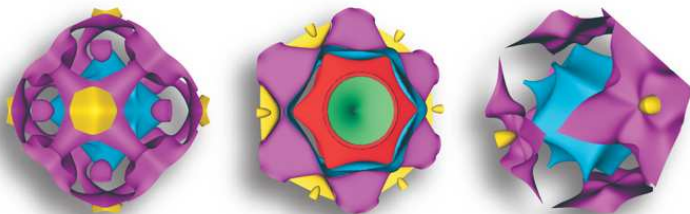


В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин

**Электронная структура,
физические свойства
и корреляционные эффекты
в d - и f -металлах
и их соединениях**

Электронная версия 2010



Екатеринбург • 2004

УДК 539.2
ББК 22.37+34.2
И84

Ирхин В. Ю., Ирхин Ю. П.

И84 Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. — Екатеринбург : УрО РАН, 2004. — 476 с. : ил.

Монография включает обсуждение всех основных физических свойств *d*- и *f*-переходных металлов и изложение соответствующих теоретических концепций. Особое внимание уделено теории магнетизма и кинетических явлений. Подробно обсуждаются некоторые нетрадиционные вопросы: влияние особенностей плотности состояний на электронные свойства; многоэлектронное описание сильного коллективизированного магнетизма; механизмы магнитной анизотропии; микроскопическая теория аномальных транспортных явлений в ферромагнетиках. Помимо изложения классических проблем физики твердого тела в применении к переходным металлам, рассмотрены современные достижения в теории электронных корреляций *d*- и *f*-систем в рамках многоэлектронных моделей. Авторы представили в основном тексте по возможности простое физическое рассмотрение переходных металлов. Более трудные вопросы рассмотрены в приложениях.

Книга рассчитана на широкий круг физиков-твёрдотельщиков любого возраста — как теоретиков, так и экспериментаторов.

УДК 539.2
ББК 22.37+34.2

Золото — хозяйке, серебро — слуге,
Медяки — ремесленной всякой мелюзге.
«Верно, — отрубил барон, нахлобучив шлем, —
Но Хладное Железо властвует над всем!»

Р. Киплинг

Причем особенно наблюдайте, чтобы не переступать простоты природы; ибо все, что так преувеличено, противно назначению лицедейства, чья цель как прежде, так и теперь была и есть — держать как бы зеркало перед природой... Если это переступить или же этого не достигнуть, то хотя невежду это и рассмешит, однако же ценитель будет огорчен; а его суждение, как вы и сами согласитесь, должно перевешивать целый театр прочих.

У. Шекспир. Гамлет



Оглавление

Предисловие ко второму изданию	8
Предисловие к первому изданию	10
1. Общие представления физики переходных металлов	14
1.1. Частично заполненные атомные оболочки и электронная локализация в переходных металлах	14
1.2. Атомный и зонный подходы в теории переходных элементов	19
1.3. Кристаллическое поле и орбитальные моменты в твердых телах	25
2. Зонная теория	33
2.1. Основные представления	33
2.2. Метод ортогонализированных плоских волн и псевдопотенциал	36
2.3. Методы присоединенных плоских волн и Корринги—Кона—Ростокера	39
2.4. Методы Хартри—Фока—Слэтера и функционала плотности в проблеме электронных корреляций	43
2.5. Обсуждение результатов вычисления зонной структуры	51
2.6. Экспериментальные исследования зонной структуры: спектральные данные	64
2.7. Вычисления зонной структуры редкоземельных элементов и актинидов	81
2.8. Поверхность Ферми	86
2.8.1. Методы исследования поверхности Ферми и эффект де Гааза—ван Альфена	87
2.8.2. Экспериментальные и теоретические результаты для поверхностей Ферми	90
3. Термодинамические свойства	102
3.1. Энергия связи и определяемые ею свойства	102
3.2. Кристаллическая структура	120
3.3. Теплоемкость	129
3.3.1. Решеточная теплоемкость	129
3.3.2. Электронная теплоемкость	134
3.3.3. Теплоемкость магнитных металлов	140
4. Магнитные свойства	144
4.1. Обменные взаимодействия и модель Гейзенберга для локализованных спинов	144
4.2. Магнитная восприимчивость парамагнитных переходных металлов	148
4.3. Ферромагнетизм коллективизированных электронов и теория Стонера	157
4.4. Теория спиновых флуктуаций	165
4.5. Электронная структура и свойства полуметаллических ферромагнетиков	171

4.6. Магнетизм сильно коррелированных d -систем	181
4.7. Магнетизм редкоземельных элементов и актинидов	187
4.8. Магнитная анизотропия	194
4.8.1. Замораживание орбитальных моментов периодическим потенциалом решетки и магнитная анизотропия d -металлов	196
4.8.2. Магнитная анизотропия редкоземельных элементов	199
5. Кинетические свойства	203
5.1. Общая классификация явлений переноса	204
5.2. Вычисление кинетических коэффициентов	207
5.3. Сопротивление	210
5.3.1. Электрон-электронное рассеяние	213
5.3.2. Механизм s - d -рассеяния Мотта	221
5.3.3. Сопротивление магнитных металлов	222
5.3.4. Сопротивление сплавов переходных металлов	227
5.3.5. Двухтоковая модель ферромагнитных металлов	228
5.4. Термоэлектродвижущая сила	233
5.5. Эффект Холла	238
5.6. Магнитосопротивление	245
5.7. Аномальные кинетические эффекты в ферромагнитных металлах	251
5.7.1. Аномальный эффект Холла	251
5.7.2. Магнитосопротивление в присутствии спонтанной намагниченности	261
5.7.3. Магнитооптические эффекты	263
5.7.4. Термомагнитные эффекты	266
6. Эффект Кондо и аномальные свойства d- и f-соединений	268
6.1. Эффект Кондо на одном центре	269
6.2. Температура Кондо для d -примесей	276
6.3. Спиновая динамика и электронные свойства решеток Кондо	280
6.4. Основное состояние решеток Кондо	284
6.5. Системы с промежуточной валентностью	288
6.6. Магнитное упорядочение в решетках Кондо и соединениях с тяжелыми фермионами	295
6.7. Носители тока в двумерном антиферромагнетике	306
6.8. Состояние спиновой жидкости в системах со спиновыми и зарядовыми степенями свободы	311
Заключение	317
Приложения	320
A. Многоэлектронные операторы рождения для атомных конфигураций и операторы Хаббарда	320
B. Операторы углового момента и двойные неприводимые тензорные операторы	327
C. Многоэлектронный гамильтониан кристалла	333

D. Межатомное электростатическое взаимодействие и вывод гамильтониана Гейзенберга	340
E. Спиновые волны в гейзенберговских магнетиках и метод функций Грина	347
F. Метод операторов Хаббарда в модели Гейзенберга	353
G. Электрон-магнонное взаимодействие в магнитных металлах	358
G.1. Ферромагнетики	359
G.2. Антиферромагнетики	370
H. Модель Хаббарда с сильными корреляциями	379
I. $s-d$-обменная модель с узкими зонами и $t-J$-модель	386
J. Электронные состояния и спиновые волны в хаббардовском ферромагнетике с узкими зонами	390
K. $s-f$-обменная модель и косвенное обменное взаимодействие в редких землях	395
L. Спин-орбитальное взаимодействие	398
M. Вывод кинетических уравнений методом матрицы плотности и теории аномального эффекта Холла	403
M.1. Примесное рассеяние	407
M.2. Рассеяние фононами	410
M.3. Рассеяние спиновыми неоднородностями	412
N. Вырожденная модель Андерсона	418
O. Приближение среднего поля для основного состояния магнитных решеток Кондо	424
P. Представления Швингера и Дайсона—Малеева в теории двумерных гейзенберговских антиферромагнетиков	430
Литература	437
Предметный указатель	460

Предисловие ко второму изданию

28 января 2008 г. ушел из жизни один из авторов книги — Юрий Павлович Ирхин, а потому издание неизбежно приобретает мемориальный оттенок. Профессор Ю. П. Ирхин родился в 1930 г. в Саратове. Здесь он провел детство, совпавшее с суровыми военными годами, а затем с отличием закончил физический факультет университета (1948—1953). После этого он переехал в Свердловск, где на протяжении всей дальнейшей жизни работал в отделе теоретической физики Института физики металлов. В 1988—1996 гг. он был заведующим лабораторией теории переходных металлов.

В 1957 г. Ю. П. Ирхин защитил кандидатскую диссертацию по физическим свойствам магнитных полупроводников, а в 1967 г. — докторскую диссертацию, посвященную взаимосвязи электрических и магнитных свойств твердых тел. В 1984 г. получил Государственную премию СССР за исследование магнетизма редкоземельных соединений.

Юрий Павлович был физиком-теоретиком, но его характерной чертой было стремление увязать полученные теоретические выводы с экспериментом. Он тесно контактировал с экспериментаторами и зачастую формулировал перспективные задачи для их исследований. Основная тематика научных исследований Ю. П. Ирхина была связана с теорией магнетизма и кинетических явлений в металлах. Среди проблем, над которыми он плодотворно работал в разные годы, можно отметить микроскопическую природу магнитной анизотропии, теорию аномальных кинетических эффектов в ферромагнетиках, использование многоэлектронного представления в теории твердого тела, влияние особенностей плотности состояний на электронные свойства металлов. В последние годы он занимался теорией локальных магнитных полей в твердом теле и связью между магнитной анизотропией и сверхтонкими полями на ядре.

Всего Ю. П. Ирхиным было опубликовано около 100 статей в ведущих российских и международных журналах, включая обзорные работы [154,654].

Помимо преданности науке, он обладал широким кругом интересов, который включал искусство (живопись и музыку), различные виды спорта (особенно шахматы), фотографию, минералогию. Приведем поэтический фрагмент из записных книжек, который говорит о глубине его мировоззрения:



*Уж мне за шестьдесят
И близятся года к семидесяти
Но в глубине себя я не могу поверить
Что близится моя земная жизнь к концу
Хоть опыт наблюдения за другими и за самим собой
подсказывает мне, что это так
Другие, впрочем, меня не удивляют
Они сродни предметам и вещам из неживой природы
и отличаются от них лишь сложностью строения
и кажущейся одухотворенностью,
которая бесследно исчезает со смертью
Неужели и меня ждет то же самое —
Но я всего один, в то время как других так много*

Предисловие к первому изданию

Существует несколько причин выделить физику металлов переходных групп как отдельную ветвь физики твердого тела. Во-первых, многообразие свойств переходных металлов (ПМ) и их соединений не только намного сложнее, но и имеет некоторые важные особенности по сравнению с простыми металлами. В частности, ферромагнитное упорядочение фактически имеет место только в ПМ и их сплавах и соединениях. Вторая причина — важность исследования ПМ и с теоретической, и с практической точки зрения. ПМ дают пример сильно взаимодействующей многоэлектронной системы, для которой не представляется возможным ввести простым способом эффективный одноэлектронный потенциал. Таким образом, мы имеем дело с полной квантовой проблемой многих частиц, которая требует применения всех современных методов теоретической физики.

