n} \quad (4,12)$$

и, с другой стороны,

$$\chi_{рзон} = \frac{2\mu_B \varepsilon}{H + H_m}. \quad (4,12a)$$

Из сравнения этих двух формул находим, что $H + H_m = \frac{n^2\varepsilon}{\mu_B n(\xi_0)}$, кроме того, легко видеть, что $\chi_{рзон}(H + H_m) = \chi_{рэксп}H$. Используя приведенные выше выражения для $H + H_m$ и H_m , находим $\chi_{рзон} \frac{n^2\varepsilon}{\mu_B n(\xi_0)} = \chi_{рэксп} \left(\frac{n^2\varepsilon}{\mu_B n(\xi_0)} - \frac{2n\varepsilon E_{об}}{\mu_B} \right)$; отсюда уже легко получить, что

$$\chi_{рэксп} = (1 - \xi)^{-1} \chi_{рзон}. \quad (4,13)$$

Формула (4,13) согласуется с опытными данными (см. п. а) в § 2), которые дают значения для $\chi_{рэксп}$, бóльшие, чем это предсказывает элементарная зонная модель без учета обмена, если использовать сравнение формулы (4,12) с формулой для теплоемкости (2,6). Экспериментально для поправочного множителя $(1 - \xi)^{-1}$ находят значения между двумя и тремя; отсюда по (4,11) находим, что $E_{об} \sim 0,3 \div 1,0$ эв; из данных по изучению атомных спектров известно, что $E_{об}^{ат} \sim 0,4 \div 0,8$ эв. Таким образом, согласие достаточно хорошее. Авторы работы⁸¹ считают, что для парамагнитных d -металлов $E_{об}$ лежит между 0,5 и 1,0 эв.

Условие осуществления ферромагнетизма $\xi > 1$ требует, чтобы была высока плотность уровней у поверхности Ферми $n(\xi_0)$, а также чтобы была высока и средняя обменная энергия $E_{об}$, что легче выполняется для d -металлов в конце ряда.

*) Заметим, что $N(\xi_0)$ из (4,8) равно $n(\xi_0)/n$ из (4,12).

Изложенный расчет обладает тем дефектом, что в нем все рассмотрение ведется в импульсном (энергетическом) пространстве и совершенно игнорируется распределение спинов, участвующих в ферромагнетизме в обычном пространстве. Во всех расчетах по зонной модели молчаливо предполагается, что в рамках этой модели речь идет о полной пространственной однородности плотности электронов для обеих компонент спина (+ и —). Это имело бы место в том случае, если бы волновая функция электронов была плоской волной ($\rho(\mathbf{r}) = \text{const}$). Однако в действительности в реальном металле это не так, в особенности для бывших *d*-электронов. Как отмечалось выше, их волновая функция в кристалле скорее ближе к локализованной атомной *d*-функции, чем к плоской волне. Поэтому вполне естественно, что и плотность спина в ферромагнитном *d*-металле неоднородна и локализована у узлов кристаллической решетки. Только благодаря эффекту кристаллической коллективизации избыток спиновой плотности для данной проекции спина (+ или —) вовсе не обязана давать целочисленные значения (в единицах μ_B). Из этого элементарного, но совершенно строгого рассуждения сразу же снимается в принципе отмеченная выше «трудность» зонной теории при объяснении антиферромагнетизма и ланжевенского парамагнетизма. Отличие паулевского парамагнетизма от антиферромагнетизма заключается в том, что в последнем случае в системе электронов из-за обменного (отрицательного) взаимодействия возникает ось антиферромагнетизма (ось квантования), которая магнитными силами «привязывается» к какой-то из осей кристалла, в то время как в случае паулевского парамагнетизма такой оси нет. При температурах выше точки Кюри или Нееля в ферромагнитных или антиферромагнитных *d*-металлах можно также ожидать заметной примеси ланжевенского парамагнетизма *).

В работе ⁸¹ авторы предлагают конкретный способ учета спиновой локализации в пространстве в рамках модели коллективизированных электронов. Основная идея этой модели заключается в том, что энергия, идущая на локализацию электронного заряда с одной проекцией спина, компенсируется электростатическим отталкиванием электронов с другой проекцией спина. Условие стабильности такой локализации оказывается согласующимся с условием для параметра ξ из (4,11) **).

В целом можно сказать, что зонная теория дает удовлетворительное качественное описание электронных свойств *d*-металлов. Однако с количественной точки зрения ситуация оказывается гораздо менее ясной. Прежде всего неудовлетворительными являются все попытки количественного вычисления конкретных выражений для функции плотности $n(\xi_0)$ и для оценок «ширины» *d*-полосы; практически нет никакой ясности относительно учета «взаимодействия» между *nd*- и $(n+1)s$ -, $(n+1)p$ -полосами. Вместе с тем из расчета волновых функций и энергий *d*-уровней изолированных атомов уже давно известно, что они гораздо чувствительнее к малейшим вариациям потенциала, чем валентные электроны. Учет обменного и кулоновского взаимодействий проводится, как правило, в некорректной форме. До сих пор нет достаточно четкого решения вопроса о спиновых волнах в рамках обычной зонной модели. Этот вопрос впервые был качественно рассмотрен для ферромагнитных металлов в работе

*) Здесь можно ожидать различий, например, для никеля и железа, поскольку в никеле гораздо меньше магнитное насыщение ($0,6 \mu_B$ на атом), и поэтому тепловое движение будет больше способствовать паулевскому парамагнетизму, чем ланжевенскому, а в железе, наоборот, ланжевенский парамагнетизм будет играть большую роль. Точно так же и процессы рассеяния электронов на «спиновом беспорядке» в железе и никеле могут носить разный характер (см. п. е) § 2).

**) За подробностями расчета отсылаем читателей к оригинальной статье ⁸¹.

Херринга и Кителля⁸⁴. Более подробно эта же проблема в рамках метода коллективного описания взаимодействия электронов в металле по Бому и Пайнсу^{83, 32} рассматривалась в обширном исследовании Шимицу⁸², который получил более точный критерий для осуществления ферромагнитного состояния (в частности, ферромагнетизм оказывается возможным в реальных кристаллах лишь для ферми-частиц с очень большими значениями эффективной массы). Шимицу также рассмотрел вопрос и о спиновых волнах в рамках зонной модели (см. § 8 в его работе⁸²), однако при этом автор искусственно постулирует локализованные состояния для атомных носителей магнитного момента. Абрикосов и Дзялошинский⁸⁶ в очень интересной работе рассмотрели, в рамках теории ферми-жидкости по Ландау²⁹, вопрос о законе дисперсии для магнитных возбуждений (спиновых волн) и показали, что он имеет в первом приближении квадратичный характер. При этом они использовали в энергии ферми-частиц член, подобный второму слагаемому в (3,1), описывающий взаимодействие спинов этих частиц с намагниченностью системы. Изуяма⁸⁵ рассмотрел вопрос о спиновых волнах в рамках зонного приближения, связав эти магнитные возбуждения со связанными состояниями в системе ферми-частиц (типа экситонов). Вонсовский и Кобелев⁸⁷ на основе метода температурных функций Грина (см. часть II настоящего обзора, §§ 9—11) произвели учет влияния флуктуаций плотности намагниченности в системе коллективизированных электронов ферромагнитного металла. При этом ими показано, что при температурах $T \ll \Theta_f$ самопроизвольная намагниченность ферромагнитного металла уменьшается, во-первых, из-за температурной зависимости фермиевской функции распределения атомных носителей магнетизма (электронов d -полосы) $I_\Phi(T)$ и, во-вторых, благодаря возникновению спиновых неоднородностей — спиновых волн $I_{св}(T)$. В случае дробного значения атомных моментов и квадратичного закона дисперсии ферми-частиц имеем

$$I_\Phi(T) \sim -\alpha T^2, \quad I_{св} \sim -\beta T^{3/2}. \quad (4,14)$$

К аналогичным результатам, но другим методом пришел также в своей работе Эдвардс¹⁵⁶.

Отметим здесь только одно обстоятельство. Можно было бы думать, что все расчеты по зонной модели, подобные изложенному выше расчету Флетчера⁷⁰, не имеют никакого реального смысла, поскольку зонная модель является слишком грубым приближением, игнорирующим весьма существенные взаимодействия в системе коллективизированных электронов. Однако тем не менее именно сейчас создалась такая ситуация в теории металлов, когда расчеты даже такой несовершенной зонной модели приобретают реальный физический интерес и могут быть плодотворными. Дело в том, что как показал феноменологический подход к трактовке свойств ферми-систем с произвольным законом дисперсии в реальных металлических кристаллах, развиваемый в известных работах И. М. Лифшица и его сотрудников⁹³, изучение ряда эффектов в магнитном поле (осцилляции магнитной восприимчивости, магнетосопротивления, эффект Холла и т. п.) позволяет по экспериментальным данным восстанавливать форму ферми-поверхностей в металлах. Поэтому появляется возможность точной проверки соответствующих расчетов этих поверхностей, получаемых в результате использования модельных представлений зонной теории. Таким образом, подход, предложенный И. М. Лифшицем, в какой-то мере поставил на твердую почву количественной проверки расчеты формы ферми-поверхностей, плотностей уровней и т. п., которыми занимались часто без должной критики в рамках зонной модели металла (см. по этому

поводу также обзор Пиппарда¹⁵⁷). Именно поэтому мы сочли возможным уделить место в настоящем обзоре изложению расчетов зонной модели (см. также гл. 5).

Несмотря на все указанные существенные недостатки количественных расчетов зонной модели, в ней имеется одно важное преимущество, которое заключается в том, что бывшие d - и валентные электроны рассматриваются в кристалле в принципе как единая коллективизированная система ферми-частиц. Это дает возможность получить непринужденное объяснение явления дробности средних атомных моментов, а также дробные числа электронов проводимости, приходящихся на узел решетки. Неплохую качественную картину дает зонная модель и при объяснении закономерностей рентгеновских спектров переходных металлов. К этому надо добавить уже отмечавшиеся выше успехи данной модели при объяснении больших значений электронной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости d -металлов.

Вместе с тем зонная модель имеет ряд принципиальных трудностей и недостатков. Главным из них является постулирование резко автономного существования d - и s -полос в энергетическом спектре системы и искусственное «склеивание» их у общей ферми-поверхности. Кроме того, в обычной зонной трактовке практически игнорируется факт пространственной неоднородности электронной плотности в кристалле (которая уже вытекает из-за статистической корреляции электронов в пространстве, т. е. из антисимметричного характера полной волновой функции ферми-системы). Это приводит к неучету индивидуальности спиновых состояний электронов в кристалле, не дает возможности объяснить опытные данные по измерениям нейтронных и рентгеновских форм-факторов, практически лишает возможности количественно описать кинетические коэффициенты, обусловленные различного рода «столкновениями» между электронами и нейтронами, с одной стороны, и спиновыми (магнитными) неоднородностями, с другой.

Таким образом, в целом можно сказать, что зонная модель, подчеркивая делокализацию d -электронов в кристалле, сильно обедняет их магнитные свойства, в значительной степени связанные с существенным сохранением *) локализованного распределения плотности электронного заряда и в особенности плотности магнитных моментов бывших d -электронов в кристалле. Поэтому эту модель с известным правом можно применять в случае d -металлов, но она мало пригодна для объяснения физических свойств f -металлов. (К оценке этой модели и ее сравнению с другим подходом в теории переходных металлов мы еще вернемся в конце следующего § 5.)

§ 5. Модель взаимодействующих валентных (внешних) электронов и электронов внутренних незаполненных слоев (s — $d(f)$ -обменная модель)^{90—92}

а) Из общих соображений, изложенных выше (§ 3 и 4), очевидна специфическая особенность электронного энергетического спектра d - и f -металлов переходных групп. Для случая d -металлов на языке зонной модели это сводится к тому, что в формировании поверхности Ферми равноправное участие принимают как бывшие валентные (s , p)-электроны, так и электроны незаполненных внутренних d -слоев изолированных атомов.

*) Поскольку можно представить себе случай локализованного распределения спиновой (магнитной) плотности при почти однородном распределении зарядовой электронной плотности.