Термин «переходные металлы» имеет два значения. В узком смысле слова ПМ — элементы с частично занятыми $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -оболочками, которые заполняют большие периоды в периодической таблице Менделеева. Иногда этот термин применяют ко всем элементам с частично заполненными внутренними электронными оболочками (элементы переходной группы), включая редкоземельные (РЗ) $4f$ -элементы и $5f$ -элементы (актиниды). Как правило, мы будем использовать понятие «переходные металлы» в узком смысле, но в книге обсуждаются все классы элементов переходных групп.

Имеется 24 ПМ, 13 РЗ и 8 актиноидов, так что приблизительно половина элементов принадлежит ПМ в широком смысле (в то же время существует только 25 простых металлов). Среди ПМ мы находим самые важные металлы, которые имеют максимальную прочность, температуру плавления и т. д. Самый известный пример — Fe: до сих пор мы живем в железном веке. Все больше приложений находят редкоземельные металлы. Например, интерметаллическое соединение SmCo_5 служит основой для лучших постоянных магнитов, а актиниды широко используются в ядерной энергетике.

Сейчас доступно довольно большое число книг, которые описывают физику металлов. Они посвящены главным образом простым металлам и содержат обычно некоторые отдельные параграфы, касающиеся ПМ. Хотя монографии [15–17] подробно обсуждают свойства РЗ-металлов и их соединений, аналогичные книги по d -металлам, по-видимому, отсутствуют. Это, вероятно, объясняется тем, что систематизация большого количества материала, который может быть найден в оригинальных и обзорных

статьях на конкретные темы, является довольно трудной проблемой. Однако, по нашему мнению, полезно собрать самые важные результаты по физике ПМ и обсудить общие закономерности их свойств.

Перечислим некоторые отличительные физические параметры ПМ и их соединений:

- большие энергии связи (высокие прочность и температура плавления);
- большая электронная удельная теплоемкость (тяжелые электронные массы);
- сильный магнетизм: большая парамагнитная восприимчивость и иногда ферро- или антиферромагнитное упорядочение;
- сверхпроводимость, часто с высокими значениями критической температуры T_c ;
- аномальные явления переноса (в частности, спонтанные гальваномагнитные эффекты).

Книга посвящена рассмотрению этих нетривиальных физических параметров, причем особое внимание уделено электронной структуре. (Последняя включает как свойства частично заполненных d - и f -оболочек, так и аномалии зонной структуры.) Мы не намеревались рассматривать все многообразие соединений и сплавов ПМ, но попытались проиллюстрировать некоторые интересные физические явления, не слишком выраженные для чистых металлов, яркими примерами.

Книга содержит по возможности простое физическое обсуждение ряда проблем. В то же время, в последних трех главах широко используются такие методы теоретической физики, как вторичное квантование, атомное представление и аппарат функций Грина. Эти методы позволяют применять микроскопические многоэлектронные модели, которые описывают системы с сильными межэлектронными корреляциями. Помимо традиционных вопросов физики твердого тела, мы рассматриваем некоторые современные темы, например магнетизм сильно коррелированных и низкоразмерных электронных систем, аномальные свойства экзотических редкоземельных и актинидных систем (решетки Кондо, соединения с тяжелыми фермионами), формирование необычных квантовых состояний с нетривиальным спектром возбуждения и т. д. Более трудные математические аспекты этих тем рассматриваются в приложениях А—Р. Включение многочисленных довольно длинных приложений делает «топологическую» структуру книги несколько нетривиальной и нетрадиционной. Однако такая структура отражает многосторонние связи, существующие между различными ветвями физики ПМ.

В настоящее время теория ПМ далека от завершения, и ряд важных проблем все еще не разрешен. Поэтому рассмотрение некоторых свойств ПМ может показаться не столь прозрачным и логичным, как вопросы общей физики твердого тела в классических учебниках и монографиях [1—14]. Однако мы полагаем, что описание современной сложной

ситуации в физике ПМ оправданно, поскольку оно может пробудить интерес к нерешенным вопросам и стимулировать дальнейшие исследования.

Книга построена следующим образом. Во вводной главе 1 излагаются атомные аспекты физики ПМ, которые, в отличие от случая простых металлов, довольно важны, поскольку d - и особенно f -состояния сохраняют в значительной мере атомные черты. Детальное математическое рассмотрение некоторых относящихся сюда вопросов дается в приложениях А—С. В частности, мы рассматриваем приложения формализма углового момента Рака к теории твердого тела, редко обсуждающиеся в литературе по теории металлов, и многоэлектронное представление операторов Хаббарда.

Глава 2 трактует электронную структуру ПМ с точки зрения зонной теории. Мы кратко рассматриваем методы расчета зонной структуры, включая подход функционала плотности, уделяя особое внимание характерным чертам случая ПМ. Кроме того, обсуждаются некоторые простые подходы к зонному спектру и связанные с ним экспериментальные (особенно спектральные) данные. Мы также приводим теоретические и экспериментальные результаты относительно поверхностей Ферми. В главе 3 обсуждаются термодинамические свойства ПМ: энергия связи и связанные с ней свойства, стабильность кристаллических структур, теплоемкость, причем в деталях рассматриваются электронные вклады.

Глава 4 посвящена магнитным свойствам. Здесь излагаются различные теоретические модели, описывающие сильно коррелированные d - и f -электроны. Эти модели позволяют выполнить всестороннее исследование сложной проблемы магнетизма металлов, которая включает атомный («локализованный») и зонный («коллективизированный») аспекты поведения d -электронов. Большое количество приложений, связанных с этой главой (D—K), демонстрирует конкретные практические применения многоэлектронных моделей, главным образом в рамках простого метода двухвременных функций Грина.

Глава 5 посвящена явлениям переноса в ПМ, которые проявляют ряд особенностей по сравнению с простыми металлами, например, возникновение спонтанных эффектов. Количественное обсуждение этих эффектов выполнено с использованием подхода матрицы плотности в операторной форме (приложение M).

Наконец, в главе 6 мы трактуем некоторые вопросы теории аномальных f -соединений. В частности, обсуждаются различные механизмы возникновения «тяжелых» электронных масс и проблема конкуренции между эффектом Кондо и магнитными взаимодействиями. Даются также модельные описания электронной структуры в двумерных сильно коррелированных системах, включая медь-оксидные сверхпроводники с высокими значениями T_c .

Мы планировали рассмотреть в книге все основные свойства ПМ и соответствующие теоретические представления, однако выбор и объем

материала в различных главах до некоторой степени определены научными интересами авторов. В частности, мы обращаем большое внимание на теорию магнетизма и явлений переноса, но обсуждаем в меньшем объеме решеточные свойства и почти не касаемся сверхпроводимости (последняя тема в настоящее время бурно развивается и широко обсуждается в обзорной литературе). Перечислим еще раз некоторые примеры нетрадиционных вопросов, которые изложены в книге: влияние особенностей плотности состояний на электронные свойства; многоэлектронное описание сильного магнетизма; проблема замораживания и размораживания орбитальных магнитных моментов в твердых телах и их значение для магнитной анизотропии; микроскопическая теория аномальных явлений переноса в ферромагнетиках.

Книга частично основана на лекционном курсе физики переходных металлов, который читался в течение ряда лет в Уральском государственном университете.

Исключая численные оценки, мы часто используем в формулах систему единиц с $e = k_B = \hbar = 1$. Надеемся, что книга будет представлять интерес для опытных исследователей, которые работают в области физики твердого тела, а также для начинающих научных работников — как теоретиков, так и экспериментаторов. Часть материала может использоваться в лекционных курсах для студентов и аспирантов.

Авторы глубоко признательны А. В. Зарубину за большой творческий труд по верстке и оформлению оригинал-макета, А. Н. Игнатенко, П. А. Игошеву, В. Н. Никифорову, Л. Н. Петровой и А. В. Ушакову за помощь в подготовке книги к печати, а также В. В. Николаеву за внимание к работе.

ГЛАВА 1

Общие представления физики переходных металлов

1.1. Частично заполненные атомные оболочки и электронная локализация в переходных металлах

«Водородоподобная» схема энергетических уровней, зависящих от одноэлектронного главного и орбитального квантовых чисел n и l , соответствует последовательному заполнению атомных оболочек с увеличением n и l . («Случайное» вырождение уровней с различными l для данного n в обычном кулоновском потенциале $1/r$, которое связано с динамической симметрией, снимается для многоэлектронных атомов, где зависимость потенциала от r меняется.) Однако в периодической таблице такая последовательность нарушена несколько раз, что приводит к формированию больших периодов элементов переходной группы с частично заполненными $d(f)$ -оболочками и специфическими физическими свойствами.

Первоначально такая ситуация возникает в четвертом периоде, в котором заполнение $4s$ -состояний начинается с калия, а $3d$ -оболочка остается пустой. Эта тенденция сохраняется также для кальция (конфигурация валентных электронов $4s^2$), и заполнение $3d$ -оболочки начинается только со следующего элемента, т. е. скандия (конфигурация $3d4s$). Именно он открывает $3d$ -переходную группу (группа железа). Заполнение $3d$ -оболочки происходит по не совсем правильному закону (табл. 1.1). Например, хром имеет атомную конфигурацию $3d^54s$ (вместо $3d^44s^2$), а медь $3d^{10}4s$ (вместо $3d^94s^2$). Можно видеть, что наблюдается тенденция к формированию конфигураций d^0 , d^5 и d^{10} . Их стабильность, очевидно, связана с тем, что они имеют нулевой суммарный орбитальный момент всех d -электронов, т. е. со сферической симметрией электронной плотности. Нужно заметить, что в некоторых случаях медь демонстрирует значительный вклад конфигурации d^9s , который связан с заметной $s-d$ -гибридизацией, и поэтому мы часто будем обсуждать медь одновременно с переходными металлами.

Ситуация, подобная $3d$ -металлам, имеет место и для $4d$ -, $5d$ -, $4f$ - и $5f$ -групп переходных металлов (см. табл. 1.1, 1.2). Так, заполнение d - и f -оболочек задерживается, а после того, как оно начинается, электроны с $4s$ -, $4p$ -оболочек с более высокими энергиями не переходят в «свободные» $d(f)$ -состояния. Эти явления связаны с неприменимостью простой одноэлектронной картины, которая основана на теории атома водорода, для многоэлектронных атомов.