Это приводит, как правило, к повышенной плотности электронных уровней вблизи поверхности Ферми, что сказывается как на равновесных статистических свойствах металла (теплоемкость, парамагнитная восприимчивость и др.), так и на кинетических коэффициентах (электропроводность, теплопроводность и т. п.), которые могут существенно отличаться как по величине, так и по температурному ходу от соответствующих величин для нормальных металлов (см. § 2, 4). В то ро й главной особенностью переходных металлов, их сплавов и соединений является возможность реализации в них совершенно особых магнитных свойств типа атомного магнитного упорядочения (ферро- или антиферромагнитное состояние), что представляет собой прямое следствие спиновой ненасыщенности недостроенных d - или f -слоев электронной оболочки атомов переходных элементов. В d -металлах возмущение, обусловленное внутрикристаллическими взаимодействиями, может, однако, препятствовать реализации состояния магнитного порядка, и мы имеем дело с парамагнетизмом паулевского типа. Атомный магнитный порядок, являющийся наиболее типичным для f -металлов, сказывается не только на магнитных, но и на электрических, оптических, тепловых и других свойствах металлов, в формировании которых основную роль играют электроны проводимости, как и у парамагнитных металлов переходных и нормальных групп. Существование «магнитных аномалий» для немагнитных свойств переходных металлов с атомным магнитным порядком указывает на определенную связь между «магнитными» электронами, участвующими в этом порядке, и электронами проводимости. В связи с этим возникает важный вопрос — можно ли в кристалле делить электроны на электроны проводимости и «магнитные» электроны? Не образуют ли все бывшие валентные электроны и электроны недостроенных d - или f -слоев единую коллективизированную систему — электронную ферми-жидкость, омывающую положительно заряженную ионную решетку металла? Конечно, в случае кристалла нельзя в буквальном смысле говорить об s -, p -, d - или f -электронах, поскольку между ними имеется сильное взаимодействие. Однако изучение рентгеновских и нейтронных форм-факторов (см. § 2) с несомненностью дает нам право связывать спиновую (магнитную) плотность не со всей плотностью электронного заряда, а только с той ее частью, которая локализована вблизи узлов кристалла; плотность же электронов, в основном определяющих проводимость и другие немагнитные электронные свойства металла, оказывается более или менее однородной по объему кристалла. Этот опытный факт и оправдывает, по крайней мере с качественной стороны, упомянутое выше разделение электронов кристалла переходных металлов на электроны проводимости и «магнитные». Используя аналогию с изолированными атомами, можно сохранить и название для этих электронов (s , p , d и f), хотя в эти термины, конечно, следует вкладывать иное физическое содержание. В связи с рассматриваемой проблемой возникает еще два вопроса: 1) обладают ли «магнитные» электроны заметной подвижностью в кристалле и 2) участвуют ли электроны проводимости в атомном магнитном порядке, либо непосредственно внося свой вклад в спонтанный магнитный момент кристалла (в случае ферромагнетизма) или в намагниченности подрешеток (в случае антиферромагнетизма), либо влияя на магнитный порядок через свое взаимодействие с «магнитными» электронами? На эти вопросы уже частично были даны ответы в § 3 и 4; при этом подчеркивалась необходимость учета качественного различия d - и f -металлов. В случае f -металлов на первый из поставленных вопросов можно ответить отрицательно, поскольку, например, $4f$ -электроны редкоземельных металлов практически сохраняют свои свойства, характерные для изолированных атомов, и поэтому их можно условно «приписать» к «неподвижной» ионной решетке редкоземельного

металла. Наоборот, на обе части первого вопроса в случае f -металлов должны быть даны положительные ответы: электроны проводимости подмагничиваются внутренними $4f$ -электронами, обладающими результирующей намагниченностью, а также активно участвуют в самом генезисе магнитного порядка, поскольку обменное взаимодействие между $4f$ -слоями соседних ионов кристалла имеет характер косвенного обмена с решающим участием электронов проводимости. В случае d -металлов ответ на первый вопрос должен быть положительным, поскольку d -электроны обладают вполне заметной, хотя и значительно меньшей, чем s -электроны, подвижностью, и поэтому они участвуют в явлениях переноса в металлах. Ответ на первую половину второго вопроса таков же, как и для f -металлов, а на вторую, по-видимому, если он и не отрицателен, то во всяком случае можно думать, что s -электроны не принимают решающего участия в формировании обменной связи в d -металлах.

Учитывая эти соображения, электронную систему переходного d - или f -металла с атомным магнитным порядком следует описывать скалярной функцией $\rho(\mathbf{r})$, определяющей суммарную электронную (зарядовую) плотность в кристалле, и векторной функцией электронной спиновой плотности $\mathbf{s}(\mathbf{r})$. Свойства симметрии первой совпадают с кристалло-химической симметрией металла, а свойства симметрии второй — с его магнитной симметрией. Кроме того, необходимо учитывать еще функцию $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ — плотности импульса, описывающую нелокализованность электронов в кристалле. Эти функции являются квантово-механическими операторами, поэтому для нахождения статистико-термодинамических характеристик электронной системы кристалла необходимо определить средние статистические значения этих операторов по известным формулам квантовой статистики⁸⁸

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\text{Sp} [\hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{W}]}{\text{Sp} \hat{W}}, \quad \mathbf{s}(\mathbf{r}) = \frac{\text{Sp} [\hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r}) \hat{W}]}{\text{Sp} \hat{W}}, \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\text{Sp} [\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) \hat{W}]}{\text{Sp} \hat{W}}, \quad (5.1)$$

где $\hat{W} = \exp(-\hat{H}/kT)$ — оператор матрицы плотности, а $\hat{H}$ — оператор Гамильтона системы*). Естественно, что строгое вычисление функций (5.1) наталкивается на большие математические трудности, что заставляет пользоваться приближенными методами решения поставленной проблемы**). Ниже и будет рассмотрена приближенная трактовка задачи переходных металлов, обладающих атомным магнитным упорядочением. При этом мы не будем глубоко вникать в генезис последнего, обращая главное внимание на выяснение влияния магнитного упорядочения на электроны проводимости***).

б) Остановимся прежде всего на вопросе о косвенном обменном взаимодействии через электроны проводимости, следуя элементарному рассмотрению Зинера⁵⁵. (Более строгое решение дается в § 7 и 8.) Энергию прямого $d-d$ - или $f-f$ -обмена на один узел решетки в первом приближении можно записать в виде $-\frac{1}{2}A_{dd(ff)}S_d^2(f)$, где $A_{dd(ff)}$ — параметр прямого $d-d$ - или $f-f$ -обменного взаимодействия, а $S_d(f)$ — среднее значение относительной намагниченности d - или f -электронов, приходящейся на узел решетки. Энергия $s-d(f)$ -обмена на узел будет равна

*) Sp — символ операции взятия следа (шпура) матрицы, т. е. сумма всех ее диагональных элементов; в данном случае это суммы диагональных элементов матрицы произведения двух операторов $\hat{\rho}\hat{W}$, $\hat{\mathbf{s}}\hat{W}$ и $\hat{\mathbf{P}}\hat{W}$, а также одного оператора $\hat{W}$.

**) О возможности более общего решения задачи см. ниже, гл. III—V.

***) Мы будем допускать, что в металле может иметь место либо прямой $d-d$ - (или $f-f$)-обмен в системе «магнитных» электронов, либо косвенный обмен через электроны проводимости и замкнутые слои (см. § 3).

— $A_{sd(f)} S_d(f) S_s$, где S_s — среднее значение относительной намагниченности электронов проводимости на узел, а $A_{sd(f)}$ — параметр $s-d(f)$ -связи. Добавка к энергии Ферми, связанная с намагниченностью электронов проводимости, равна $\frac{1}{2} A_\Phi S_s^2$, где $A_\Phi = \frac{N\mu_B^2}{\chi_p}$ и $\chi_p = 2\mu_B^2 N(\zeta_0)$ — обычная парамагнитная восприимчивость Паули*). Таким образом, полная энергия кристалла на узел, зависящая от S_s и $S_d(f)$, равна

$$E(S_d(f), S_s) = -\frac{1}{2} A_{dd(ff)} S_d^2(f) - A_{sd(f)} S_d(f) S_s + \frac{1}{2} A_\Phi S_s^2. \quad (5,2)$$

Поскольку энтропия сильно вырожденного газа s -электронов в металлах очень мала ¹⁻⁴, равновесные значения намагниченностей S_s и $S_d(f)$ можно найти из требования, чтобы выражение (5,2) имело наименьшее значение при условии, что $|S_s| \leq S_{s \max}$ и $|S_d(f)| \leq S_{d(f) \max}$. Одно из возможных решений имеет вид

$$S_s = \frac{A_{sd(f)}}{A_\Phi} S_d(f), \quad S_d(f) = S_{d(f) \max}. \quad (5,3)$$

Отношение $A_{sd(f)}/A_\Phi$ составляет величину $\sim \frac{10^{-13} \div 10^{-14}}{10^{-12}} \sim 0,1 \div 0,01$, поэтому намагниченность s -электронов составляет $\sim 1 \div 10\%$ от полной. Подставляя (5,3) в (5,2), находим равновесную энергию $s+d(f)$ -системы

$$E_{\min}(S_d(f)) = -\frac{1}{2} \left[A_{dd(ff)} + \frac{A_{sd(f)}^2}{A_\Phi} \right] S_d^2(f). \quad (5,4)$$

Величина в квадратных скобках в (5,4) — эффективный параметр обмена между внутренними электронами, находящимися во взаимодействии с электронами проводимости

$$A_{\text{эфф}} = A_{dd(ff)} + \frac{A_{sd(f)}^2}{A_\Phi}. \quad (5,5)$$

Проведенное элементарное рассмотрение показывает, что $s-d$ - или $s-f$ -обменная связь может приводить к эффективной обменной связи между внутренними электронами, определяемой параметром

$$A_{\text{косв}} = \frac{A_{sd(f)}^2}{A_\Phi}. \quad (5,6)$$

Этот параметр косвенной связи всегда в данном приближении положителен и поэтому способствует ферромагнитному порядку спинов. Прямая $d-d$ - или $f-f$ -обменная связь может быть любого знака. Следовательно, если $A_{dd(ff)} > 0$, то в переходном металле возможен только ферромагнетизм, если же $A_{dd(ff)} < 0$, то для ферромагнетизма необходимо выполнение условия $A_{\text{косв}} > |A_{dd(ff)}|$, в противном случае возможен лишь антиферромагнетизм. В тех случаях, когда прямой обмен исчезающе мал, атомный магнитный порядок целиком определяется косвенной обменной связью через электроны проводимости.

Следует напомнить, что в $4f$ -металлах возможна также косвенная обменная связь с участием замкнутого $5s^2 5p^6$ -слоя (крамерсовского типа, см. § 3). Более подробное обсуждение полученного результата отложим до § 7 и 8 и обратимся теперь к рассмотрению эффектов, связанных с подмагничиванием электронов проводимости.

в) При общей феноменологической трактовке ферромагнитного металла или полупроводника ⁸⁹ их электронная система рассматривается как

*) В случае квадратичного закона дисперсии для s -электронов $\chi_p \approx \frac{3}{2} \frac{N\mu_B^2}{\zeta_0}$, поэтому $A_\Phi \sim \zeta_0$.

непрерывная среда, характеризуемая плотностью магнитного момента $\mathbf{I}(\mathbf{r})$ и импульса $\mathbf{P}(\mathbf{r})$. Вводя приближенно разделение системы электронов на две подсистемы s - и d - или s - и f -электронов и, следовательно, четыре функции $\mathbf{I}_s(\mathbf{r})$, $\mathbf{I}_{d(f)}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{P}_s(\mathbf{r})$, $\mathbf{P}_{d(f)}(\mathbf{r})$, гамильтониан системы можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{d(f)} + \hat{\mathcal{H}}_s + \hat{\mathcal{H}}_{sd(f)}, \quad (5,7)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_{d(f)}$ — гамильтониан $d(f)$ -подсистемы, зависит только от $\mathbf{I}_{d(f)}$ и $\mathbf{P}_{d(f)}$, $\hat{\mathcal{H}}_s$ — гамильтониан s -подсистемы, функция только $\mathbf{I}_s$ и $\mathbf{P}_s$, и наконец, $\hat{\mathcal{H}}_{sd(f)}$ — гамильтониан, описывающий взаимодействие подсистемы, зависит от всех четырех функций *). Такая общая подстановка задачи не предпринимает вопроса о генезисе обменной связи в $d(f)$ -подсистеме, который должен быть объяснен в ходе самого решения задачи. Однако здесь нас не будет интересовать этот вопрос, поскольку мы исследуем эффекты «подмагничивания» со стороны «магнитных» электронов на спектр и кинетические эффекты электронов проводимости. В этом случае в качестве гамильтониана нулевого приближения можно выбрать сумму первых двух членов (5,7), когда в $\hat{\mathcal{H}}_{d(f)}$ не учитывается влияние s -подсистемы, а в $\hat{\mathcal{H}}_s$ — влияние $d(f)$ -подсистемы. Такой выбор нулевого приближения годен, если выполняются условия

$$A_{sd(f)} \ll \zeta, \quad A_{sd(f)} \ll A_{dd(ff)}. \quad (5,8)$$

Первое условие (5,8) означает малость s — d - или s — f -обменной связи по сравнению с энергией Ферми, и оно выполняется всегда. Второе же условие — малость этих связей по сравнению с прямым обменом — может и не удовлетворяться, например, в силу малости перекрытия d - и особенно f -слоев соседних узлов решетки. Поэтому при нарушении второго условия в (5,8) указанный выбор нулевого приближения означает, что можно независимо рассматривать, с одной стороны, влияние намагниченности $d(f)$ -подсистемы на электроны проводимости (их поляризацию) и обратное влияние подмагниченных s -электронов на $d(f)$ -электроны и, с другой стороны, влияние s — d - или s — f -связи на генезис сильного косвенного обмена между спинами в $d(f)$ -подсистеме.

В качестве энергии возмущения рассматриваемой задачи выберем гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}_{sd}^{**})$ и будем искать поправку к нулевой энергии $\hat{\mathcal{H}}_s$ -электронов проводимости. Их обратным влиянием на $d(f)$ -подсистему также не будем интересоваться (см. ниже гл. III и IV). Электроны проводимости в металле будем рассматривать как газ ферми-частиц с произвольным законом дисперсии (см. ⁹³). Оператор плотности энергии такой квазичастицы с учетом возмущения имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{H}}_s(\mathbf{r}) + \hat{\mathcal{H}}_{sd(f)}(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{H}}_s(\mathbf{r}) - B(\mathbf{r})(\hat{S}_{d(f)}(\mathbf{r})\hat{S}). \quad (5,9)$$

Оператор ***)

$$\hat{\mathcal{H}}_{sd(f)}(\mathbf{r}) = -B(\mathbf{r})(\hat{S}_{d(f)}(\mathbf{r})\hat{S}), \quad (5,10)$$

*) Если учитываются и магнитные взаимодействия, то в (5,7) войдут еще члены, зависящие от внешнего и внутреннего магнитных полей.

**) Такой путь решения был впервые предложен С. П. Шубиным ⁹⁰ и далее разработан одним из нас совместно с Е. А. Туровым ^{91, 92}.

***) Строго говоря, в (5,10) вместо $\hat{S}_{d(f)}$ должна была бы стоять полная намагниченность $s+d$ -системы. Но в силу (5,3) разность между ней и $\hat{S}_{d(f)}$ есть величина малая ($\sim \frac{A_{sd}}{\zeta_0}$), поэтому ее можно не учитывать в принятом приближении в (5,10).