Рассмотрим радиальный атомный потенциал $V_l(r)$, связанный с электронами — эффективный потенциал, который получается после усреднения двухчастичного взаимодействия между электронами и включения вращательной энергии движения (центробежный потенциал):

$$V_l(r) = -\frac{Z(r)}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (1.1)$$

где $Z(r)$ — эффективный ядерный заряд, который зависит от электронной координаты r (измеренной в радиусах Бора). Для атома водорода $Z(r) = 1$ и $V_l(r)$ имеет обычную форму с минимумом в $r_0 = l(l+1)$ (рис. 1.1). Эта картина сохраняется в водородоподобных атомах, где условие $Z(r) = \text{const}$ выполняется с высокой точностью. Однако в более сложных ситуациях зависимость $Z(r)$ становится важной из-за неравномерного экранирования ядерного потенциала. Именно такая зависимость может привести к аномальной форме функции $V_l(r)$ для больших центробежных состояний (т. е. для достаточно

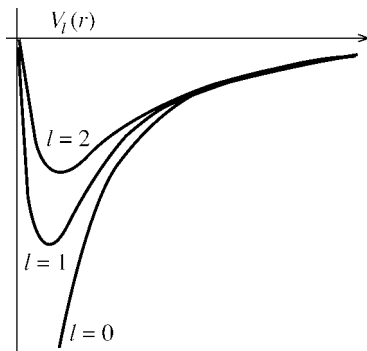


Рис. 1.1. Эффективный потенциал для водородоподобного атома

Таблица 1.1

Атомные конфигурации и основные термы для свободных атомов и ионов M^{2+} , а также третьи ионизационные потенциалы (эВ) в d -рядах

3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
5d	La	Nb	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
3d	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^3 s^2$	$d^5 s$	$d^5 s^2$	$d^6 s^2$	$d^7 s^2$	$d^8 s^2$	$d^{10} s$
4d	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^4 s$	$d^5 s$	$d^5 s^2$	$d^7 s$	$d^8 s$	d^{10}	$d^{10} s$
5d	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^3 s^2$	$d^4 s^2$	$d^5 s^2$	$d^6 s^2$	$d^7 s^2$	$d^9 s$	$d^{10} s$
3d	$^2D_{3/2}$	3F_2	$^4F_{3/2}$	7S_3	$^6S_{5/2}$	5D_4	$^4F_{9/2}$	3F_4	$^2S_{1/2}$
4d	$^2D_{3/2}$	2F_2	$^6D_{1/2}$	7S_3	$^6D_{9/2}$	5F_5	$^4F_{9/2}$	1S_0	$^2S_{1/2}$
5d	$^2D_{3/2}$	3F_2	$^4F_{3/2}$	5D_0	$^6S_{5/2}$	5D_4	$^4F_{9/2}$	4D_3	$^2S_{1/2}$
M^{2+}	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
3d, 4d, 5d	$^2D_{3/2}$	3F_2	$^4F_{3/2}$	5D_0	$^6S_{5/2}$	5D_4	$^4F_{9/2}$	3F_4	$^2D_{5/2}$
3d	24,75	27,47	29,31	30,95	33,69	30,64	33,49	35,16	36,83
4d	20,51	22,98	25,04	27,13	31,9	28,46	31,05	32,92	34,82
5d	19,18	28,1	22,3	24,1	26	25	27	28,5	30,5

Таблица 1.2

Атомные конфигурации и основные термы для свободных атомов и ионов R^{3+} редких земель и актиноидов. Редкие земли и актиноиды (начиная с Am) характеризуются наиболее стабильной валентностью $3+$. Кроме того, для Ce, Tb и Pr возможно состояние $4+$, а для Nd, Sm, Eu, Tm и Yb — $2+$. Легкие актиноиды демонстрируют разнообразные валентные состояния

R	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu			
	f^0d	f^1d	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7			
	$^2D_{3/2}$	3H_4	$^4I_{9/2}$	5I_4	$^6H_{5/2}$	7F_0	$^8S_{7/2}$			
R^{3+}	f^0	f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6			
	1S_0	$^2F_{5/2}$	3H_4	$^4I_{9/2}$	5I_4	$^6H_{5/2}$	7F_0			
R	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
	f^7d	f^8d	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}			
	9D_2	$^8H_{17/2}$	5I_8	$^4I_{15/2}$	3H_6	$^2F_{7/2}$	1S_0			
R^{3+}	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}			
	$^8S_{7/2}$	7F_6	$^6H_{15/2}$	5I_8	$^4I_{15/2}$	3H_6	$^2F_{7/2}$			
R	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
	f^0d^1	f^0d^2	f^2d^1	f^3d^1	f^5d^0	f^6d^0	f^7d^1	f^7d^1	f^8d^1	$f^{10}d^0$
	$^2D_{3/2}$	3F_2	$^4K_{11/2}$	2L_6	$^6H_{5/2}$	7F_0	$^8S_{7/2}$	9D_2	$^8H_{17/2}$	5J_8
R^{3+}	f^0	f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9
	1S_0	$^2F_{5/2}$	3H_4	$^4I_{9/2}$	5I_4	$^6H_{5/2}$	7F_0	$^8S_{7/2}$	7F_6	$^6H_{15/2}$

больших значений l). В частности, для

$$Z(r) = \begin{cases} A/r, & r_1 < r < r_2, \\ \text{const}, & r < r_1, \quad r > r_2 \end{cases} \quad (1.2)$$

$V_l(r)$ может иметь два минимума, разделенных потенциальным барьером. Конкретные вычисления показывают, что $V(r)$ может даже стать положительным в интервале $[r_1, r_2]$. Результаты для Ва и La показаны на рис. 1.2. Фактически этот интервал соответствует положению орбит $5s$ - и $5p$ -электронов, которые сильно экранируют ядро. Другими словами, сильное отталкивание между $4f$ - и $5p$ -электронами возникает в области локализации последних.

В присутствии двух минимумов электронная плотность может быть сконцентрирована в любом из них в зависимости от вида $Z(r)$. Энергия соответствующих состояний, вообще говоря, значительно различается, как можно видеть из рис. 1.2. При переходе от Ва к La имеет место лантаноидное сжатие $4f$ -состояний, т. е. резкое уменьшения радиуса $4f$ -оболочек. Далее, для церия $4f$ -состояния становятся более энергетически выгодными, чем $5s$, $5p$ и $6s$, и максимум плотности $4f$ -электронов подходит к первому минимуму, так что начинается заполнение $4f$ -уровней.

Таким образом, главная причина нерегулярного заполнения атомных уровней — межэлектронное взаимодействие и заметная величина орбитальной энергии при $l \neq 0$. Эти эффекты становятся важными начиная с $l = 2$ и сильно выражены для редкоземельных элементов ($l = 3$). На рис. 1.3 показаны данные относительно энергетических уровней внешних электронов и их распределения плотности для атома гадолиния.

Теперь рассмотрим вопрос о реальной емкости $d(f)$ -состояний, которые с точки зрения простой одноэлектронной теории остаются в элементах переходной группы частично незаполненными (несмотря на заполнение более высоких оболочек). Согласно последней теории, каждая оболочка с орбитальным квантовым числом l может содержать $2(2l + 1)$ электронов, причем их энергии совпадают из-за сферической симметрии. Однако это не верно, когда учтены межэлектронные корреляции, что может быть сделано в многоконфигурационном приближении [20], где введен потенциал Хартри–Фока, который зависит от электронной конфигурации.

Представим простую иллюстрацию этого эффекта. Запишем энергию n электронов в l -оболочке (главное квантовое число для краткости опущено):

$$E_l^n = n\varepsilon_l + \frac{1}{2}n(n-1)Q_l, \quad (1.3)$$

где ε_l — сумма кинетической энергии и аддитивной части потенциальной энергии, Q_l — межэлектронное отталкивание для оболочки. Энергии конфигураций l^{n+1} и $l^n l'$ (например, $d(f)^{n+1}$ и $d(f)^n s$) имеют вид

$$E_l^{n+1} = (n+1)\varepsilon_l + \frac{1}{2}n(n+1)Q_l, \quad E_l^n = n\varepsilon_l + \varepsilon_{l'} + \frac{1}{2}n(n-1)Q_l + nQ_{ll'}, \quad (1.4)$$

где $Q_{ll'}$ — энергия отталкивания между l - и l' -электронами. Можно видеть, что конфигурация l имеет более высокую энергию при условии, что

$$Q_l - Q_{ll'} > \frac{\varepsilon_{l'} - \varepsilon_l}{n}. \quad (1.5)$$

В элементах переходной группы отталкивание внутри оболочек намного сильнее отталкивания между ними, $Q_{sd(f)} \ll Q_{d(f)}$, а разность $\varepsilon_s - \varepsilon_{d(f)}$ является не слишком большой. Поэтому максимальное возможное заполнение $d(f)$ -оболочки не является энергетически выгодным.

Атомная картина $4f$ -электронов, которые хорошо локализованы, сохраняется и в металлах. Возможное исключение представляет церий, который начинает $4f$ -ряд, так как f -электрон находится, по всей видимости, около центробежного потенциального барьера. γ - α -переход в металлическом Ce принято связывать с тунелированием f -электрона через барьер и его заметной делокализацией (см. разд. 6.5). Подобная ситуация возникает в Sm, Nd и Pr под давлением порядка 1 Мбар [21]. Кроме того, в некоторых редкоземельных соединениях f -электроны становятся

частично делокализованными из-за гибридизации с электронами проводимости.

Описание d -состояний в твердых телах довольно сложно. В отличие от $4f$ -электронов, они демонстрируют как локализованные, так и коллективизированные свойства. Такое поведение определяется соответствующим атомным потенциалом, который существенно отличается от потенциала для s -, p -электронов. Присутствие потенциального барьера приводит к заметной локализации d -состояний и уменьшению перекрытия между d -функциями на различных узлах решетки. Однако плотность d -электронов все еще частично находится вне потенциального барьера, в результате чего их кинетическая энергия оказывается значительной, а соответствующие значения ширины полосы частот сопоставимы с полосами для s -, p -электронов.

Вторым фактором, который определяет спектр d -электронов, является кулоновское отталкивание между ними. Оно сильно зависит от числа d -электронов внутри барьера. Так как эффективные одноэлектронные энергии и волновые функции должны быть довольно чувствительны к многоэлектронной конфигурации $d^{n\pm 1}s^{1\mp 1}$, то вырождение снимается:

$$\varepsilon_d = \varepsilon_d(d^n), \quad \varepsilon_d(d^n) < E_F < \varepsilon_d(d^{n+1}) \simeq \varepsilon_d(d^n) + Q \quad (1.6)$$

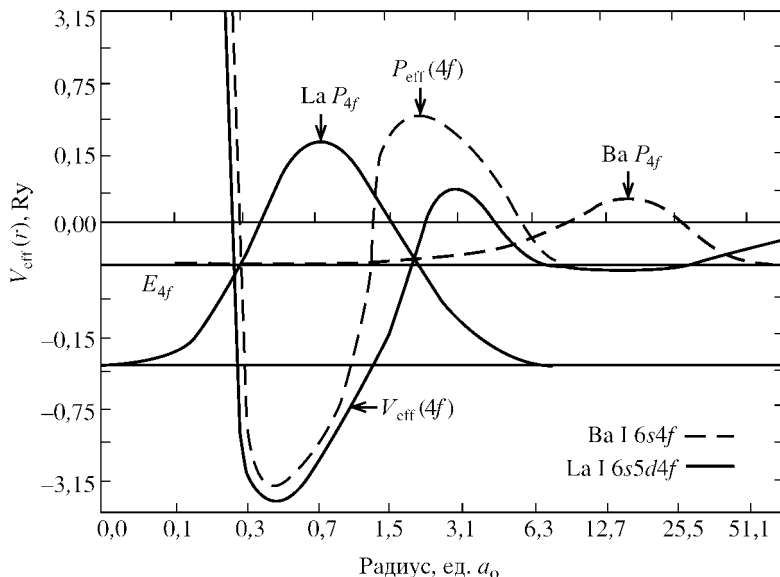


Рис. 1.2. Эффективный потенциал V_{eff} и радиальные волновые функции $P_{4f}(r)$ для Ba I (штриховые линии) и La I (сплошные линии) [18]

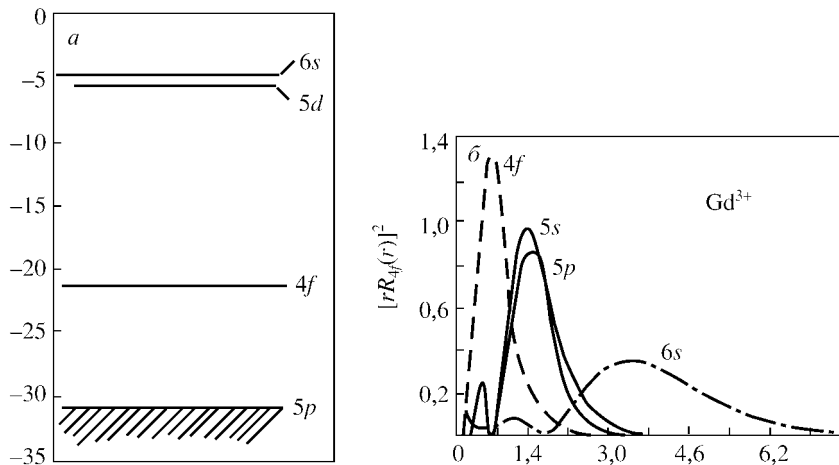


Рис. 1.3. Энергетические уровни (эВ) внешних атомных электронов в атоме Gd [19] (а) и радиальное распределение зарядовой плотности Хартри–Фока для 4*f*-, 5*s*-, 5*p*- и 6*s*-электронов иона Gd³⁺ [16] (б)

(энергия Ферми E_F определяет заполнение зоны). В приложении С мы обсуждаем эти эффекты более подробно, используя многоэлектронный гамильтониан и теорию углового момента.

Вследствие увеличения радиуса *d*-оболочки степень локализации *d*-электронов уменьшается, когда мы передвигаемся по периодической таблице справа налево и сверху вниз. Таким образом, 3*d*-электроны значительно более локализованы, чем 4*d*- и особенно 5*d*-электроны. Это объясняет тот факт, что магнитное упорядочение, связанное с существованием локальных моментов, возникает только для 3*d*-металлов. Подобное отличие в степени локализации имеет место между 4*f*-электронами в редкоземельных элементах и 5*f*-электронами в актинидах. В легких актинидах (от Th до Pu) 5*f*-электроны заполняют широкие энергетические зоны и их можно считать делокализованными, а в актинидах с более высокими атомными номерами они локализованы. Однако под давлением в Am, Cm, Bc и Cf может произойти делокализация [22, 23].

1.2. Атомный и зонный подходы в теории переходных элементов

Самая важная особенность переходных металлов с теоретической точки зрения — большая роль электронных корреляций. Существует множество подходов к проблеме рассмотрения многоэлектронных (МЭ) систем с сильными корреляциями. Первым был метод самосогласованного поля (Хартри–Фока) для решения уравнения Шредингера в случае МЭ

атомов, который давал удовлетворительные количественные результаты. Метод Хартри—Фока позволяет учесть МЭ атомные термы, но его полная версия требует решения сложной системы интегродифференциальных нелинейных уравнений [20], так что ее прямое обобщение на твердые тела (системы большого количества атомов) едва ли возможно. Главные успехи теории твердого тела связаны с расчетами одноэлектронной зонной структуры. Современные версии этого подхода, которые базируются на методе функционала спиновой плотности (разд. 2.4), дают возможность получить точное описание характеристик основного состояния [24].

В то же время зонная теория определенно недостаточна для сильно локализованных f -состояний, а также при рассмотрении некоторых физических явлений, например магнетизма (особенно при конечных температурах) и переходов металл—изолятор (Мотта—Хаббарда) [25]. Такие упрощенные версии метода Хартри—Фока, как теория коллективизированного магнетизма Стонера, были не слишком успешными. Позднее некоторые недостатки этой теории были улучшены полуфеноменологическими теориями спиновых флуктуаций [26], которые, однако, в большинстве случаев не принимают во внимание эффекты корреляции в основном состоянии. Чтобы учесть электронные корреляции, использовались различные методы теории возмущений по электрон-электронному взаимодействию (например диаграммные методы). Кроме того, для описания системы с сильными электронными взаимодействиями была предложена теория ферми-жидкости [27], но она неприменима в случаях, когда корреляции приводят к перестройке основного состояния, например для систем с щелью Мотта—Хаббарда [25].

Другой подход к проблеме электронных корреляций был предложен Хаббардом [28—31], который рассмотрел простейшую микроскопическую модель с учетом сильного кулоновского отталкивания на узле. Стартуя с атомного предела, Хаббард выполнил расщепление функций Грина и получил интерполяционное решение, описывающее как атомный, так и зонный пределы для s -состояний [28]; затем он рассмотрел простую модель вырожденных зон [29]. В последующей статье [30] это решение было улучшено, чтобы описать переход металл—изолятор. В работе [31] Хаббард предложил общий формализм МЭ X -операторов (атомное представление), который используют, чтобы учесть внутриатомные взаимодействия в нулевом приближении. Данный формализм рассматривается в приложении А для реальных атомных конфигураций.

С физической точки зрения ясно, что межэлектронные корреляции наиболее важны для электронов одной и той же атомной оболочки (эквивалентных электронов). Современная теория атомных спектров базируется на формализме Рака для угловых моментов (см., напр., [20]). Используя методику неприводимых тензорных операторов в представлении вторичного квантования, в некоторых случаях вычисления можно значительно упростить [32] (относящиеся сюда вопросы рассматриваются в прило-

жении В). Эта мощная математическая методика вводит представление многоэлектронных квантовых чисел $\Gamma = \{S L \mu M\}$ вместо одноэлектронных $\gamma = \{l m \sigma\}$, причем

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \quad \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad (1.7)$$

суть полные спиновый и орбитальный угловые моменты, а μ и M — их проекции. Тогда многочисленные возможные комбинации наборов γ для частично занятой оболочки заменяются наборами Γ . Общее количество МЭ состояний то же самое, но энергетическое вырождение снято, так что в большинстве физических задач можно сохранить только самый низкий МЭ терм. Согласно правилам Хунда, он соответствует максимальным L и S . В рамках такого подхода проблема электростатического взаимодействия в системе сводится к вычислению нескольких интегралов Слэтера $F^{(p)}$ (приложение С), которые могут быть рассчитаны с использованием атомных волновых функций [33] или определены из экспериментальных данных (см. [34]).

Информация относительно энергии атомных хундовских термов может быть получена из значений атомных ионизационных потенциалов. В табл. 1.1 представлены величины третичных ионизационных потенциалов (M^{2+} -ионов) в d -рядах, которые характеризуют связь d -электронов (первые и вторые ионизационные потенциалы соответствуют, как правило, удалению s -электронов из конфигурации $d^n s^2$). Можно видеть, что с увеличением атомного номера связь в d -рядах увеличивается. Такая зависимость объясняется соответствующим увеличением локализации d -электронов в твердых телах, что обсуждалось в предыдущем разделе.

В твердых телах величины интегралов Слэтера изменяются. В работе [35] рассчитано понижение $\Delta F^{(p)}/F^{(0)}$, которое возникает из-за изменения эффектов корреляции (в частности, межконфигурационного взаимодействия) в кристалле. При $p = 2$ эти величины принимают значения 0,22 и 0,16, полученные для ионов Ti^{2+} (d^2) и Ni^{2+} (d^8) соответственно.

Помимо зонного подхода, МЭ подход с использованием математической методики атомной спектроскопии должен быть очень полезен для развития количественной теории твердых тел. Такой подход применим в случае сильной электронной локализации и особенно эффективен для оболочек эквивалентных электронов d - и f -ионов со сложной структурой терма. Для теории твердого тела важно, что представление вторичного квантования (в отличие от стандартной атомной теории) позволяет рассматривать процессы с изменением числа электронов в оболочке или атоме (см. приложение С). Учет зависимости энергии зоны от многоэлектронных квантовых чисел соответствует вырожденной модели Хаббарда (см. приложения С, Н).

Степень локализации $4f$ -электронов достаточна, чтобы оправдать использование атомной картины. С другой стороны, для d - и $5f$ -электронов эффекты кристаллического поля приводят по крайней мере к частичному

замораживанию орбитальных моментов и разрушению атомных уровней. Однако атомная структура важна для локальных эффектов (скажем, в случае примесей d -металла). Атомное описание может быть полезно также при рассмотрении некоторых физических явлений в периодических кристаллах (например сильный магнетизм с выраженными локальными магнитными моментами, формирование изоляторного состояния в d -соединениях).

Интересен многоэлектронный спектроскопический эффект для чистого металла — 6 эВ-спутник в рентгеновском (XPS) спектре никеля, который может быть приписан мультиплетной структуре конфигурации d^8 (см. также разд. 2.7). Другой пример дают оже-спектры для d -состояний, которые явно показывают термовую структуру. Это происходит из-за сильной локализации d -электронов в присутствии сильно коррелированных атомных состояний с двумя вакансиями, которые возникают после распада основной дырки. Кулоновское взаимодействие d -дырок U в Cu настолько большое, что конечное состояние с двумя дырками отщеплено от зонных состояний с одной дыркой, поэтому в спектре меди (рис. 1.4) можно различить все термы конфигурации d^8 .