описывающий изотропное ($s - d$)- или ($s - f$)-обменное взаимодействие, выбран в виде простейшего инварианта — скалярного произведения вектора относительной намагниченности $S_{d(f)}(\mathbf{r})d(f)$ -подсистемы на вектор спина S электрона проводимости. Первое слагаемое в (5,9) удовлетворяет требованиям инвариантности относительно трансляций на период $\mathbf{q}_{\text{к.х}}$ кристаллохимической решетки $\hat{\mathcal{H}}_s = (\mathbf{r} + n\mathbf{q}_{\text{к.х}}) = \hat{\mathcal{H}}_s(\mathbf{r})$. Этому же условию должен удовлетворять коэффициент в операторе (5,10) $B(\mathbf{r} + n\mathbf{q}_{\text{к.х}}) = B(\mathbf{r})$. Однако весь оператор (5,9) может и не быть инвариантным относительно таких трансляций, поскольку оператор (5,10) инвариантен относительно трансляций на период магнитной элементарной ячейки $\mathbf{q}_{\text{м.я.}}$, которая в общем случае не совпадает с кристаллохимической, ибо, вообще говоря, $S_{d(f)}(\mathbf{r} + \mathbf{q}_{\text{к.х.я}}) \neq S_{d(f)}(\mathbf{r})$.

Оператор энергии всей системы s -электронов дается выражением

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\sigma} \int \hat{\psi}^*(\mathbf{r}, s) \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}, s) d\mathbf{r}. \quad (5,11)$$

Здесь интегрирование ведется по всему объему кристалла, а суммирование по двум значениям спиновой переменной ($\sigma = \pm \frac{1}{2}$); $\hat{\psi}(\mathbf{r}, s)$ — квантованная волновая функция s -электрона — ферми-частицы (см. § 118 монографии⁷⁵). Если ограничиться первым приближением и произвести усреднение по состояниям внутренних электронов, то можно показать⁸⁹, что закон дисперсии для электронов проводимости примет вид

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\sigma} = \varepsilon_s^0(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} (1 + \sigma \mathbf{m}_{d(f)}) \beta(\mathbf{k}), \quad (5,12)$$

где $\varepsilon_s^0(\mathbf{k})$ — энергия s -электрона как функция квазиимпульса $\mathbf{k}$ (произвольный закон дисперсии) без учета взаимодействия с $d(f)$ -подсистемой; $\sigma_s (\sigma_s = \pm 1)$ — магнитный момент s -электрона в ед. μ_B ; $\mathbf{m}_{d(f)}$ — относительная намагниченность внутренних электронов; $\beta(\mathbf{k})$ — энергетический параметр $s - d(f)$ -взаимодействия, связанный с $B(\mathbf{r})$ *). Скалярное произведение в (5,12) равно $+m_{d(f)}$ или $-m_{d(f)}$ в зависимости от того, совпадает или нет направление проекции спина s -электрона с вектором $\mathbf{m}_{d(f)}$ **). Формула (5,12) имеет силу, собственно говоря, только для низких температур (небольшие отклонения $\mathbf{m}_{d(f)}$ от абсолютного насыщения при 0°K). Однако (5,12) приближенно можно распространить и на область высоких температур (близких к точке Кюри), где уже не справедливо предположение о близости намагниченности $\mathbf{m}_{d(f)}$ к своему насыщению. Оправданием для этого является то, что член с $\mathbf{m}_{d(f)}$ в (5,12) представляет собой малую добавку к первому слагаемому (он линеен относительно параметра малости A_{sd}/ζ_0 , см. формулу (5,8)). Из теории металлов известно далее, что электроны проводимости остаются вырожденными до температур порядка $10\,000^\circ \text{K}$ ($\zeta \gg kT$). Именно поэтому (5,12) можно применять для электронов проводимости в ферромагнитных металлах вплоть до точек Кюри, понимая под $\mathbf{m}_{d(f)}$ среднее статистическое значение намагниченности как функции температуры.

Формулу (5,12) можно наглядно толковать так: в результате $s - d$ - или $s - f$ -обменного взаимодействия на спин s -электрона действует сильное молекулярное квазимагнитное поле, величина которого порядка вейсовского молекулярного поля, и поэтому в газе s -электронов снимается вырождение по спину. Важно также отметить, что появление члена с $\sigma_s \mathbf{m}_{d(f)}$

) $\beta(\mathbf{k}) = \int \psi^(\mathbf{k}, \mathbf{r}) B(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}$, где $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ — волновые функции электрона в кристалле.

**) Формула (5,12) впервые была получена в работах^{91, 92}.

в (5,12) связано не с грубыми модельными представлениями, а вытекает из общей теории и что полученное молекулярное поле, действующее на s -электроны, существенно зависит от состояний внутренних электронов. В результате этого, например вблизи точки Кюри, где намагниченность $m_{d(f)}$ резко зависит от температуры, в «газе» электронов проводимости ферромагнитного металла, в отличие от немагнитных металлов, должно происходить заметное перераспределение этих электронов по импульсам (в области энергии Ферми), а также изменение эффективной массы. Используя обычное формальное определение последней $m^* = \frac{\hbar^2}{a^2} \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}^2} \right)^{-1}$, по закону дисперсии (5,12) находим *)

$$m_{\sigma}^*(\mathbf{k}) = \hbar^2 [\alpha(\mathbf{k}) + \beta'(\mathbf{k}) (\sigma_s m_{d(f)})]^{-1} a^{-2}, \quad (5,13)$$

здесь a — параметр решетки, $\alpha(\mathbf{k})$ — величина порядка энергии Ферми ζ , а $\beta'(\mathbf{k})$ — порядка параметра $s-d(f)$ -обмена. В приближении квадратичного закона дисперсии

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\sigma} = \alpha_0 - \beta_0 (\sigma_s m_{d(f)}) + \frac{1}{2} [\alpha_1 + \beta_1 (\sigma_s m_{d(f)})] k^2, \quad (5,14)$$

где α_0 , β_0 , α_1 и β_1 не зависят от квазиимпульса, вместо (5,13) получаем

$$m_{\sigma}^* = \hbar^2 [\alpha_1 + \beta_1 (\sigma_s m_{d(f)})]^{-1} a^{-2}. \quad (5,15)$$

Если учесть анизотропное — магнитное обменное взаимодействие⁹⁴, то для тензора эффективной массы получим вместо (5,15)⁹⁵

$$m_{\sigma\perp}^* = (\hbar/a)^2 \{2[\alpha_1 - \sigma_s (\beta_1 + R)]\}^{-1}, \quad m_{\sigma\parallel}^* = (\hbar/a^2) \{2[\alpha_1 - \sigma_s (\beta_1 - 2R)]\}^{-1}, \quad (5,16)$$

где $m_{\sigma\perp}^*$ и $m_{\sigma\parallel}^*$ соответственно «продольное» и «поперечное» слагаемые эффективной массы относительно направления намагниченности, а R — некоторая линейная комбинация квазикулоновских и обменных параметров магнитного взаимодействия ($m_{d(f)} = -1$).

Для оценки влияния эффекта подмагничивания на термодинамические свойства ферромагнетика необходимо рассмотреть какой-нибудь из термодинамических потенциалов, например свободную энергию F . Ее определение облегчается тем, что энергия (5,12) одинакова для всех состояний $d(f)$ -электронов с заданным магнитным моментом $m_{d(f)}$. Поэтому F можно записать в виде^{91, 15, 16}

$$F = F_0(m_{d(f)}, T) + F_1(m_{d(f)}, m_s, T), \quad (5,17)$$

где F_0 и F_1 соответственно свободная энергия $d(f)$ -электронов без учета $s-d(f)$ -обмена и s -электронов с учетом этого обмена. Последнюю в силу вырождения можно заменить просто энергией ферми-газа s -электронов. Введем обозначения

$$n = n_+ + n_-, \quad m_s = \frac{n_+ - n_-}{n}, \quad (5,18)$$

где n — полное число s -электронов в единице объема, n_+ и n_- соответственно числа этих электронов с правой и левой проекциями спинов, а m_s — их средняя относительная намагниченность в единицах μ_B . Плотность энергии вырожденного газа равна^{1-4, 63, 15, 16, 91}

$$\frac{3}{5} (n_+ \zeta_+ + n_- \zeta_-), \quad (5,19)$$

*) Можно также использовать более последовательное определение эффективной массы, рассматривая движение s -электрона ферромагнитного металла во внешнем магнитном поле⁹³.

где ζ_+ и ζ_- соответственно энергии Ферми для правых и левых электронов, равные

$$\zeta_+ = \frac{\hbar^2}{2m_+^*} \left(\frac{3n_+}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad \zeta_- = \frac{\hbar^2}{2m_-^*} \left(\frac{3n_-}{4\pi} \right)^{2/3} + \beta_0 m_{d(f)}. \quad (5,20)$$

Используя (5,14), (5,15), (5,17) — (5,20) с точностью до постоянных слагаемых, находим

$$F(m_{d(f)}, m_s, T) = F_0(m_{d(f)}, T) + n[-\beta_0 m_s m_{d(f)} + \lambda(\alpha_1 + \beta_1 m_{d(f)})(1 + m_s)^{5/3} + \lambda(\alpha_1 - \beta_1 m_{d(f)})(1 - m_s)^{5/3}], \quad (5,21)$$

где $\lambda = (3\pi^2)^{5/3} (10\pi^2)^{-1} \sim 3$. Из условий минимума (5,21) можно в принципе найти равновесные значения намагниченностей $m_{d(f)}$ и m_s . Если воспользоваться малостью отношений β_0/ζ_0 и $\beta_1/\zeta_0 (\ll 1)$, то получим

$$m_s = c m_{d(f)}, \quad c = \frac{3}{2} \left(\frac{\beta_1}{\alpha_1} - \frac{3}{5} \frac{\beta_0}{\alpha_1} \right) \sim 0,1 \div 0,01. \quad (5,22)$$

Поскольку коэффициент c в первом приближении не зависит от T , то $m_{d(f)}$ и m_s вблизи точки Кюри имеют одинаковую температурную зависимость $\sim (\theta - T)^{1/2}$, как это показано в^{91, 15}.

Полученные выражения позволяют в принципе объяснить одну из возможных причин явления дробности атомных магнитных моментов ферромагнитных металлов^{15, 91, 96}. Действительно, те значения атомных моментов, которые удовлетворяют минимуму (5,21) даже при 0° К не обязаны быть целыми числами (в ед. μ_B). Эта дробность при 0° К и дробность при высоких температурах, определяемая через постоянные Кюри (см. § 2), вообще говоря, будут проявляться различным образом. Правда, этот «эффект дробности», конечно, не является единственным и даже может быть главным (см. § 2—4 и гл. 5).

Для объяснения природы «аномалий» кинетических коэффициентов в ферромагнитных металлах (а также и в парамагнитных переходных металлах) существуют две причины специфических «аномалий» по сравнению с такими же свойствами нормальных металлов. Во-первых, из-за наличия двух сортов (по крайней мере) носителей тока (s - и d -электронов, например) и повышенной плотности уровней у ферми-поверхности возникают дополнительные возможности для рассеяния носителей тока ($s \rightarrow d$ -переходы по Мотту⁶⁸ и рассеяния на магнитных неоднородностях^{4, 98, 99}). Все это может внести свои особые аддитивные добавки в электросопротивление. Во-вторых, на величине кинетических коэффициентов может также сказываться и изменение энергетического спектра s -электронов в переходных металлах, обладающих магнитным порядком (ферро- или антиферромагнитным). Это может привести к иной температурной зависимости даже в фоновой части удельного электросопротивления. Действительно, например, в случае высоких температур (по сравнению с дебаевской температурой металла) в ферромагнитном металле время столкновения (релаксации) электронов проводимости τ_ϕ зависит от температуры не только благодаря столкновениям электронов с фононами, число которых меняется с температурой, но и благодаря зависимости химического потенциала ζ_0 -электронов от температуры через намагниченность (см. формулу (5,20)). Как известно^{1-4, 63}, время τ_ϕ обратно пропорционально среднему квадрату амплитуды тепловых колебаний решетки (что и дает обычную фоновую зависимость от температуры $\tau_\phi \sim \frac{1}{T}$), а также плотности состояний электронов вблизи поверхности Ферми, которая в свою очередь обратно пропорциональна градиенту энергии в пространстве

квазиимпульсов у этой же поверхности (см. формулу (4,7)) $|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\sigma}|_{\xi}^{-1}$. Наконец, τ_{ϕ} также прямо пропорционально квадрату квазиимпульса у поверхности Ферми $k_{(\varepsilon=\xi)}^2$. В итоге фононное время релаксации для электронов проводимости ферромагнетика будет равно

$$\tau(\xi_{\pm}) = \frac{A'}{T} [k_{(\varepsilon=\xi_{\pm})}]^{-2} (\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pm})_{\xi_{\pm}}, \quad (5,23)$$

где в A' собраны все постоянные, не зависящие от T и от $(m_{d(f)} + m_s)$. Величины $k_{(\varepsilon=\xi_{\pm})}$ можно определить через соответствующие плотности ферми-газа ^{1-4, 63}

$$k_{(\varepsilon=\xi_{\pm})} = h \left(\frac{3n_{\pm}}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (5,24)$$

Для градиента энергии в силу (5,14) и (5,24) находим

$$\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pm} = h (\alpha_1 \pm \beta_1 m_{d(f)}) \left(\frac{3n_{\pm}}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (5,25)$$

Подставляя (5,24) и (5,25) в (5,23), получаем

$$\tau^{\pm}(\xi) = \frac{A}{T} (\alpha_1 \pm \beta_1 m_{d(f)}) \left(1 \pm \frac{1}{3} m_s \right), \quad (5,26)$$

где A не зависит от T . С помощью формулы Друде (см. п. е.) в § 2) $\sigma_{\pm} = \frac{n_{\pm} e^2}{m_{\pm}^*} \tau^{\pm}(\xi)$ для s -электронов с различными проекциями спина можно, используя вышеприведенные формулы, получить выражение для ферромагнитной «аномалии» электросопротивления (точнее, его фононной части) ферромагнитных переходных металлов, обусловленной и з м е н е н и е м энергетического спектра электронов проводимости. Это добавочное сопротивление равно

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = c' (m_{d(f)} + m_s)^2, \quad (5,27)$$

где через ρ_0 обозначено «нормальное» фононное сопротивление, а c' — константа. Сравнение этой формулы с опытом имеет смысл производить в совокупности с вкладом в электросопротивление, который обусловлен дополнительным рассеянием носителей тока на магнитных неоднородностях (а также вообще говоря и при учете $s-d$ -переходов ⁶⁸). Эти процессы рассмотрены во многих работах ^{1, 49, 98 103}, более детально этот вопрос мы рассмотрим в § 16 гл. IV. См. также работу ⁸⁷.

В рамках этих же простых соображений удалось объяснить одну из причин ферромагнитных аномалий и других свойств металлов: оптических ¹⁰⁴, магнетооптических ¹⁰⁵, фотоэлектрических ¹⁰⁶, термоэлектронных ¹⁰⁷, поглощения звука ¹⁰⁸, рентгеновских спектров ¹⁰⁹, парамагнитной восприимчивости ¹¹⁰.

г) Полученные результаты для вычисления эффектов «подмагниченных» электронов проводимости в ферромагнитных металлах можно обобщить и на случай ферромагнитных полупроводников ^{111, 112}. В этом случае формула (5,12) для закона дисперсии электронов проводимости означает, что энергия активации (щель ΔE) и ширина полосы проводимости или эффективная масса носителя тока зависят от намагниченности полупроводника, различно для разных проекций спина носителя. Например, если состояние с $k=0$ соответствует наименьшей энергии («дну» полосы проводимости ¹¹²), то энергия активации согласно (5,14) равна

$$\Delta E = \alpha_0 - \beta_0 (\sigma_s \mathbf{m}_{d(f)}), \quad (5,28)$$

где $\alpha_0 = \Delta E_0$ — энергия активации парамагнитного состояния ($m_{d(f)} = 0$). Из (5,28) видно, что независимо от знака параметра s — $d(f)$ -связи полоса проводимости расщепляется на две подполосы из-за снятия спинового вырождения носителей тока. Поэтому из самых общих соображений можно ожидать появления ферромагнитных аномалий при переходе через точку Кюри для тех свойств полупроводника, которые зависят от величины энергии активации элементарных возбуждений. Электропроводность ферромагнитного полупроводника в парамагнитной области зависит от T по формуле

$$\sigma_p = A_p \exp \left(-\frac{\Delta E_0}{kT} \right), \quad (5,29)$$

где A_p — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от T . Ниже точки Кюри вместо (5,29) в силу (5,28) будем иметь

$$\sigma_f = A_p e^{-\Delta E_0/kT} [c_1 e^{\beta m_{d(f)}/kT} + c_2 e^{-\beta_0 m_{d(f)}/kT}], \quad (5,30)$$

где c_1 и c_2 слабо зависят от T и при $m_{d(f)} = 0$ $c_1 = c_2 = 1/2$. Асимптотическое поведение $\ln \varrho_f$ ($\varrho_f = \sigma_f^{-1}$ — удельное электросопротивление) при температурах значительно ниже точки Кюри ($m_{d(f)} \rightarrow 1$ и $\beta_0 \gg k\Theta_f$) дает *)

$$\ln \bar{\varrho}_f = \ln (A_p \bar{c}_1) + \frac{(\Delta E_0 - \beta_0)}{kT}, \quad (5,31)$$

где черта сверху означает асимптотическое значение, а в парамагнитной области

$$\ln \varrho_p = -\ln A_p + \frac{\Delta E_0}{kT}. \quad (5,32)$$

Таким образом, при переходе от (5,31) к (5,32) должно иметь место увеличение тангенса угла наклона прямой $\ln \varrho = f(1/T)$ (см. рис. 15, а — з). По величине этого уменьшения $\Delta E = -\beta_0$ можно непосредственно определить параметр обменного взаимодействия. При достаточно большой его величине ($\beta_0 > \Delta E_0$) может произойти даже изменение знака температурного коэффициента электросопротивления, т. е. переход к металлической проводимости (рис. 15, в и з). Можно произвести экстраполяцию прямолинейного участка кривой $\ln \bar{\varrho}_f$, даваемого формулой (5,31), до точки Кюри Θ_f и вычесть из полученной величины $\ln \varrho_p$ для той же точки; это даст

$$\begin{aligned} \delta &= \ln \bar{\varrho}_f \left(\frac{1}{\Theta_f} \right) - \ln \varrho_p \left(\frac{1}{\Theta_f} \right) = \\ &= - \left[\ln \bar{c}_1 + \frac{\beta_0}{k\Theta_f} \right]. \end{aligned} \quad (5,33)$$

Таким образом, асимптотическая прямая (5,31), кроме излома в точке Кюри, будет испытывать и скачок δ по отношению к прямой $\ln \varrho_p$. Направление этого скачка определяется знаком выражения в правой части (5,33).

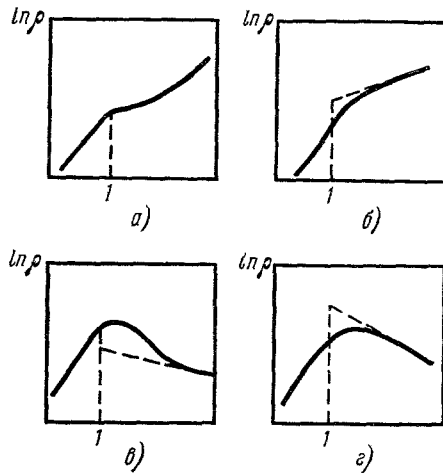


Рис. 15. Различные типы «аномалий» удельного электросопротивления ферромагнитных полупроводников. По оси абсцисс отложено Θ_f/Θ .

*) Для определенности принято, что $\beta_0 > 0$. При $\beta_0 < 0$ в выражении (5,31) необходимо заменить c_1 на c_2 и β_0 на $|\beta_0|$. Физический результат будет тот же.

Поскольку второй член в скобке всегда больше нуля, знак δ определяется величиной s_1 . Экспериментальные кривые, типа приведенных на рис. 15, а, отчетливо наблюдались Беловым и др.^{54а} в ферритах марганца. Излом кривой $\ln \rho$ вблизи точки Кюри в нескольких ферритах был обнаружен ранее Комаром и Ключиным^{54а}. В некоторых из них можно было заметить слабое искривление типа рис. 15, а. В ферритах, в которых наблюдался только излом, возможно, имеют место аномалии типа рис. 15, б. По-видимому, аномалию типа рис. 15, в в медно-цинковом феррите наблюдал также Сучков^{54а}. Аномалии типа рис. 15, б — в были найдены Фольгером^{54а} в ферромагнитных соединениях марганца со структурой перовскита — манганитах.

Полученные формулы для ферромагнитного металла и полупроводника с одной магнитной подрешеткой были обобщены на случай антиферромагнитных полупроводников атомных и полярных^{112, 113}, а также ферритов^{113, 114, 112}, в которых имеется две и более магнитных подрешеток.

В ферромагнитном металле $s - d(f)$ -обменное взаимодействие приводит к подмагничиванию электронов проводимости, в случае же антиферромагнитного металла влияние спин-системы на s -электроны имеет другой характер. В силу $s - d(f)$ -обмена локализация s -электрона с различными проекциями спина около узлов различных магнитных подрешеток становится энергетически неравноценной. Благодаря этому происходит существенное изменение закона дисперсии для s -электронов, аналогичное тому, какое имеет место в теории бинарных упорядочивающихся сплавов¹¹⁵. Как показал Ирхин¹¹⁶, в случае антиферромагнитного металла с двумя коллинеарными и эквивалентными магнитными подрешетками (в приближении сильной связи зонной теории, а также для случая высоких температур, т. е. вблизи точки Нееля Θ_N) закон дисперсии для s -электронов имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1(\mathbf{k}) &= L - \frac{1}{2} (\mu^2 \lambda^2 + 4 \left| \sum_{\mathbf{n}} L(\mathbf{h}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{h}} \right|^2)^{1/2}, \\ \varepsilon_2(\mathbf{k}) &= L + \frac{1}{2} (\mu^2 \lambda^2 + 4 \left| \sum_{\mathbf{n}} L(\mathbf{h}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{h}} \right|^2)^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (5,34)$$

где μ — относительная намагниченность подрешетки d - или f -электронов ($\mu \ll 1$), а L , λ и $L(\mathbf{h})$ — параметры $s - d(f)$ -обмена; L и $L(\mathbf{h})$ содержит также квазикулоновские члены $s - d(f)$ -связи. Из (5,34) следует, что в парамагнитной области ($\mu \equiv 0$) имеет место обычный дисперсионный закон для s -электронов зонной модели. При температурах ниже точки Нееля ($T < \Theta_N$) $\mu \neq 0$ и согласно (5,34) в центре энергетической полосы s -электронов антиферромагнитного металла возникает щель запрещенных энергий величиной $\sim \mu |\lambda|$. Поскольку вблизи Θ_N намагниченности подрешеток быстро меняются с температурой, в этой области температур можно ожидать резких антиферромагнитных «аномалий» различных физических свойств, в том числе и электропроводности. Здесь можно выделить два предельных случая¹¹⁶: 1) поверхность Ферми расположена точно в середине полосы проводимости (до ее расщепления)* и 2) поверхность Ферми проходит вблизи края полосы проводимости.

В первом случае ниже точки Нееля появляющаяся энергетическая щель будет разделять свободную и целиком заполненную подполосы (5,34), что должно одновременно при переходе точки Нееля приводить к переходу из металлического в полупроводниковое состояние. Учитывая лишь экспоненциальную часть зависимости электропроводности

*) Этот случай возможен, например, в объемноцентрированной кубической решетке, в которой на каждый атом приходится один s -электрон.

(см., например, 5,29)) от T и используя (5,33), имеем

$$\sigma \sim \exp \left[-\frac{\mu(T)\lambda}{2kT} \right]. \quad (5,35)$$

Из (5,35) видно, что энергия активации в данном случае сама зависит от T . Это должно несколько исказить обычный полупроводниковый ход электропроводности с T , особенно вблизи Θ_N .

Во втором предельном случае можно воспользоваться приближением эффективной массы (см. 1-4, 63) и провести обычное для зонной теории вычисление электросопротивления для высоких и низких температур. Это дает ¹¹⁶

$$\begin{aligned} \varrho &= \alpha T + \beta \mu^2(T) T & (T \gg \Theta_D), \\ \varrho &= \alpha' T^5 + \beta' \mu^2(T) T^5 & (T \ll \Theta_D), \end{aligned} \quad (5,36)$$

где α , α' и β , β' — величины, не зависящие от T , а Θ_D — температура Дебая. Первые слагаемые в (5,36) дают обычные фононные вклады в электропроводность, а вторые возникли в результате изменения энергетического спектра s -электронов при появлении антиферромагнитного упорядочения *).

В случае произвольного расположения (и формы ⁹³) поверхности Ферми в антиферромагнитном металле эффекты, характерные для двух рассмотренных предельных случаев, будут как-то накладываться друг на друга. Полученные здесь результаты достаточно хорошо согласуются качественно с опытными данными, например для марганца ^{53a}. Грубость изложенного расчета, конечно, не позволяет говорить о количественном сравнении теории и опыта для рассматриваемого явления.

Туров и Ирхин ¹¹² распространили эти расчеты на случаи антиферромагнитных полупроводников и на ферромагнетики, а Гитерман и Ирхин ¹¹⁴ рассчитали случай антиферромагнитных полярных кристаллов. За подробностями этих расчетов мы отсылаем читателей к оригинальным статьям.

В области низких температур имеют место специфические для ферромагнитных и антиферромагнитных металлов добавочные электросопротивление и теплосоппротивление, обусловленные столкновениями s -электронов с ферромагнонами, которые благодаря специфической зависимости от T могут в определенном интервале температур превосходить по величине фононные сопротивления. Идея о существовании этого эффекта была впервые высказана в работах ^{117, 118}; более подробные расчеты были проведены в работах ¹¹⁹. В детальных исследованиях Турова ¹²⁰⁻¹²² было показано, что ферромагнитная часть электросопротивления $\varrho_{ф.м}$ в общем случае выражается сложной функцией и может быть лишь приближенно представлена в виде суммы двух членов:

$$\varrho_{ф.м} = a_1 T + a_2 T^2, \quad (5,37)$$

где a_1 и a_2 — величины, не зависящие от T . Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в § 16 гл. IV.

д) В заключение данного параграфа рассмотрим еще один вопрос, связанный с $s-d(f)$ -обменом, а именно вопрос о влиянии спиновой и электронной системы переходного металла на атомные ядра его ионов: так называемое явление ориентации атомных ядер в кристаллах, обусловленное взаимодействием между магнитными моментами

*) Здесь, так же как и в случае ферромагнитных металлов, следует иметь в виду существование возможностей других причин для антиферромагнитных аномалий кинетических эффектов (см. 49, 98-102). Кроме того, при низких температурах ($T \ll \Theta_D$) может уже не выполняться условие $\mu \ll 1$ (см. ниже и § 16).