Несколько менее ясная мультиплетная структура d -конфигурации наблюдается в оже-спектре металлического никеля. Значение U для Ni имеет порядок ширины дырочной зоны, а состояния с двумя дырками сильно смешиваются с состояниями зоны. На рис. 1.5 показана интерпретация L_3VV -спектров в терминах мультиплетной структуры, соответствующих главному пику 1G :

$$U(^1G) = F^{(0)} + \frac{4}{49}F^{(2)} + \frac{1}{441}F^{(4)}. \quad (1.8)$$

Сравнение XPS- и L_3VV -спектров для никеля и его соединений [37] позволяет оценить величину U и определить ее зависимость от кристаллического окружения. Экспериментальные энергии XPS-спутника во всех случаях коррелируют с энергией этих L_3VV -пику. Оценка интегралов Слэтера (в эВ) дает

$$F^{(0)} = 1,7, \quad F^{(2)} = 9,6, \quad F^{(4)} = 6,4,$$

что приводит к

$$U(^1S) = 6,3, \quad U(^1G) = 2,5, \quad U(^3P) = 7,85, \quad U(^1D) = 1,6, \quad U(^3F) \approx 0.$$

Значительное уменьшение величины F по сравнению с атомным случаем отражает сильное экранирование кулоновского взаимодействия электронами проводимости. Перекрытие атомного 3F -состояния с состояниями зонного типа может значительно влиять на электронные свойства никеля.

Помимо энергетических характеристик, вероятности переходов в спектральных измерениях представляют интерес и для исследования МЭ особенностей структуры терма в твердом состоянии. Вероятности

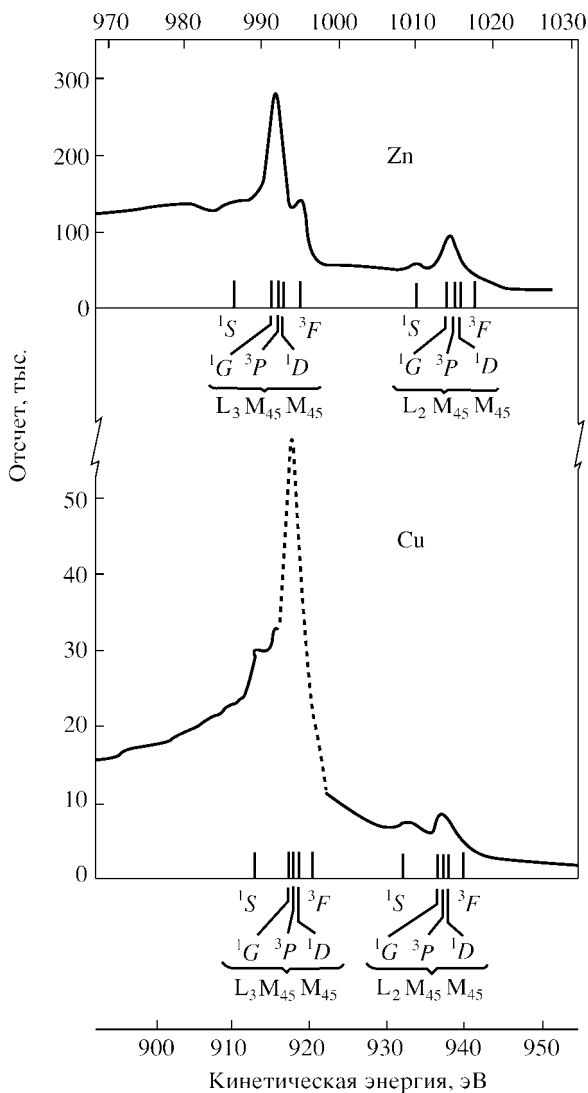


Рис. 1.4. Экспериментальные $L_{2,3}M_{45}M_{45}$ оже-спектры для меди и цинка. Атомные мультиплетные структуры показаны как линии под спектрами [36]

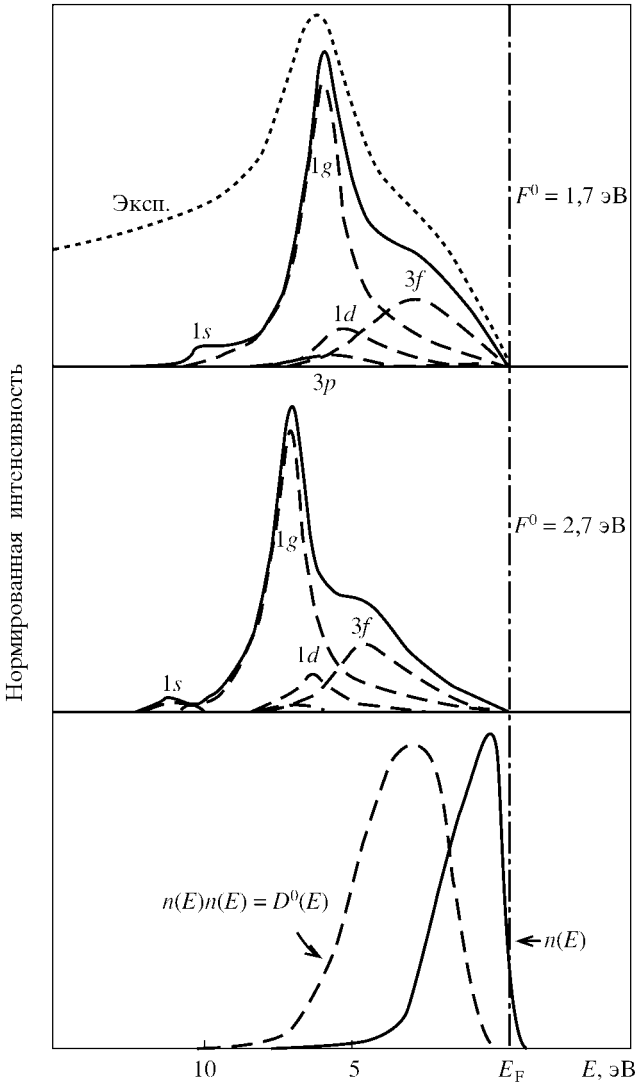


Рис. 1.5. Влияние мультиплетов на L_3VV оже-спектры никеля. Нижняя панель — XPS VB после вычитания плотности состояния сателлита и самосогласованное $D^0(E)$. Средняя и верхняя панели — экспериментальные спектры и вычисленные вклады от отдельных d^8 -термов с различными значениями слэтеровских интегралов [37]

оже-процессов $L_{2,3}M_{45}M_{45}$ для d^8 -мультиплета Cu были рассчитаны в [38] с использованием измененных волновых функций континуума оже-электронов (использование плоских волн давало значительное разногласие с экспериментальными данными), результаты представлены в табл. 1.3. Можно видеть, что вероятности не пропорциональны мультиплетностям термина, что показывает существенное изменение атомных состояний в металле.

Таблица 1.3

Вероятности оже-переходов в Cu (10^{-4} а. е.) [38]

Терм	1S	1G	3P	1D	3F
Мультиплетность	1	9	9	5	21
$L_3M_{45}M_{45}$	1,15	2,88	1,39	7,40	16,18
$L_2M_{45}M_{45}$	0,58	21,43	0,69	3,69	8,10

Значения интегралов Слэтера с учетом кулоновского взаимодействия, экранированного внеатомными электронами в состояниях с двумя дырками, которые были получены в [38], равны

$$F^{(2)} = 10,0, \quad F^{(4)} = 5,6.$$

Отметим, что они заметно занижены по сравнению с атомными значениями

$$F^{(2)} = 11,65, \quad F^{(4)} = 7,18.$$

1.3. Кристаллическое поле и орбитальные моменты в твердых телах

Как обсуждалось выше, электростатические взаимодействия в свободных атомах элементов переходной группы приводят к возникновению частично заполненных $d(f)$ -оболочек, состояния которых характеризуются многоэлектронными квантовыми числами. Теперь рассмотрим роль дополнительных взаимодействий, которые присутствуют в кристаллах, содержащих такие атомы, в частности обсудим вопрос о роли орбитальных магнитных моментов в твердых телах.

Орбитальный момент L является одной из основных атомных характеристик. Это квантовое число определяет стандартное состояние атома согласно второму правилу Хунда и общую картину возбужденных уровней. Существование орбитальных магнитных моментов (ОММ) в МЭ атомных конфигурациях должно привести к ряду важных эффектов в твердых телах. В частности, можно было бы ожидать существования орбитального магнетизма с большим магнитным моментом и сильной анизотропией. Такая ситуация действительно реализуется в редкоземельных системах [16,

39], в которых магнетизм определяется полным угловым моментом $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Орбитальные моменты играют также важную роль в актинидах из-за сильной спин-орбитальной связи.

В большинстве d -металлов и их соединений вклад ОММ в физические параметры значительно меньше (например, для Ni исследование края L -поглощения [40] дает $l = 0,05\mu_B$). Это объясняется тем, что d -электроны взаимодействуют с кристаллическим полем (КП) значительно сильнее, чем хорошо локализованные $4f$ -электроны. МЭ уровни d -ионов расщеплены КП, поэтому ОММ замораживается: $\langle \mathbf{L} \rangle = 0$ в не слишком сильных магнитных полях. Однако другие взаимодействия в кристалле частично их восстанавливают, причем даже малые возникающие ОММ существенны для анизотропии физических свойств из-за их связи с решеткой. В частности, в ряде переходных металлов с гексагональной структурой имеет место сильная анизотропия парамагнитной восприимчивости вследствие орбитального вклада (см. детальное обсуждение в разд. 4.2).

В проблеме замораживания орбитальных моментов должны быть учтены три основных взаимодействия: кулоновское взаимодействие V_Q , спин-орбитальное взаимодействие V_{so} и потенциал КП V_{cf} . Поэтому возможны три случая.

Для слабого кристаллического поля, когда

$$V_{cf} \ll V_{so} \ll V_Q, \quad (1.9)$$

имеем схему связи

$$\sum_i \mathbf{s}_i = \mathbf{S}, \quad \sum_i \mathbf{l}_i = \mathbf{L}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}. \quad (1.10)$$

Тогда ОММ оказывается незаморожен (полный набор квантовых чисел есть $\{SLJM\}$). Связь между \mathbf{L} и \mathbf{S} прочна, и КП ориентирует полный момент \mathbf{J} в определенных кристаллографических направлениях, что приводит к большой величине магнитной анизотропии. Приближение слабого поля выполняется для редкоземельных ионов, где $4f$ -оболочки сильно экранированы от V_{cf} s -, p -, d -оболочками, а величина V_{so} не слишком мала благодаря большому заряду ядра Z .

Для среднего кристаллического поля, когда

$$V_{so} \ll V_{cf} \ll V_Q, \quad (1.11)$$

\mathbf{L} и \mathbf{S} все еще сохраняются, но момент \mathbf{J} не имеет определенного значения из-за расщепления в КП. Тогда ОММ ориентируется в легких кристаллографических направлениях, а спиновые моменты объединяются слабым спин-орбитальным взаимодействием. При включении внешнего магнитного поля H в трудных направлениях отклонения спинового момента от легких направлений пропорциональны отношению $\mu_B H / V_{cf}$. Орбитальный вклад в намагниченность незначителен из-за малости отношения $\mu_B L H / V_{cf}$ для всех реальных полей. Случай среднего поля, по-видимому,

соответствует d -примесям в некоторых солях [41] и некоторым неметаллическим d -соединениям. Он совместим с орбитальным упорядочиванием, которое существует в ряде d -систем [42].