электронных орбит и спинов, с одной стороны, и ядерными магнитными моментами, с другой. В изолированных атомах это взаимодействие приводит к сверхтонкой структуре (СТС) спектральных линий и поэтому носит название «сверхтонкой» или СТС с в я з и ^{58, 123}. Методы радиоспектроскопии и, в частности, парамагнитный резонанс позволяют изучать СТС связи и в твердом теле, что дало богатую информацию об электронной структуре ионов в различных соединениях ^{58, 167, 168}. Поскольку в ферромагнитных кристаллах резонансные линии обычно очень широкие, для них затруднительно разрешить компоненты СТС структуры. Поэтому в ферромагнитных металлах и сплавах используются другие экспериментальные методы определения СТС. Вместе с тем знание СТС связи для ферромагнетиков и антиферромагнетиков, в особенности металлических, может дать в принципе важную информацию о состоянии электронов, ответственных за магнитный атомный порядок. В ферромагнитном кристалле благодаря его спонтанной намагниченности M_s при $T < \Theta_f$ каждое атомное ядро находится в некотором эффективном магнитном поле $H_{эфф}$ одинаковой величины и направления внутри ферромагнитного домена *). Если ядра обладают магнитным моментом $\mu_{яд}$ и спиновым квантовым числом I , то возможна $2I+1$ -ориентация ядра относительно $H_{эфф}$, и разности энергии для каждого из двух соседних ориентаций равны $\mu_{яд}H_{эфф}/2I$. При высоких температурах все ядерные спины хаотически распределены по всем возможным ориентациям. Однако при низких температурах $kT \ll \mu_{яд}H_{эфф}/2I$ все ядерные спины будут параллельны $H_{эфф}$, т. е. будет иметь место полная ориентация ядер в объеме каждого ферромагнитного домена. Поскольку степень ядерной поляризации зависит известным образом от больцмановского фактора, $H_{эфф}$ можно определить, если известны ядерная поляризация, $\mu_{яд}$, I и T . В настоящее время используют три экспериментальных метода для определения $H_{эфф}$ в ферромагнетиках **).

1) Метод определения $H_{эфф}$ по измерению анизотропии γ - или β -излучения. В этом методе используется тот факт, что γ - или β -излучение, испускаемое радиоактивными ядрами при их распаде, анизотропно. При высоких температурах, когда ядерные спины ориентированы хаотически, суммарная интенсивность радиоактивного излучения образца изотропна. При низких же температурах, когда возникает упорядоченное распределение ядерных спинов относительно самопроизвольной намагниченности M_s электронов ферромагнетика, излучение в домене становится анизотропным, а если образец намагнитить до насыщения, то суммарное излучение образца также будет анизотропным. В качестве меры (фактора) анизотропии выбирают величины

$$\varepsilon_{\gamma, \beta} = \frac{W_{\gamma, \beta} \left(\frac{\pi}{2} \right) - W_{\gamma, \beta} (0)}{W_{\gamma, \beta} \left(\frac{\pi}{2} \right)}, \text{ где } W_{\gamma, \beta}(\Theta) \text{ — интенсивность } \gamma\text{- или } \beta\text{-излуче-}$$

ния в направлении, составляющем угол Θ с M_s ***). Используя формулу для

*) Это поле, имеющее в основном *внутриатомный* характер, не следует смешивать с межатомным обменным полем, ответственным за ферромагнитный порядок в кристалле

**) Идея этого метода впервые была высказана Хуцишвили ¹²⁴ Первые опыты по измерению анизотропии γ -излучения поляризованных ядер были проведены Алексеевским и Щеголевым ¹²⁵ и Заварицким (см в работе ^{124б}), а также группой исследователей под руководством Курти ¹²⁶ для Co-60 в поли- и монокристаллических образцах кобальта при $T \sim 0,03 - 0,08^\circ \text{ К}$. Самойлов, Складневский и Степанов ¹²⁷ распространили этот метод на случай поляризации ядер диамагнитных элементов в ферромагнитном кристалле, а также путем использования измерений анизотропии β -излучения

***) Поскольку $W_{\gamma}(\pi) = W_{\gamma}(0)$, то для наблюдения суммарной анизотропии γ -излучения ферромагнитного образца достаточно иметь в нем домены только с 180° -ным типом соседств даже в размагнитенном состоянии.

углового распределения γ -, β -лучей¹²⁸, можно получить приближенное выражение для $\varepsilon_{\gamma, \beta}$ (см. ^{127в}):

$$\varepsilon_{\gamma} = \text{const} \left[\frac{\mu_{\text{яд}} H_{\text{эфф}}}{IkT} \right]^2, \quad \varepsilon_{\beta} = \text{const} (I+1) \frac{v}{c} \left[\frac{\mu_{\text{яд}} H_{\text{эфф}}}{IkT} \right], \quad (5,38)$$

где const зависят от характера радиоактивного распада спина ядра^{127в}, v — скорость β -частиц, а c — скорость света. Из (5,38) видно, что анизотропия γ -излучения позволяет определить величину $H_{\text{эфф}}$, а анизотропия β -излучения — также и знак этого поля. Опыт^{125, 126, 127} подтвердил зависимость формулы (5,38). На рис. 16 приведена типичная кривая зависимости $\sqrt{\varepsilon}$ от $1/T$ ^{127б}; для $H_{\text{эфф}}$ получаются величины $\sim 10^5 \div 10^6$ э. Измерения анизотропии β -излучения для ядер Co^{60} в сплаве кобальта с железом показали отрицательный (по отношению к M_s) знак $H_{\text{эфф}}$ ¹²⁷.

2) Метод определения $H_{\text{эфф}}$ по измерению добавочной теплоемкости, связанной с поляризацией ядер в кристаллах. Эта теплоемкость $C_{\text{о.я}}$ достигает максимума при $kT_1 \sim \frac{\mu_{\text{яд}} H_{\text{эфф}}}{2I}$, а при $T > T_1$ она имеет вид (см. добавление к работе¹²⁹)

$$\frac{C_{\text{о.я}}}{R} \cong (I+1) I \left(\frac{\mu_{\text{яд}} H_{\text{эфф}}}{IkT} \right)^2. \quad (5,39)$$

Поскольку ниже 1°K все другие вклады в теплоемкость (от решетки, электронов проводимости и спиновых волн) исчезающе малы, на опыте практически измеряется $C_{\text{о.я}}$, по которой и находят $H_{\text{эфф}}$ ^{**}). На рис. 17

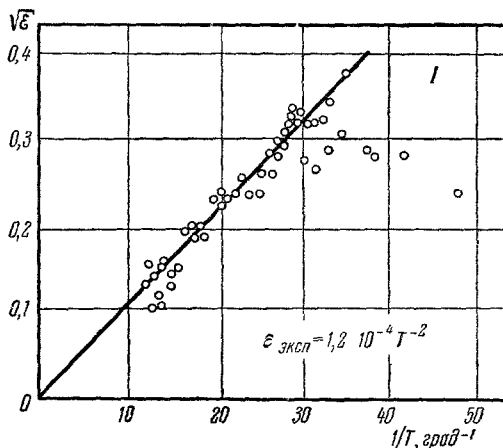


Рис. 16. Зависимость фактора анизотропии γ -излучения радиоактивных ориентированных ядер в кристалле от температуры^{127б}.

*) На рис. 16 указана величина среднего разброса опытных точек; последние до температуры $0,04^\circ \text{K}$ хорошо лежат на прямой $\sqrt{\varepsilon} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-2} T^{-1}}$. Отклонения от нее при более низких температурах, по-видимому, связаны с максимумом C кобальта, благодаря чему образец не успевает охладиться до температуры соли^{127б}.

^{**}) Первые указания на применение этого метода были даны Хиром и Эриксоном¹³⁰, которые провели первый эксперимент на кобальте¹³¹ и нашли для $H_{\text{эфф}}$ значение 183 кэ . Ари, Курти и Петерсон¹³² повторили эти опыты и нашли $H_{\text{эфф}} = 200 \text{ кэ}$. Курти и Саффрат¹³³ измеряли C для редкоземельных металлов гадолиния и тербия. Для Gd не была найдена слагающая $C_{\text{о.я}}$, по-видимому, из-за какой-то добавочной аномалии в теплоемкости, объяснение которой еще не найдено. В случае Tb ниже 1°K ясно наблюдался подъем в кривой C/R (см. рис. 17), связанный с ядерной поляризацией. Согласно (5,39) было определено поле $H_{\text{эфф}}$, которое оказалось равным 5700 кэ . Его можно было сравнить со значением $H_{\text{эфф}} = 6100 \text{ кэ}$, найденным из опытов по парамагнитному резонансу¹³⁴ для этил-сульфата тербия. Отсюда видно, что в металле и неметаллической соли СТС взаимодействие практически одинаково (небольшое различие может быть объяснено различным распределением электронной плотности в $4f$ -слое иона Tb). Следовательно, роль электронов проводимости в формировании $H_{\text{эфф}}$, видимо, не очень велика.

приведена кривая C/R для тербия по данным ¹³³, из которой пересчет дает для $H_{\text{эфф}}$ величину 5700 кэ *).

Величины $H_{\text{эфф}}$, определенные любым из этих двух методов, можно сравнить, например, со значением того же поля, найденным в парамагнитных солях для тех же ионов, или изучать изменение этого поля при

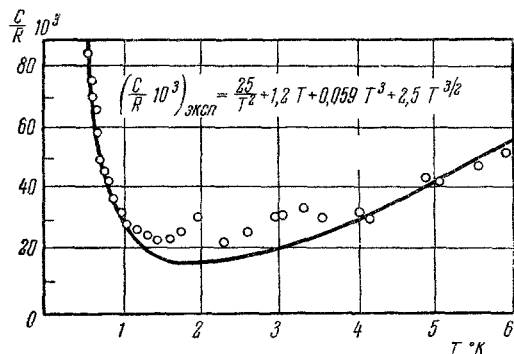


Рис. 17. Температурная зависимость теплоемкости тербия в области низких температур

Суммарная теплоемкость складывается из теплоемкостей решетки ($\sim T^3$), электронов проводимости ($\sim T$), ферромагнетиков ($\sim T^{3/2}$) и ядерной C_0 я. (По данным работы ¹³³.)

ределения величины и знака $H_{\text{эфф}}$, действующего в ферромагнитных кристаллах на атомные ядра. В случае γ -излучения ядер Fe^{57} с энергией 14,4 кэв, возникающего при распаде Co^{57} , спектральная линия имеет очень малую естественную ширину, поэтому удается разрешить СТС для перехода с энергией 14,4 кэв ^{136, 137}. Эти опыты дали для $H_{\text{эфф}} = 3,33 \cdot 10^5$ э. С помощью наложения внешнего магнитного поля в 20 кэ, уменьшающего величину СТС расщепления, было доказано, что направление $H_{\text{эфф}}$ противоположно m_s . Последнее было также показано и для кобальта ¹³⁸. Исследовался также случай ядер Dy^{161} при комнатных температурах и было найдено, что $H_{\text{эфф}} \sim 2 \cdot 10^6$ э ^{139, 127}. В табл. X, взятой из работы ¹⁶⁹, дана сводка экспериментальных данных по измерению полей $H_{\text{эфф}}$ на ядрах в различных веществах. Там же указана температура опыта, метод измерения $H_{\text{эфф}}$, симметрия расположения узла кристаллической решетки, занятой изучаемым ионом (в тех случаях, когда эта симметрия сообщается в соответствующем источнике), а также знак поля относительно намагниченности системы электронов. В табл. X также указаны все литературные источники.

*) Кривая рис. 17 дает сумму теплоемкости решетки ($\sim T^3$), ферромагнетиков $\sim T^{3/2}$ и ориентированных ядер ($\sim 1/T^2$); на рис. 17 приведено соответствующее разделение.

**) Недавно Вей, Ченг и Бек ¹⁶⁶ измерили ядерную магнитную теплоемкость (5,39) от 1,6° до 4,2° К в двух ферромагнитных сплавах одной структуры (объемноцентрированная кубическая решетка): $\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$ и $\text{V}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}$ и нашли, что на ядро Co в первом сплаве действует поле $H_{\text{эфф}} \sim 342$ кэ, а на ядро V во втором сплаве ~ 61 кэ. Это различие в величине $H_{\text{эфф}}$ авторы, следуя работе ^{137а}, объясняют тем, что ядро Co^{59} находится под действием $H_{\text{эфф}}$, которое возникает главным образом из-за подмагничивания s -электронов собственного ионного остова (т. е. Co), создаваемого их ($s-d$)-обменной связью с $3d$ -электронами этого же остова, обладающими нескомпенсированным магнитным моментом. В случае же иона ванадия, по-видимому, его остов лишен нескомпенсированного момента $3d$ -электронов, и поэтому вклад в $H_{\text{эфф}}$ вносит то же подмагничивание s -электронов остова этого иона ванадия, которое в данном случае возникает благодаря более слабой ($s-d$)-обменной связи с соседними ионами железа.

изменении состава изучаемого сплава или изменении кристаллической структуры **).

3) Метод определения $H_{\text{эфф}}$ по зеемановскому мультиплету ядер, созданному $H_{\text{эфф}}$ с помощью измерения Мёссбауэра-эффекта. Открытое в 1956 г. Мёссбауэром ¹³⁵ резонансное поглощение γ -квантов в кристаллах нашло уже многочисленные практические применения для изучения многих физических явлений (см., например, обзоры ¹³⁶), в том числе и для оп-

Таблица X

Эффективное поле $H_{\text{эфф}}$, действующее на ядра в ферро- и антиферромагнетиках¹⁸⁹

Ядра	Вещество	$H_{\text{эфф}} \cdot 10^5 \text{э}$	Метод определения	Температура опыта, °К	Литература
^{57}Fe	Fe	-3,42	М	0	187
	Co	3,30	ЯМР	295	171
	Ni	$3,12 \pm 0,05$	М	0	146
	CoPd	3,3	»	88	137, 172
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (тетра)	YIG	$3,92 \pm 0,05$	»	Комнатная	173
		3,90	»	»	174
		3,9	ЯМР	»	175
		$3,90 \pm 0,07$	М	»	176
		4,6	»	Жидкий воздух	174
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (окт)	YIG	$4,74 \pm 0,06$	»	Комнатная	173
		4,85	»	»	174
		4,7	ЯМР	»	175
		$4,90 \pm 0,07$	М	»	176
		5,4	»	Жидкий воздух	174
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (тетра)	DyIG	3,90	»	Комнатная	174
		4,6	»	Жидкий воздух	174
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (окт)	DyIG	4,85	»	Комнатная	174
		5,4	»	Жидкий воздух	174
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	GdIG	4,0 и 4,9	ЯМР	Комнатная	175
^{57}Fe	Fe_3O_4	5	М	»	146
		$4,70 \pm 0,20$	»	»	176
		$4,50 \pm 0,20$	»	»	177
		$5,0 \pm 0,20$	»	»	177
		$4,5 \pm 0,20$	»	»	177
		$5,1 \pm 0,20$	»	»	177
		(тетра)	»	85	177
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$4,5 \pm 0,20$ (окт)	»	85	177
		5,1	»	Комнатная	146
$^{57}\text{Fe}^{3+}$		$5,1 \pm 0,20$	»	»	177
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5,15	»	»	178
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$5,0 \pm 0,1$	»	»	179
		$5,05 \pm 0,20$	»	300	177
		$5,15 \pm 0,20$	»	85	177
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	Mg·O	5,50	ЭПР	1,3	180
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	FeF_2	3,40	М	0	145
^{59}Co	Co (г. п. к.)	2,134	ЯМР	Комнатная	168
	Co (г. п. у.)	2,28	»	0	171
	Co	2,20	Сяд	0	131, 132
	Fe	3,20	»	0	131, 132
	Ni	0,80	»	0	131, 132
	Fe	$3,0 \pm 0,2$	М	4,5	181
	$\text{Co}_{0,83}\text{Fe}_{2,17}\text{O}_4$	$4,10 \pm 1,0$	Сяд	0	182
	Ni	1,70	ЯМР	Комнатная	183
		-1,70	М	»	184
^{119}Sn	Fe	$-0,81 \pm 0,04$	»	100	142, 185
	Co	$-0,205 \pm 0,015$	»	100	142, 185
	Ni	$+0,185 \pm 0,01$	»	100	142, 185
	Mn_2Sn	-0,45	»	0	186
	Mn_4Sn	+2,00	»	0	186
^{198}Au	Fe	7,5	ПЯ	0,015	127
^{114}In	Fe	1,8	ПЯ	0,015	127
^{122}Sb	Fe	2,0	ПЯ	0,015	127

М—Мёссбауэр-эффект, ЯМР—ядерный магнитный резонанс, ЭПР—электронный парамагнитный резонанс, ПЯ—поляризация ядер. Если в работе указана симметрия узла радиоактивного ядра, то она указана в таблице. Знаки поля + или - указаны явно, если их нет, то это означает, что они не известны.

Следует подчеркнуть, что поля $H_{\text{эфф}}$ при условии их правильного объяснения могут дать весьма ценную информацию о распределении «магнитных» электронов в кристалле, а также помочь выяснению физической природы магнитных свойств переходных металлов (генезис обменной связи и т. п.). Уотсон и Фримен опубликовали недавно подробное исследование¹⁶⁹, в котором они пытаются выяснить происхождение эффективных полей в магнитных материалах. В основу их рассмотрения кладется предположение, что основной причиной этих полей являются эффекты обменной поляризации внутренних s -электронов ионных остовов кристаллической решетки, вызываемые их обменной связью с нескомпенсированными магнитными моментами $3d$ - или $4f$ -электронов этих же остовов. Непосредственное же воздействие на ядра осуществляется фермиевским контактным механизмом^{140, 141}. Гамильтониан этого взаимодействия между одним ядром и одним электроном равен

$$\hat{\mathcal{H}} = -gg_{\text{яд}}\mu_B\mu_{\text{яд}} \left\{ \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \mathbf{I} \mathbf{S} + r^{-3} \mathbf{I} (\mathbf{L} - \mathbf{S}) + 3r^{-5} (\mathbf{I} \mathbf{r}) (\mathbf{S} \mathbf{r}) \right\}, \quad (5,40)$$

где $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$ и $\mathbf{I}$ — соответственно операторы электронного орбитального, спинового и ядерного спинового моментов; g и $g_{\text{яд}}$ — электронный и ядерный факторы спектроскопического расщепления. Член с дельта-функцией в (5,40) называется контактным взаимодействием Ферми; он отличен от нуля только для s -электронов, волновая функция которых не имеет узлов на ядре. Напротив, для d -электронов два последних дипольных члена в (5,40) равны нулю. Таким образом, фермиевскому контактному взаимодействию можно сопоставить эффективное магнитное поле, которое равно

$$H_c = \frac{8\pi}{3} g\mu_B S |\psi(0)|^2, \quad (5,41)$$

где $q(0) = |\psi(0)|^2$ — плотность s -электронов в ядре. Опыт показывает, что во многих магнитных веществах знак $H_{\text{эфф}}$ оказывается отрицательным по отношению к электронной намагниченности кристалла. Анализ данных по измерению $H_{\text{эфф}}$ для $3d$ -металлов, ферритов, редкоземельных ферритов со структурой граната, а также ряда солей позволили Уотсону и Фриману¹⁶⁹ в противоположность прежним высказываниям, например в известной работе Маршалла¹²⁹, утверждать, что основной вклад в $H_{\text{эфф}}$ почти всегда дает обменная поляризация s -электронов ионных остовов кристаллической решетки со спиновой плотностью неспаренных d - или f -электронов. Как впервые было указано в работе Маршалла¹²⁹, кроме вклада H_c из (5,41), в эффективное поле входит еще локальное магнитное поле $H_{\text{л}}$, которое состоит из внешнего поля, размагничивающего поля поверхности образца и поля Лоренца $4/3M$, и поправки к нему для случая некубических кристаллов (и составляющего не более 10^{-3} части от поля Лоренца). Помимо этих полей, следует еще учитывать: 1) поле от контактного взаимодействия с электронами проводимости, поляризованными их обменной связью с d - или f -электронами, 2) поле от контактного взаимодействия с электронами проводимости частично гибридизированными с d -электронами, 3) поле, обусловленное магнитным дипольным взаимодействием d -электронов, 4) поле от незамороженной части орбитальных моментов d - или f -электронов.

Могут быть также еще и другие вклады в $H_{\text{эфф}}$ (см. § 5 в работе¹⁶⁹). Рассмотрим в качестве примера эффективное поле на ядрах в металлическом железе. Основной отрицательный вклад здесь дают подмагниченные $2s$ - и $3s$ -слои ионного остова (~ 400 кэ). Положительный вклад (~ 100 кэ) дают подмагниченные электроны проводимости, как это и предполагал Маршалл¹²⁹. Но вместе с тем, как показали Андерсон и Клогстон¹⁷⁰,

может возникнуть отрицательное эффективное поле, возникающее из-за ковалентной связи электронов проводимости с незаполненной $3d$ -полосой.

Как видно из табл. X, с помощью измерений мёссбауэр-эффекта была определена СТС ядра Fe^{57} и в антиферромагнитном соединении FeF_2 .¹⁴⁸ При этом было найдено (при экстраполяции на 0°K), что $H_{\text{эфф}} = 3,40 \cdot 10^5$ э. Было также найдено, что на ядро Fe^{57} в Co действует поле $H_{\text{эфф}} = -312$ кэ, а в никеле $H_{\text{эфф}} = -280$ кэ.¹⁴⁶ Исследовались также некоторые окислы переходных металлов и ферриты (см. табл. X), в которых $H_{\text{эфф}}$ для Fe^{3+} оказались порядка 500 кэ. В случае иттриево-железного граната исследовалась СТС по отдельности для тетраэдрических и октаэдрических междоузлий.¹⁴⁶ Были также проведены опыты по определению величины и направления $H_{\text{эфф}}$ редкоземельных ионов самария, гадолиния, диспрозия, европия и тербия в редкоземельных железных гранатах.¹⁴⁷ Исследование с помощью ядерного магнитного резонанса позволили определить величину и знак поляризации электронов проводимости в редкоземельных интерметаллических соединениях. Интерпретация этих опытов позволяет предполагать, что ($s - f$)-обменное взаимодействие между локализованными $4f$ -электронами редкоземельного иона и s -электронами отрицательно и составляет величину $\sim 0,1$ эв.¹⁴⁸ Очень важным является также использование измерений мёссбауэр-эффекта для определения атомных магнитных моментов в ферро- и антиферромагнитных металлах и сплавах (см., например,¹⁴⁹). Была, наконец, сделана интересная попытка¹⁴³ определить $H_{\text{эфф}}$ в железе, кобальте и никеле с помощью мёссбауэр-эффекта на ядре диамагнитного атома. Для этой цели были изготовлены образцы сильно разбавленных сплавов радиоактивных ядер олова (^{119}Sn) в этих металлах. Измерения¹⁴³ показали, что в железе $H_{\text{эфф}} = -0,81 \cdot 10^5$ э, в кобальте $H_{\text{эфф}} = -0,205 \cdot 10^5$ э и в никеле $H_{\text{эфф}} = +0,185 \cdot 10^5$ э. Авторы работы¹⁴³ предложили еще один механизм для объяснения полученных результатов по измерению $H_{\text{эфф}}$, действующего на ядро диамагнитного атома в ферромагнетике. По их мнению, волновая функция $4s$ -электрона атома олова перекрывается с функциями $3d$ -электронов атомов Fe , Co , Ni , ближайших соседей с ионом Sn , обменная связь между этими $4s$ - и $3d$ -электронами приводит к сильному «подмагничиванию» первых. В области ядра Sn будут преобладать спины $4s$ -электронов, антипараллельные магнитному моменту $3d$ -электронов, что и создает в случае железа и кобальта отрицательное поле $H_{\text{эфф}}$. Фриман и Уотсон¹⁴⁴ (см. также⁴³) показали с помощью расчета по методу Хартри — Фока (с учетом спиновой обменной поляризации), что величина поля H_c очень чувствительна к виду распределения $3d$ -электронов вблизи узла решетки (см. рис. 2 в работе¹⁴⁴). Поэтому они предостерегают относительно введения различных гипотетических «механизмов» обменной поляризации (например, авторов работы¹⁴³ или принятой в работе Гудингса и Хайне¹⁴² и т. п.). Таким образом, при определении $H_{\text{эфф}}$ возникают большие трудности с интерпретацией, поскольку это поле есть результат наложения многих различных эффектов.

е) В заключение этой главы, посвященной изложению элементарных теоретических трактовок проблемы переходных металлов, остановимся еще раз на сравнении двух основных микроскопических моделей, о которых шла речь выше.

Как будет особенно ясно из второй части обзора, достоинством ($s - d$)-модели является то, что она дает возможность правильного описания спин-волновой ветви энергетического спектра ферро- и антиферромагнетиков, дает хорошее качественное объяснение рассеяния электронов проводимости и нейтронов на магнитных неоднородностях, объясняет одну из причин дробности атомных магнитных моментов и может быть с успехом использована для объяснения внутренних магнитных полей,

действующих на атомные ядра в переходных металлах с атомным магнитным порядком (см. п. д)).

Вместе с тем недостатком ($s - d$)-обменной модели, так же как и зонной, является резкая автономизация s - и d -электронов. Специфическим недостатком этого приближения является предположение о полном сохранении «атомного» состояния d - или f -слоев в металле. Отсюда вытекает невозможность объяснения дробности средних атомных магнитных моментов (сверх дробного вклада подмагниченных электронов проводимости). Далее, эта модель полностью исключает участие d -электронов в процессах переноса электрического заряда в металле.

Несмотря на все указанные недостатки, ($s - d$)-обменная модель, безусловно, полезна при трактовке свойств f -металлов, разбавленных d -сплавов в растворителях с низкой плотностью состояний у ферми-поверхности, а также и некоторых d -металлов (например, железа). Эта модель с еще большим правом может быть применена для объяснения свойств ферро- и антиферромагнитных соединений неметаллического (полупроводникового) типа.

Таким образом, можно сказать, что ($s - d$)-модель, делая упор на локализацию атомных магнитных моментов в кристалле, сильно уменьшает степень участия d -электронов в коллективных электронных свойствах ферми-системы, связанных в первую очередь с переносом электронного заряда в кристалле, с формированием поверхностей Ферми в кристалле, в электронной теплоемкости, паулевском парамагнетизме и т. п.