Наконец, для сильного кристаллического поля

$$V_{so} \ll V_Q \ll V_{cf} \tag{1.12}$$

связь Рассела—Саундерса между d -электронами полностью разрушена. Тогда их энергетические уровни можно рассматривать как одноэлектронные, но расщепленные в КП. Кулоновское взаимодействие нужно теперь трактовать как возмущение состояния с новой симметрией, а орбитальные моменты преобразуются в квазимоменты, которые определены соответствующими неприводимыми представлениями точечной группы. Случай сильного поля обычно применим для переходных металлов и их сплавов. Однако оценка $V_{cf} \sim V_Q$ в таких системах кажется более реалистичной, что приводит к трудностям при развитии последовательной количественной теории.

Теория КП детально развита для парамагнитных ионов в неметаллических кристаллах, где общий качественный анализ структуры d -оболочки может быть сделан на основе локальной точечной группы, соответствующей данному состоянию. Общее разложение потенциала КП в терминах сферических функций имеет вид

$$V_{cf} = \sum_{\lambda\mu} A_{\lambda}^{\mu} \langle r^{\lambda} \rangle Y_{\lambda\mu}(\theta, \phi). \tag{1.13}$$

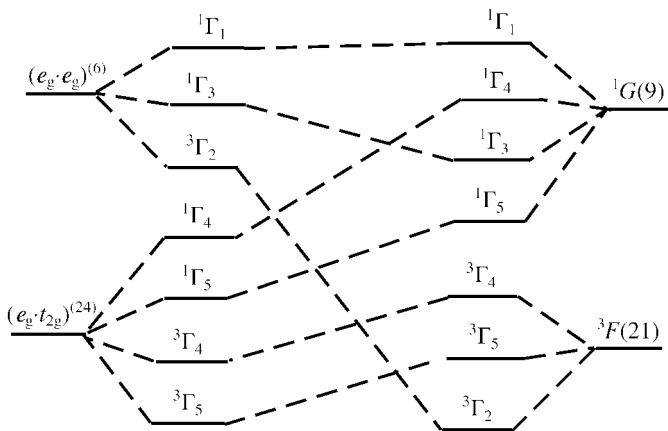


Рис. 1.6. Интерполяционная схема уровней для иона Ni^{2+} (d^8) в кристаллическом поле. Числа в скобках обозначают вырожденные состояния

Для l -оболочек достаточно сохранить в (1.13) только члены с $\lambda \leq 2l$; λ является четным при наличии инверсионной симметрии. Кристаллический потенциал также может быть выражен через кубические гармоники V_λ^u . Для $\lambda = 2$

$$V_2^0 = 3z^2 - r^2, \quad V_2^2 = x^2 - y^2, \quad V_2^1 = xz, \quad V_2^{-1} = yz, \quad V_2^{-2} = xy. \quad (1.14)$$

Во многих случаях удобно использовать метод эквивалентных операторов момента Стивенса, которые имеют те же матричные элементы, что и сферические функции. Например,

$$V_2^0 = \alpha_J \langle r^2 \rangle [3(J^z)^2 - J(J+1)], \quad V_2^2 = \frac{1}{2} \alpha_J \langle r^2 \rangle [(J^+)^2 + (J^-)^2],$$

$$V_2^1 = V_2^{-1} = \frac{1}{2} \alpha_J \langle r^2 \rangle [J^x J^z + J^z J^x],$$

где α_J (и аналогичные коэффициенты β_J, γ_J для $\lambda = 4, 6$) — коэффициенты пропорциональности Стивенса, которые зависят от конфигурации l^n [16, 41, 43]. Представление операторов Стивенса сохраняется и за пределами

мультиплета с данными J (или L). Разумеется, оператор (1.5), в отличие от (1.7), имеет матричные элементы между различными термами. Метод эквивалентных операторов в задачах с изменяющимися J или L более сложен (см. [41]).

Рассмотрим конкретные примеры конфигураций d^n в кристаллическом поле. Так как для d -электронов в КП могут реализоваться различные ситуации, полезно построение интерполяционных схем [43].

На рис. 1.6 показана картина двухдырочного спектра для иона Ni^{2+} (конфигурация d^8). Мы используем систему обозначений Бете $^{2S+1}\Gamma_i$ для неприводимых представлений кубической группы: $\Gamma_1 (A_{1g})$ и $\Gamma_2 (A_{2g})$ — одномерные, $\Gamma_3 (E_g)$ — двумерное, $\Gamma_4 (T_{1g})$ и $\Gamma_5 (T_{2g})$ — трехмерные. Выбрано произвольное положение одноэлектронных

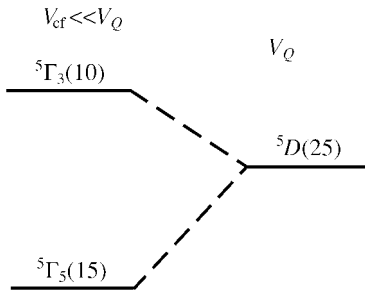


Рис. 1.7. Фрагмент схемы уровней для иона Fe^{2+} (d^6). Положение уровней основного состояния, соответствующего незамороженным орбитальным моментам, для сильного и промежуточного кристаллического поля. В отличие от рис. 1.6, интерполяция не показана, так как включены не все соответствующие уровни

ных уровней; имеет место аналог правила Хунда для эффективного орбитального момента в КП [41]. Можно видеть, что начальный орбитальный момент $L = 3$ заморожен в случае среднего кристаллического поля при условии, что самое низкое состояние есть орбитальный синглет $^3\Gamma_2$. Для трехмерных «хундовских» представлений $^3\Gamma_4$ и $^3\Gamma_5$ замораживание

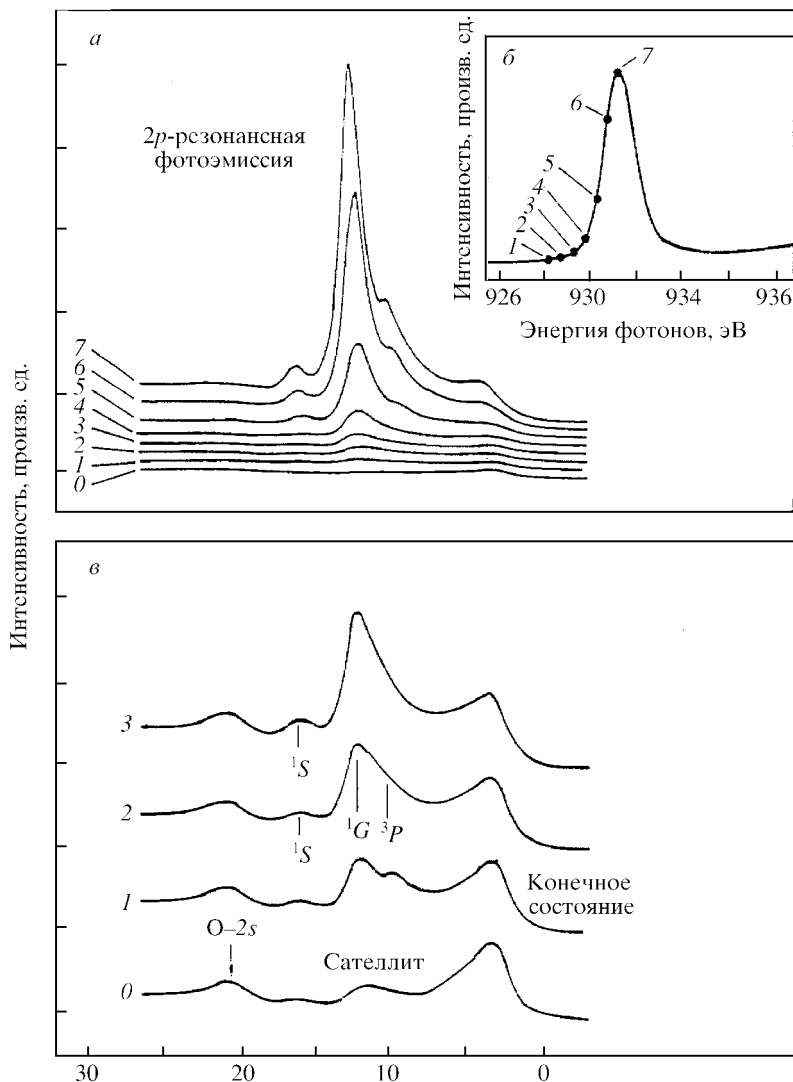


Рис. 1.8. Эксперимент по резонансной фотоэмиссии на CuO: (а) — спектр с энергиями фотонов в точке $2p$ резонанса, (б) — резонансная интенсивность, (в) — некоторые спектры в расширенном масштабе [47]

отсутствует. В сильном КП электронные орбитальные моменты подавляются при условии, что основное одноэлектронное состояние есть e_g (что соответствует металлическому никелю). Видно, что при увеличении кулоновского взаимодействия происходит перегруппировка состояний e_g и t_{2g} , которая может привести к новому основному состоянию с размороженным ОММ.

Ион Fe^{2+} (конфигурация d^6) имеет низший терм 5D в среднем КП и конфигурацию $(e_g)^4(t_{2g})^2$ в сильном поле (случай конфигурации $(t_{2g})^6$ тривиален). Соответствующая интерполяционная схема показана на рис. 1.7. Видно, что в среднем КП замораживание происходит только при условии, что уровень 3T_3 является низшим. В сильном КП состояние 3T_5 соответствует трехмерному представлению t_{2g} и имеет незамороженный орбитальный квазимомент.

Рассмотренные примеры демонстрируют, что, вообще говоря, в случае высокой симметрии решетки локальное КП приводит только к частичному снятию вырождения, которое не может обеспечить полное подавление ОММ. Даже когда такое подавление действительно происходит, возможно частичное размораживание ОММ кулоновским взаимодействием, имеющим недиагональные матричные элементы между различными неприводимыми представлениями точечной группы как для среднего, так и для

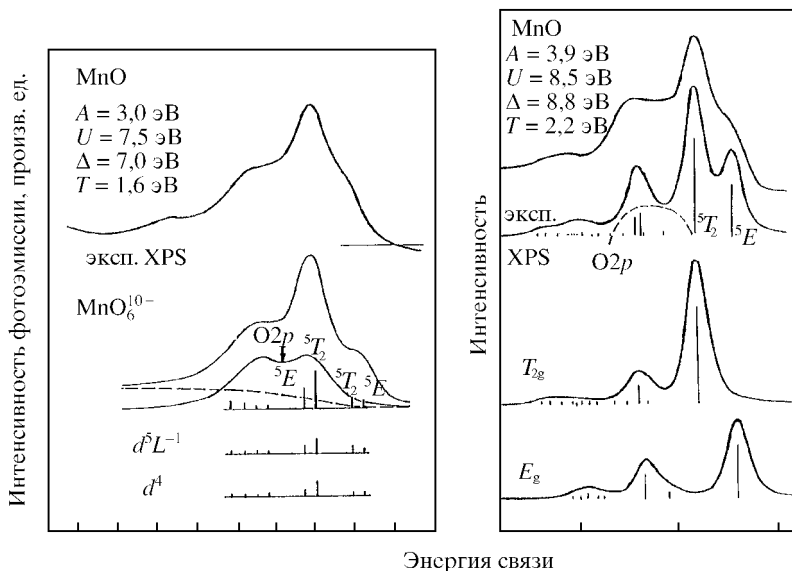


Рис. 1.9. XPS-спектр валентной полосы MnO и анализ спектров в кластерном вычислении двух групп [48, 49]

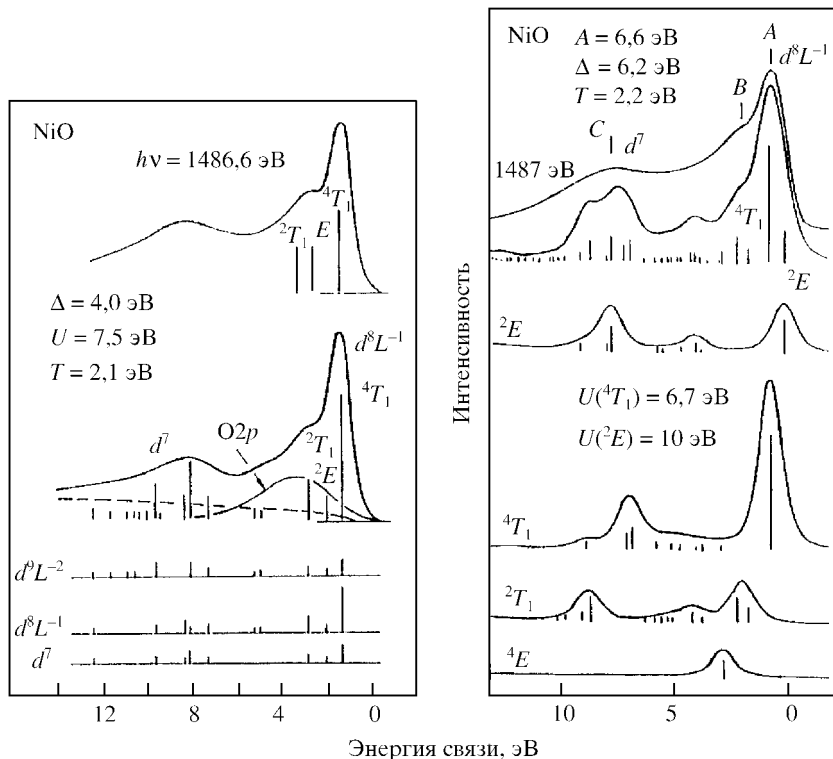


Рис. 1.10. Сравнение экспериментального спектра валентной полосы NiO с результатами кластерного вычисления [50, 51]

сильного КП. Например, матричные элементы типа $\langle e_g | Q | t_{2g} \rangle$ размораживают ОММ в состоянии e_g . Вместе с тем, для случая среднего КП недиагональные матричные элементы кристаллического поля могут смешивать различные термы и размораживать ОММ основного состояния.

Таким образом, локальный потенциал КП не объясняет почти полностью замораживания ОММ в переходных металлах и их сплавах. Механизм замораживания вследствие периодического потенциала решетки, приводящего к возникновению большой кинетической энергии d -электронов, будет рассмотрен в разд. 4.8.1. Формирование довольно широких энергетических d -зон ведет также к разрушению локализованных спиновых моментов и подавлению магнетизма для большинства d -металлов.

Роль эффектов ОММ в сильно коррелированных d -соединениях является дискуссионной. Часто описание электронной структуры моттовских изоляторов (например, окисей переходных металлов и сульфидов)

выполняется в рамках подхода функционала плотности, который не принимает во внимание МЭ термовую структуру [44, 45]. В то же время существуют попытки интерпретации их оптических свойств в рамках картины, включающей спектроскопические термы с учетом расщепления в КП [13, 46]. Детальные исследования оптических и рентгеновских спектров (см. разд. 2.6), которые содержат информацию относительно правил отбора по L , кажутся полезными для решения этих проблем. Следует отметить, что орбитальные вклады могут быть различны для конфигураций $s(p)d^{n-1}$ и d^n , смешанных кристаллическим полем.

Спектр резонансной фотоэмиссии CuO показан на рис. 1.8. Резонансная интенсивность позволяет идентифицировать различные атомные мультиплеты конечного состояния d^8 . Рис. 1.9 и 1.10 [45] дают сравнение XPS-спектров валентной зоны MnO и NiO с результатами кластерных вычислений. Параметры кластерных вычислений показаны на диаграммах. На рис. 1.10 можно видеть сильную гибридизацию между конечными состояниями d^7 и $d^8 L^{-1}$.

Зонная теория

2.1. Основные представления

Сегодня зонная теория является обширной и довольно независимой отраслью физики твердого тела, которая использует весь арсенал современных методов расчета. Соответствующие проблемы подробно обсуждаются в ряде монографий и обзоров [12, 13, 52–57]. Мы все же включаем этот материал в книгу с двумя основными целями: рассмотреть в простой форме методы вычисления зонной структуры, имея в виду их физические основы, и конкретизировать преимущества и недостатки различных методов в применении к переходным металлам.

В этой главе мы обсудим результаты расчетов зонной структуры для ПМ и сравним их с экспериментальными данными.

Зонная теория имеет дело с описанием электронного спектра в регулярной решетке с периодическим кристаллическим потенциалом:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

где $v(\mathbf{r})$ — потенциал иона, \mathbf{R} — вектор решетки. Согласно теореме Блоха, одноэлектронные состояния в периодическом потенциале могут быть выбраны в виде

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.1)$$

где $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — периодическая функция. Они характеризуются квазиимпульсом \mathbf{k} и образуют набор энергетических зон с индексом n .

При рассмотрении зонного спектра возможны два противоположных подхода. Первый исходит из картины изолированных атомов и рассматривает кристаллический потенциал соседних атомов как возмущение, а межатомный потенциал принимается во внимание в нулевом приближении. Самый простой метод расчета зонной структуры — метод сильной связи, который использует одноэлектронные атомные волновые функции $\phi_{\gamma}(\mathbf{r})$. Соответствующие волновые функции кристалла имеют вид

$$\phi_{\gamma\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \phi_{\gamma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}. \quad (2.2)$$

Зонная структура в этом приближении содержит набор зон, возникающих из атомных уровней. В случае s -зоны для простой кубической решетки в приближении ближайших соседей имеем

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_s + 2\beta(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z), \quad (2.3)$$

где интеграл переноса

$$\beta = \int \phi^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) d\mathbf{r}. \quad (2.4)$$

Ширина энергетических зон определяется перекрытием атомных волновых функций на соседних узлах решетки и быстро уменьшается для внутренних оболочек. Как правило, зоны, которые происходят от различных уровней, значительно перекрываются. Принимая во внимание недиагональные матричные элементы и комбинируя атомные функции с $\gamma \neq \gamma'$, приходим к методу линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), который широко использовался в ранних расчетах зонной структуры. Вариант такого метода был развит Слэтером и Костером [58]. Важные недостатки метода ЛКАО — неортогональность атомных функций на различных узлах решетки (см. приложение С) и отсутствие состояний непрерывного спектра с положительными энергиями, из-за чего данным методом трудно описать плохо локализованные электронные состояния в металлах.

Противоположный предельный случай соответствует картине почти свободных электронов с большой кинетической энергией, где полный периодический кристаллический потенциал рассматривается как возмущение, которое приводит к формированию щелей (запрещенных зон) в энергетическом спектре. В противоположность приближению сильной связи, величина кристаллического потенциала определяет ширину запрещенной зоны, а не ширину электронных зон.

Свободные электроны имеют волновые функции и энергетический спектр вида

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \equiv |\mathbf{k}\rangle, \quad E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.5)$$

Матричные элементы периодического решеточного потенциала определяются следующим образом:

$$\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{g}}, \quad (2.6)$$

где \mathbf{g} — векторы обратной решетки, которые определяются так:

$$\mathbf{g}\mathbf{R} = 2\pi n, \quad n = 0, \pm 1, \dots \quad (2.7)$$

Для большинства значений \mathbf{k} поправки к спектру могут быть учтены во втором порядке по теории возмущений:

$$\Delta E_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g}} \frac{|V_{\mathbf{g}}|^2}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}}. \quad (2.8)$$

Однако знаменатели слагаемых в (2.8) с $E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$, т. е.

$$2(\mathbf{k}\mathbf{g}) = g^2, \quad (2.9)$$

обращаются в нуль, и мы должны рассчитывать спектр с использованием теории возмущений Бриллюэна—Вигнера, которая дает

$$\begin{vmatrix} E - E_{\mathbf{k}} & V_{\mathbf{g}}^* \\ V_{\mathbf{g}} & E - E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \end{vmatrix} = 0, \quad (2.10)$$

или

$$E = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}) \pm \left[\frac{1}{4}(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}})^2 + |V_{\mathbf{g}}|^2 \right]^{1/2}. \quad (2.11)$$

Итак, мы сталкиваемся с расщеплением спектра и формированием запрещенных зон:

$$\Delta E_{\mathbf{g}} = 2|V_{\mathbf{g}}|. \quad (2.12)$$

Уравнение (2.9) как раз определяет границы зоны Бриллюэна, где и происходит формирование щелей.

Приближение почти свободных электронов применимо при условии, что кристаллический потенциал мал по сравнению с шириной зоны W . Так как матричные элементы кристаллического потенциала имеют порядок нескольких электронвольт, это условие может быть удовлетворено для внешних s - и p -электронов с $W \sim 10$ эВ. Вместе с тем, d -электроны формируют более узкие зоны и значительно возмущают зону проводимости из-за s - d -гибридизации. Таким образом, данное приближение удовлетворительно описывает состояния электрона проводимости только в простых (в частности, щелочных) металлах.

В большинстве случаев обе описанные выше картины недостаточны для того, чтобы получить количественное описание электронного спектра. Особенно сложна эта проблема для d -электронов в переходных металлах, которые характеризуются промежуточной степенью локализации.