Все, что сказано выше об основном содержании двух основных модельных трактовок переходных металлов с атомным магнитным порядком, можно для наглядности свести в одно место:

Свойства	Зонная модель	($s-d$)-модель
s -состояния	$\psi_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}_s \mathbf{r}}; u_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}) \sim \text{const}$	$\psi_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}_s \mathbf{r}}; u_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}) \sim \text{const}$
s -энергия	$\varepsilon_s(\mathbf{k}, \sigma_s) = \varepsilon_s(\mathbf{k}_s) + A_s(\mathbf{k}_s) m_z \sigma_s$	$\varepsilon_s(\mathbf{k}_s, \sigma_s) = \varepsilon_s(\mathbf{k}_s) + A_s(\mathbf{k}_s) m_z \sigma_s$
d -состояния	$\psi_d(\mathbf{k}_d, \mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}_d \mathbf{r}}; u_d(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim \text{const}$	$\psi_d(\mathbf{k}_d, \mathbf{r}) \sim \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n); u_d(\mathbf{k}_d, \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{k}_d) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$
d -энергия	$\varepsilon_d(\mathbf{k}_d, \sigma_d) = \varepsilon_d(\mathbf{k}_d) + A_d(\mathbf{k}_d) m_z \sigma_d$	$\varepsilon_d(\mathbf{k}_d, \sigma_d) = E_d - \text{атомный уровень}$
Соотношение s - и d -состояний (Δ — ширина полосы)	$\Delta_d / \Delta_s \ll 1, m_d^* / m_s^* \gg 1$	$\Delta_d / \Delta_s = 0, m_d^* / m_s^* \rightarrow \infty$
Спиновая плотность	Размазана по кристаллу, средний атомный момент может быть любым и дробным	Полностью локализована у узлов кристалла; средний атомный момент кратен μ_B , спин совпадает с его значением для изолированного атома

Продолжение

Свойства	Зонная модель	($s-d$)-модель
Достоинства модели	Дает объяснение аномалий электронной теплоемкости, парамагнитной восприимчивости, дробных значений атомных магнитных моментов и носителей тока, качественное описание рентгеновских спектров	Дает хорошее согласие с измеренными нейтронными и рентгеновскими форм-факторами, допускает простую спин-волновую трактовку, объяснение косвенного обмена и эффектов рассеяния нейтронов и электронов на магнитных неоднородностях, описание эффекта подмагничивания s -электронов и его влияния на статические и кинетические электронные свойства кристаллов, объяснение происхождения эффективных магнитных полей на ядрах
Трудности	Игнорирование пространственной неоднородности электронной плотности, невозможность объяснить наблюдаемые форм-факторы и эффекты рассеяния на магнитных неоднородностях	Постулирование двух автономных подсистем s - и d -электронов; невозможность объяснить ряд причин, обуславливающих дробность средних атомных магнитных моментов и носителей тока; игнорирование эффектов коллективизации d -электронов
Области применимости	d -металлы и сплавы (с высокой плотностью состояний металла растворителя у поверхности Ферми)	f -металлы, сплавы и ферро-, антиферромагнитные полупроводники (металлы-растворители в сплавах с низкой плотностью состояний у поверхности Ферми)

Еще раз сравнивая зонную и ($s-d$)-обменную модели, можно сказать, что они представляют собой две стороны одной и той же медали, два различных асимптотических приближения в теории переходных металлов с атомным магнитным порядком. Задача дальнейшего развития теории заключается в сближении обеих этих приближенных трактовок с одновременным их освобождением от частных модельных приближений (см. также гл. 5).

ДОБАВЛЕНИЕ ПРИ КОРРЕКТУРЕ

К первому примечанию на стр. 387. В более поздней работе Барнеса и Грэма¹⁸⁹ высказывается предположение, отличное от работы¹⁶⁵, что ванадий не является антиферромагнетиком.

К стр. 387. Недавно К. П. Белов и А. В. Педько¹⁸⁸ обнаружили (по магнитным измерениям), что в гадолинии в интервале температур от $\Theta_f = 210^\circ \text{ К}$ до $\Theta_N = 290^\circ \text{ К}$ имеет место антиферромагнитное состояние, по-видимому, с геликоидальной структурой (ниже температуры Θ_f гадолиний находится в ферромагнитном состоянии), подобно другим редкоземельным металлам: Dy, Tb, Ho, Er и Tm. Антиферромагнетизм гадолиния оказывается очень «слабым» и разрушается в критическом поле $H_K \sim 15 \text{ э}$. Этим, видимо, и объясняется то, что его не замечали в более ранних работах. Окончательное решение данного вопроса требует, конечно, проведения нейтронографических исследований.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА. I

1. N. F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, Oxford, 1936.
2. Ф. Зейтц, *Современная теория твердого тела*, М.—Л., Гостехиздат, 1949.
3. A. H. Wilson, *The theory of metals*, 2 ed., Cambridge, 1954.
4. а) Н. Fröhlich, *Elektronentheorie der Metalle*, Berlin, 1936. б) Р. Пайерлс, *Квантовая теория твердого тела*, М., Гостехиздат, 1952.
5. G. V. Rayner, *Repts. Progr. Phys. (London)* 15, 173 (1952).
6. J. Callaway, *Solid State Physics (New York)*, 7, 100 (1958).
7. N. F. Mott, *Progr. Metal. Phys. (London)* 3, 76 (1952).
8. W. Hume-Rothery and B. R. Coles, *Advances Phys.* 3, 149 (1954).
9. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Ч. I*, М.—Л., Гостехиздат, 1948.
10. F. Hund, *Linienpektren und periodisches System der Elemente* (Berlin), 1927; см. также: J. Slater, *Phys. Rev.* 28, 291 (1926); Г. Герцберг, *Атомные спектры и строение атомов*, М., ИЛ, 1948.
11. А. С. Компанец, *Теоретическая физика*, 2-е изд., М., Гостехиздат, 1957.
12. П. Гомбаш, *Статистическая теория атома и ее применения*, М., ИЛ, 1951.
13. J. Slater, *Phys. Rev.* 36, 57 (1930).
14. Е. Кондон и Г. Шортли, *Теория атомных спектров*, М., ИЛ, 1949.
15. С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, *Ферромагнетизм*, М., Гостехиздат, 1948.
16. С. В. Вонсовский, *Современное учение о магнетизме*, М., Гостехиздат, 1953.
17. Я. Г. Дорфман, *Магнитные свойства и строение вещества*, М., Гостехиздат, 1955.
18. а) П. Сельвуд, *Магнетохимия*, 2-е изд., М., ИЛ, 1958. б) J. H. Van Vleck, *Theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, 1932.
19. М. А. Ельшиевич, *Спектры редких земель*, М., Гостехиздат, 1953.
20. F. N. Spedding, S. Legvold, A. H. Dane and L. D. Jennings, *Progress in low temperature physics*, Vol. 2, Amsterdam, 1957; Chapt. XII, стр. 368.
21. D. H. Parkinson, *Repts. Progr. Phys. (London)* 21, 226 (1958).
22. C. G. Shull and M. K. Wilkinson, *Revs. Mod. Phys.* 25, 100 (1953); *Phys. Rev.* 97, 304 (1955).
23. I. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Japan* 11, 855 (1956).
24. C. J. Kriessman and H. B. Callen, *Phys. Rev.* 94, 837 (1954).
25. J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*, New York, 1959.
26. J. Owen, M. Browne, W. D. Knight, Ch. Kittel, *Phys. Rev.* 102, 1501 (1956); J. Owen, M. Browne, V. Arp and A. F. Kip, *J. Phys. Chem. Solids* 2, 85 (1957); H. Sato, A. Arrott and R. Kikuchi, *J. Appl. Phys.* 30, 94 (1959).
27. J. G. Daunt, *Progr. Low Temper. Phys.*, Vol. I, Amsterdam, 1955, стр. 202.
28. W. Marshall, *Phys. Rev.* 110, 1280 (1958).
29. а) Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* 30, 1058 (1956); б) А. А. Абрикосов и И. М. Халатников, *УФН* 66, 177 (1958).
30. J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* 119, 1153 (1960).
31. а) С. H. Cheng, C. T. Wei and P. A. Beck, *Phys. Rev.* 120, 426 (1960). б) C. T. Wei, C. H. Cheng, *Phys. Rev.* 124, 722 (1961).
32. D. Pines, *Solid State Phys. (New York)* 1, 368 (1955).
33. М. А. Блохин, *Физика рентгеновских лучей*, М., Гостехиздат, 1953.
34. Э. Е. Вайнштейн, *Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах*, М.—Л., Изд.-во Акад. наук СССР, 1950.
35. H. W. B. Skinner, *Repts. Progr. Phys. (London)* 5, 257 (1939).
36. а) С. А. Немаионов и Л. Д. Фиякельштейн, *Изв. АН СССР, сер. физич.* 25, № 8 (1961); б) Y. Cauchois et C. Bounelle, *Compt. rend.* 245, 1230 (1957).
37. R. E. Watson and A. J. Freeman, *Acta Cryst.* 14, 27 (1961).
38. R. J. Weiss and J. J. de Marco, *Revs. Mod. Phys.* 30, 59 (1958); *Phys. Rev. Lett.* 2, 148 (1959).
39. а) B. W. Batterman, *Phys. Rev. Lett.* 2, 47 (1959); *Phys. Rev.* 115, 81 (1959). б) Y. Komura, Y. Tomie and R. Nathans, *Phys. Rev. Lett.* 3, 268 (1959); *J. Phys. Soc. Japan* 15, 1434 (1960). в) B. W. Batterman, D. R. Chipman, J. J. de Marco, *Phys. Rev.* 122, 68 (1961).
40. C. Herring, *J. Appl. Phys.* 31, 3 S (1960).
41. R. J. Weiss and A. J. Freeman, *J. Phys. Chem. Solids* 10, 147 (1959).
42. R. Nathans, C. G. Shull, G. Shirane and A. Andersen, *J. Phys. Chem. Solids* 10, 138 (1959).
43. R. E. Watson and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* 120, 1125, 1134 (1960).
44. J. H. Wood, *Phys. Rev.* 117, 714 (1960).

45. F. Stern, Phys. Rev. **116**, 1399 (1959); Bull. Amer. Phys. Soc. **5**, 456 (1960).
46. N. R. James, S. Legvold and F. H. Spedding, Phys. Rev. **88**, 1092 (1952).
47. а) R. V. Colvin, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **120**, 741 (1960). б) J. K. Alstand, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **121**, 1637 (1961). в) R. W. Green, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **122**, 827 (1961). г) M. A. Curry, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **117**, 953 (1960).
48. а) H. H. Potter, Proc. Phys. Soc. **49**, 671 (1937); **53**, 695 (1941). б) P. R. Pallister, J. Iron a. Steel Inst. **161**, 87 (1949). в) A. N. Gerritsen, Physica **19**, 61 (1953). г) A. N. Gerritsen, Handb. d. Phys. **19**, 187 (1956).
49. B. R. Coles, Advances. Phys. **7**, 40 (1958).
50. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, Изв. АН СССР, сер. физ. **25**, 1379 (1961).
51. Е. И. Кондорский, О. С. Галкина, Л. А. Черникова, Изв. АН СССР, сер. физич. **21**, 1123 (1957); ЖЭТФ **34**, 1070 (1958).
52. А. И. Судовцев, Е. Е. Семенов, ЖЭТФ **31**, 525 (1956).
53. G. K. White and S. B. Woods, Canad. J. Phys. **35**, 346 (1957).
54. а) А. П. Комар и В. В. Ключин, Изв. АН СССР, сер. физич. **18**, 400 (1954); К. П. Белов, А. А. Попов и Е. В. Талалаева, Кристаллогр. **3**, 733 (1958); Дж. Фольгер, Сб. «Полупроводниковые материалы», М., ИЛ, 1954, стр. 245; А. И. Сучков, Физ. мет. и металловед. **7**, 317 (1959). б) E. Uchida et al., J. Phys. Soc. Japan **11**, 27 (1956); И. Г. Факидов, А. Я. Афанасьев, Физ. мет. и металловед. **6**, 176 (1958); Y. Shimomura, I. J. Tsubokawa, J. Phys. Soc. Japan **9**, 19 (1954).
55. C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
56. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, Физ. мет. и металловед. **10**, 321 (1960).
57. R. L. White and J. P. Andelin, Jr., Phys. Rev. **115**, 1435 (1959).
58. W. Low, Paramagnetic resonance in solids, в сб. Solid State Physics, Suppl. **2**, New York, 1960.
59. E. O. Wollan, Phys. Rev. **117**, 387 (1960).
60. J. B. Goodenough, Phys. Rev. **120**, 67 (1960).
61. Я. И. Френкель, Zs. Phys. **49**, 31 (1928).
62. F. Bloch, Zs. Phys. **57**, 545 (1929).
63. А. Зоммерфельд и Г. Бете, Электронная теория металлов, М.—Л., ОНТИ, 1937.
64. E. Wigner, а) Phys. Rev. **46**, 1002 (1934); б) Trans. Farad. Soc. **34**, 678 (1938).
65. J. C. Slater, Phys. Rev. **49**, 537, 931 (1936).
66. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. **A154**, 656 (1936); **165**, 372 (1938); **169**, 339 (1939); Repts. Prog. Phys. (London) **11**, 43 (1948); J. Phys. et Radium **12**, 372 (1951).
67. H. M. Krutter, Phys. Rev. **48**, 664 (1935).
68. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **47**, 571 (1935).
69. E. P. Wohlfarth, Proc. Leeds Philos. Lit. Soc. **5**, 89 (1948); Proc. Roy. Soc. **A195**, 434 (1949); Philos. Mag. **52**, 374 (1951); Revs. Mod. Phys. **25**, 211 (1953).
70. G. C. Fletcher, Proc. Phys. Soc. **A65**, 192 (1952); G. C. Fletcher and E. P. Wohlfarth, Philos. Mag. **42**, 106 (1951).
71. а) J. Callaway, Phys. Rev. **115**, 346 (1959); **120**, 731 (1960); **121**, 1351 (1961). б) M. A. Asdente, J. Friedel, Phys. Rev. **124**, 384 (1961).
72. J. Callaway and D. M. Edwards, Phys. Rev. **118**, 923 (1960).
73. H. Jones, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **A157**, 490 (1937).
74. E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934).
75. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, М., Гостехиздат, 1949.
76. D. R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **A157**, 490 (1936).
77. J. H. Van Vleck, Magnetic Properties of Metals and Alloys, Seminar in Cleveland, Okt. 25—26, 1958; Chapt. I.
78. H. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133 (1929); см. также J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **41**, 208 (1932); W. G. Penney and R. Schlapp, Phys. Rev. **41**, 194 (1932); J. D. Dunitz and L. E. Orgel, J. Phys. Chem. Solids **3**, 20 (1957).
79. I. D. Howarth, Proc. Roy. Soc. **A220**, 513 (1953).
80. Л. Д. Ландау, Zs. Phys. **64**, 629 (1930).
81. J. Friedel, G. Leman, S. Olszewski, а) 6th. Conf. magnetim. and magn. materials (New York, Nov. 14—17, 1960; б) J. Appl. Phys. **32**, 325 S (1961).
82. M. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan **15**, 376 (1960).
83. D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev. **82**, 625 (1951); **85**, 338 (1952); **92**, 609 (1953); D. Pines, Phys. Rev. **92**, 626 (1952).
84. а) C. Herring, Ch. Kittel, Phys. Rev. **81**, 869 (1951). б) C. Herring, Phys. Rev. **85**, 1003; **87**, 60 (1952).
85. T. Izujama, Progr. Theor. Phys. **23**, 969 (1960).
86. А. А. Абрикосов и И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **35**, 771 (1958).

87. С. В. Вонсовский, Л. Я. Кобелев, Физ. мет. и металловед. **11**, 820 (1961).
88. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М.—Л., Гостехиздат, 1951.
89. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, J. Appl. Phys. **30**, 9 (1959); С. В. Вонсовский, J. phys. et. radium **20**, 264 (1959); Е. А. Туров и В. Г. Шавров, Тр. Ин-та физики металлов АН СССР, вып. 20, 101, 1958; Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин, Физ. мет. и металловед. **9**, 488 (1960); см. также сб. «Ферриты», Минск, Изд. АН БССР, 1961, стр. 7.
90. С. П. Шубини и С. В. Вонсовский, Sow. Phys. **7**, 292 (1935).
91. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ **16**, 981 (1946).
92. С. В. Вонсовский и Е. А. Туров, ЖЭТФ **24**, 419 (1953).
93. И. М. Лифшиц и М. И. Каганов, УФН **69**, 419 (1959).
94. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, Е. А. Туров, ЖЭТФ **29**, 37 (1955); Е. А. Туров, ДАН СССР **98**, 949 (1954).
95. Р. П. Родионов и В. Г. Шавров, Физ. мет. и металловед. **4**, 385 (1957).
96. С. В. Вонсовский и К. Б. Власов, ЖЭТФ **25**, 327 (1953).
97. W. Gerlach, Ann. d. Phys. **8**, 649 (1931); **12**, 849 (1932).
98. Т. Касуа, Progr. Theor. Phys. **16**, 45, 58 (1956).
99. J. Friedel, P. G. de Gennes, J. Phys. Chem. Solids **4**, 71 (1958); R. J. Weiss and A. S. Marotta, J. Phys. Chem. Solids **9**, 302 (1959).
100. F. N. Mott, Proc. Roy. Soc. A**153**, 699; A**156**, 368 (1936); Canad. J. Phys. **34**, 1356 (1956).
101. G. W. Pratt, Phys. Rev. **81**, 440 (1957).
102. N. F. Mott, K. W. Stevens, Philos. Mag. **2**, 1304 (1957).
103. W. Lomer and W. Marshall, Philos. Mag. **3**, 185 (1958); см. также W. Marshall and R. Weiss, J. Appl. Phys. **30**, 220 S (1959).
104. С. В. Вонсовский и А. В. Соколов, ЖЭТФ **19**, 615 (1949).
105. С. В. Вонсовский и А. В. Соколов, ЖЭТФ **19**, 703 (1949).
106. С. В. Вонсовский, А. В. Соколов, ДАН СССР **76**, 197 (1950); С. В. Вонсовский, А. В. Соколов и А. З. Векслер, УФН **56**, 477 (1955); А. З. Векслер, ЖЭТФ **29**, 261 (1955).
107. А. В. Соколов, А. З. Векслер, ЖЭТФ **25**, 215 (1953).
108. А. И. Резанов, Изв. АН СССР, сер. физич. **16**, 581 (1952); ДАН СССР **82**, 885 (1952); Сб., посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, М., Изд. АН СССР, 1950, стр. 474.
109. А. В. Соколов, ЖЭТФ **28**, 326 (1955); Ю. П. Ирхин, Физ. мет. и металловед. **11**, 10 (1961); И. М. Шепелева, Ю. П. Ирхин, Физ. мет. и металловед. **11**, 313 (1961).
110. К. Б. Власов, С. В. Вонсовский, Физ. мет. и металловед. **2**, 403 (1956).
111. Ю. П. Ирхин, Е. А. Туров, Физ. мет. и металловед. **4**, 9 (1957).
112. Е. А. Туров и Ю. П. Ирхин, Физ. мет. и металловед. **9**, 488 (1960).
113. Ю. П. Ирхин, Физ. мет. и металловед. **7**, 3 (1959).
114. М. Ш. Гитерман, Ю. П. Ирхин, Физ. тв. тела **2**, 144 (1960).
115. А. А. Смирнов, ДАН УССР, № 1, 67 (1955); ЖЭТФ **17**, 730 (1947); М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов, М., Физматгиз, 1958; А. А. Смирнов, Теория электросопротивления сплавов, Киев, Изд. АН УССР, 1960.
116. Ю. П. Ирхин, Физ. мет. и металловед. **6**, 214, 586 (1958).
117. С. В. Вонсовский, Изд. АН СССР, сер. физич. **11**, 617 (1947).
118. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ **18**, 219 (1948).
119. А. И. Резанов, ДАН СССР **82**, 885 (1952); А. И. Резанов, В. И. Черепанов, ДАН СССР **93**, 441 (1953).
120. Е. А. Туров, Изв. АН СССР, сер. физич. **19**, 474 (1955).
121. Е. А. Туров, Физ. мет. и металловед. **6**, 203 (1958).
122. Е. А. Туров, Ш. Ш. Абельский, Физ. мет. и металловед. **10**, 801 (1960).
123. N. Kurti, J. phys. et. radium **20**, 141 (1959); J. Appl. Phys. **30**, 215 S (1959).
124. Г. Р. Хуцишвили, а) ЖЭТФ **29**, 894 (1955); б) Тр. Ин-та физики АН ГрузССР **4**, 3 (1956).
125. Н. Е. Алексеевский, И. Ф. Щеголев, Отчет Ин-та физич. проблем АН СССР, 1954.
126. M. A. Grase, C. E. Johnson, N. Kurti, R. G. Scurleck, R. T. Taylor, Comm. Conf. Bases Temper., Paris, 1955, стр. 263.
127. Б. Н. Самойлов, В. В. Скляревский, Е. П. Степанов, а) ЖЭТФ **36**, 644 (1959); б) ЖЭТФ **36**, 1366 (1959); в) ЖЭТФ **38**, 359 (1960). Б. Н. Самойлов, В. В. Скляревский, В. Д. Горобченко, Е. П. Степанов, ЖЭТФ **40**, 1871 (1961); Б. Н. Самойлов, В. В. Скляревский, В. Д. Горобченко, ЖЭТФ **41**, 1783 (1961).
128. H. A. Tefhесk, J. A. M. Cox, Physica **19**, 101, 673 (1953).

129. W. Marshall, Phys. Rev. **110**, 1280 (1958).
130. C. V. Heer, R. A. Erickson, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, **1**, 217 (1956).
131. C. V. Heer, R. A. Erickson, Phys. Rev. **108**, 896 (1957).
132. а) V. Arp, N. Kurti, H. Petersen, Bull. Amer. Phys. Soc. **2**, 388 (1957).
б) V. Arp, D. Edmunds, R. Petersen, Phys. Rev. Lett. **3**, 212 (1959).
133. N. Kurti, R. S. Safrata, Phil. Mag. **3**, 780 (1958).
134. J. M. Baker, B. Bleaney, Proc. Phys. Soc. **A68**, 267 (1955).
135. R. L. Mössbauer, Z. Phys. **151**, 124 (1958).
136. Р. Мессбауэр, УФН **72**, 658 (1960); Ф. Л. Шапиро, УФН **72**, 685 (1960).
137. а) S. S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G. J. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, Phys. Rev. Lett. **4**, 177 (1960); J. Heberle, S. S. Hanna, C. G. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, Phys. Rev. Lett. **4**, 513 (1960). б) C. D. Nagle, H. Frankenfelder, R. D. Taylor, D. R. F. Cochran, B. T. Matthias, Phys. Rev. Lett. **5**, 364 (1960).
138. J. G. Dash, Conf. Resonance Absorption without Recoil, Urbana, USA, July 1960.
139. S. Ofer, P. Avivi, R. Bauminger, A. Marinov, S. G. Cohen, Phys. Rev. **120**, 406 (1960).
140. E. Fermi, Z. Phys. **60**, 320 (1930); E. Fermi and E. Segrè, Rend. reale accad. Lincei **4**, 18 (1933); Z. Phys. **82**, 729 (1933).
141. Г. Р. Хуцишвили, УФН **71**, 9 (1960).
142. D. A. Goodings, V. Heine, Phys. Rev. Lett. **5**, 370 (1960).
143. A. J. Boyle, D. St. P. Bunbury, C. Edwards, Phys. Rev. Lett. **5**, 533 (1960).
144. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev. Lett. **5**, 498 (1961); R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. **6**, 277 (1961).
145. G. K. Wertheim, Phys. Rev. **121**, 63 (1961).
146. G. K. Wertheim, J. Appl. Phys. **32**, 110 S (1960); Phys. Rev. Lett. **4**, 403 (1960).
147. а) M. E. Caspari, S. Frankel, D. Ray, G. T. Wood, Phys. Rev. Lett. **6**, 345 (1961). б) M. E. Caspari, S. Frankel, M. A. Gilleo, J. Appl. Phys. **31**, 320 S (1960).
148. V. Jaccarino, J. Appl. Phys. **32**, 110 (1961).
149. C. E. Johnson, M. S. Ridout, T. E. Cranshaw, E. Madsen, Phys. Rev. Lett. **6**, 450 (1961).
150. W. Henry, Phys. Rev. **117**, 89 (1960).
151. J. C. Slater, Phys. Rev. **82**, 538 (1951).
152. A. B. Lidiard, а) Proc. Phys. Soc. **A66**, 1188 (1953); б) Proc. Roy. Soc. **A224**, 161 (1954), B. E. W. Elcock, Proc. Roy. Soc. **A67**, 295 (1954).
153. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, Phys. Rev. **124**, 373 (1961).
154. E. O. Wollan, Phys. Rev. **122**, 1710 (1961).
155. Svenson, Ann. d. Phys. **14**, 699 (1932).
156. D. M. Edwards, Preprint, Proc. Roy. Soc. (1962).
157. A. B. Pippard, Repts. Progr. Phys. **23**, 176 (1960).
158. R. M. Bozorth, P. A. Wolff, D. D. Davis, V. B. Compton, J. H. Wernick, Phys. Rev. **122**, 1157 (1961).
159. P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
160. P. A. Wolff, Phys. Rev. **124**, 1030 (1961).
161. A. M. Clogston, B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, E. Corenzwit, R. C. Sherwood, Phys. Rev. **125**, 541 (1962).
162. A. M. Clogston, Phys. Rev. **125**, 439 (1962).
163. W. M. Lomer, British J. Appl. Phys. **12**, 535 (1961).
164. F. E. Hoare, J. C. Matthews, Proc. Roy. Soc. **A212**, 137 (1952).
165. J. P. Burger, M. A. Taylor, Phys. Rev. Lett. **6**, 185 (1961).
166. C. T. Wei, C. H. Cheng, P. A. Beck, Phys. Rev. **122**, 1129 (1961).
167. J. S. Van Wieringen, Disc. Faraday Soc. **19**, 118 (1955).
168. A. C. Gossard, A. M. Portis, J. Appl. Phys. **31**, 205 (1960).
169. R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev. **123**, 2027 (1961).
170. P. W. Anderson, A. M. Clogston, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 124 (1961).
171. A. C. Gossard, A. M. Portis, J. W. Sandle, J. Phys. Chem. Solids (будет опубликовано); C. Robert, J. M. Winter, Compt. rend. **250**, 3831 (1960); J. I. Budnick, L. J. Brunner, R. J. Blume, E. L. Boyd, J. Appl. Phys. **32**, 120 (1961).
172. R. D. Taylor, D. E. Nagle, H. Frauenfelder, D. R. Cochran (еще не опубликовано, см¹⁶⁹, табл. IX).
173. C. Alf, G. K. Wertheim, Bull. Amer. Phys. Soc. **5**, 428 (1960).
174. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, Phys. Rev. (в печати).
175. E. L. Boyd, L. J. Brunner, J. I. Budnick, R. J. Blume, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 159 (1961).

176. I. Solomon, *Compt. rend.* 251, 2675 (1960).
 177. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, E. Segal, *Phys. Rev.* (в печати).
 178. O. C. Kistner, A. Sunyar, *Phys. Rev. Lett.* 4, 412 (1960).
 179. W. H. Kelly, M. Hass, W. N. Schreiner, G. B. Beard, *Bull. Amer. Phys. Soc.* 6, 135 (1961).
 180. E. S. Rosenwasser, L. Feher, *Bull. Amer. Phys. Soc.* 6, 117 (1960).
 181. J. G. Dash, R. D. Taylor, D. E. Nagle, P. P. Craig, W. M. Visscher, *Bull. Amer. Phys. Soc.* 6, 136 (1961).
 182. S. R. Pollack, *Bull. Amer. Phys. Soc.* 6, 169 (1961).
 183. L. J. Brunner, J. I. Budnick, R. J. Blume, *Phys. Rev.* 121, 83 (1961).
 184. H. F. Wegener, F. E. Obenshain, *Phys. Rev.* (в печати).
 185. A. J. F. Boyle, D. St. Bunbury, C. Edwards, H. E. Hall, *Proc. Phys. Soc.* 77, 129 (1961).
 186. L. Meyer-Schützmeister, R. S. Preston, S. S. Hanna, *Phys. Rev.* (в печати).
 187. В. Г. Шавров, *Физ. мет. и металловед.* 13, 663 (1962).
 188. К. П. Белов, А. В. Педько, *ЖЭТФ* 42, 87 (1962).
 189. R. G. Barnes, T. P. Graham, *Phys. Rev. Lett.* 8, 248 (1962).
-