Нужно отметить, что недостатки простых методов расчетов зонной структуры происходят из-за приближенного решения проблемы в любых реальных вычислениях. Использование бесконечного полного набора локализованных или делокализованных волновых функций давало бы в принципе возможность найти точное решение (конечно, только в одноэлектронном приближении). Однако использование физически разумного базиса позволяет получить намного лучшие результаты для конечного набора функций. Очевидно, истинные волновые функции должны иметь атомный характер около узла решетки и быть близки к плоским волнам в свободном пространстве. Поэтому современные методы вычислений зонной структуры (например методы присоединенных и ортогонализированных плоских волн, ППВ и ОПВ), которые кратко обсуждаются в следующих разделах, используют комбинации атомных функций и плоских волн.

Вторая трудность зонной теории связана с проблемой электронных корреляций, которые являются большими для переходных металлов. Кулоновское взаимодействие электронов, имеющее двухчастичный характер, препятствует сведению многоэлектронной проблемы к одноэлектронной.

В принципе возможность такого перехода обеспечивается теоремой Хорнберга—Кона [59], гарантирующей существование единственного функционала плотности, который дает точное значение энергии основного состояния. Однако явное построение этого функционала — очень сложная проблема. В ситуации, когда корреляции не слишком сильны, кулоновское взаимодействие может быть учтено путем введения самосогласованного потенциала, определяемого электронной плотностью. Данные вопросы обсуждаются в разд. 2.4.

Эффекты корреляции особенно важны для узких d - и f -зон. Сильное внутриатомное кулоновское отталкивание может приводить к расщеплению одноэлектронных зон на многоэлектронные подзоны, в результате чего обычное зонное описание (даже в подходе сильной связи) неприменимо. Например, в случае одного электрона проводимости на атом с увеличением межатомных интервалов происходит переход Мотта—Хаббарда, так что электроны становятся локализованными на узлах решетки. В этой ситуации мы должны строить корреляционные хаббардовские подзоны с использованием атомной статистики и многоэлектронных квантовых чисел (см. приложения С и Н). Развитие методов вычисления зонной структуры из первых принципов в многоэлектронном представлении является интересной проблемой. Такие вычисления могли бы быть основаны на модификации собственных функций сферически симметричного потенциала, которые используются, например, в ППВ- и ОПВ-методах, и выражении их через многоэлектронные функции атомной задачи. В частности, зависимость одноэлектронных радиальных функций от многоэлектронных квантовых чисел S, L появляется в полном приближении Хартри—Фока (см. разд. 2.4). Выделение функций, которые соответствуют нижним (хундовским) атомным уровням, должно значительно модифицировать результаты расчета зонной структуры.

2.2. Метод ортогонализированных плоских волн и псевдопотенциал

Главный недостаток метода почти свободных электронов — недостаточное описание сильных колебаний электронной волновой функции около атомных остовов с помощью не слишком большого набора плоских волн. Этот недостаток устраняется в методе ОПВ, где волновые функции выбраны так, что они ортогональны функциям атомного остова:

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{c}} b_{\mathbf{c}} \phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Здесь $\phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r})$ — блоховские функции, полученные методом сильной связи. Условие

$$\int \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \langle \chi | c \rangle = 0 \quad (2.14)$$

дает

$$b_c = - \int \phi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \equiv -\langle \mathbf{k} | c \rangle. \quad (2.15)$$

Ортогонализированные плоские волны (2.13) быстро колеблются около атомного ядра и близки к плоским волнам между атомами. Волновые функции кристалла выбираются в виде суперпозиции ОПВ:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \quad (2.16)$$

(\mathbf{g} — вектор обратной решетки), причем коэффициенты α определяются из уравнения Шредингера. Матричные элементы кристаллического потенциала для ОПВ (в отличие от их значений для плоских волн) оказываются малы, так что достаточно брать в разложении (2.16) не слишком много членов. Нужно отметить, что базис метода ОПВ переполнен, так что увеличение числа функций в наборе не обязательно увеличит точность вычислений.

Дальнейшее развитие метода ОПВ привело к идее о введении слабого псевдопотенциала, который допускает (в отличие от реального кристаллического потенциала) использование теории возмущений. Обычно вводят псевдоволновые функции:

$$\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\mathbf{r}} = \Psi_{\mathbf{k}} + \sum_c \langle c | \tilde{\Psi} \rangle \phi_{\mathbf{k}}^c, \quad (2.17)$$

которые совпадают с истинными волновыми функциями вне области остова, но не проявляют осцилляций, обусловленных сильным остовым потенциалом, внутри нее. Подстановка (2.17) в обычное уравнение Шредингера $H\Psi = E\Psi$ дает

$$H\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}} + \sum_c (E - E_c) \langle c | \tilde{\Psi} \rangle \phi_{\mathbf{k}}^c = E\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}, \quad (2.18)$$

что может быть представлено в форме нового уравнения Шредингера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + W \right) \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}} = E\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}. \quad (2.19)$$

Здесь нелокальный оператор псевдопотенциала W , зависящий от энергии, определен соотношением

$$W = V(\mathbf{r}) + V^R, \quad (2.20)$$

$$V^R \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_c (E - E_c) \langle c | \tilde{\Psi} \rangle \phi_{\mathbf{k}}^c. \quad (2.21)$$

При $E > E_c$ матричные элементы потенциала V^R

$$\int \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V^R \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_c (E - E_c) |\langle c | \tilde{\Psi} \rangle|^2 \quad (2.22)$$

положительны. В то же время матричные элементы реального периодического потенциала V отрицательны и в области остова велики по абсолютной величине. Таким образом, диагональные матричные элементы W оказываются положительными и малыми из-за частичной компенсации двух членов в (2.20). В частности, в отличие от истинного кристаллического потенциала псевдопотенциал не приводит к формированию связанных состояний, соответствующих остовым уровням. Поэтому метод псевдопотенциала описывает только состояния электронов проводимости.

Вообще говоря, подход псевдопотенциала не более прост, чем исходный ОПВ-метод, так как требует введения нелокальной потенциальной функции, которая не определяется единственным образом. Из-за этого часто используются эмпирические или модельные локальные псевдопотенциалы, подогнанные к экспериментальным данным, а не полученные из первых принципов. Теория возмущений с использованием таких потенциалов позволяет описать всю совокупность свойств простых металлов [55].

Стандартная форма теории псевдопотенциала не подходит для благородных и переходных металлов, поскольку d -электроны намного сильнее локализованы, чем s -, p -электроны. При описании d -состояний в (2.17) вводят вклад от d -функций [9]:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_c \langle c|\tilde{\psi}\rangle|c\rangle + \sum_d a_d|d\rangle, \quad (2.23)$$

где, как и для простых металлов, псевдоволновая функция $\tilde{\psi}$ — линейная комбинация плоских волн. Нужно также учесть различие между потенциалами свободного иона и иона в кристалле:

$$\delta v(\mathbf{r}) = v^{\text{ion}}(r) - v(\mathbf{r}).$$

Определим оператор V^h соотношениями

$$V^h|d\rangle = \delta v|d\rangle - |d\rangle\langle d|\delta v|d\rangle. \quad (2.24)$$

Тогда получим

$$a_d = -\langle d|\tilde{\psi}\rangle + \frac{\langle d|V^h|\tilde{\psi}\rangle}{E_d - E},$$

и уравнение Шредингера для псевдоволновой функции принимает форму

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + W\right)|\tilde{\psi}\rangle + \sum_d \frac{V^h|d\rangle\langle d|V^h|\tilde{\psi}\rangle}{E - E_d} = E|\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.25)$$

где оператор псевдопотенциала для переходного металла имеет вид

$$W|\tilde{\psi}\rangle = V|\tilde{\psi}\rangle + \sum_{i=c,d} (E - E_i)|i\rangle\langle i|\tilde{\psi}\rangle + \sum_d (|d\rangle\langle d|V^h|\tilde{\psi}\rangle + V^h|d\rangle\langle d|\tilde{\psi}\rangle). \quad (2.26)$$

Наиболее важная особенность уравнения (2.25) — присутствие членов, которые имеют резонансный знаменатель $E - E_d$. Его физическое происхождение следующее. Как обсуждалось в разд. 1.1, атомный потенциал для

d -электронов может иметь центробежный барьер, где он положителен. Поэтому в таком потенциале существуют связанные d -уровни, погруженные в непрерывный спектр. Сильное рассеяние электрона из непрерывного спектра локализованными уровнями происходит со сдвигом фаз $\pi/2$. Такая ситуация может быть описана также моделью s – d -гибридизации. Соответствующий спектр энергии сильно искажен и должен быть рассчитан путем точной диагонализации, которая дает

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_d \right) \pm \left[\frac{1}{4} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_d \right)^2 + |V_{\mathbf{k}}^d|^2 \right]^{1/2}. \quad (2.27)$$

Значительно выше резонанса потенциал гибридации может рассматриваться, как и обычный псевдопотенциал, в рамках теории возмущений. Это позволяет удовлетворительно описывать с использованием модифицированного метода псевдопотенциала [60] благородные металлы, где d -резонанс хотя и пересекает зону проводимости, но находится значительно ниже E_F . В переходных металлах резонанс лежит около уровня Ферми и теория возмущений неприменима. Таким образом, нужно выделить особенность, соответствующую резонансу. Применение метода полностью ортогонализированных плоских волн [61] к переходным металлам, обсуждаемое в [57, 62], дает в принципе возможность преодолеть эту трудность. Однако данный метод довольно сложен и далеко отходит от первоначальной концепции ОПВ-метода. Вообще, такие подходы требуют точной диагонализации матрицы и фактически теряют главное преимущество идеи псевдопотенциала — применимость теории возмущений. Более современные приложения метода псевдопотенциала для вычислений зонной структуры переходных металлов рассматриваются в [63, 64].

Существует множество модельных форм псевдопотенциала, в частности, явно включающие d -резонанс. Однако они, как правило, не обеспечивают достаточно удовлетворительное описание ПМ. Недавно модельный псевдопотенциал успешно применялся для объяснения свойств иридия [65]. Причины хорошего совпадения с экспериментальными данными для этого отдельного d -металла не совсем ясны.

2.3. Методы присоединенных плоских волн и Корринги—Кона—Ростокера

Идея других современных методов вычисления зонной структуры состоит в том, чтобы описать надлежащим образом электронные состояния в различных пространственных областях, используя различные базисы. Обычно вокруг каждой атомной ячейки строят сферу с объемом, который несколько меньше, чем объем кристаллической ячейки, так чтобы сферы с центрами в различных узлах не пересекались. Кристаллический потенциал на каждом узле берется в виде «muffin-tin» (МТ, потенциал типа

формочки для выпекания сдобы)

$$v_{\text{MT}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} v(r), & r < r_{\text{MT}}, \\ v_c, & r > r_{\text{MT}}. \end{cases} \quad (2.28)$$

Внутри сферы потенциал предполагается сферически-симметричным, и соответствующая волновая функция для данной энергии может быть разложена по сферическим гармоникам:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} C_{lm} R_l(r, E) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad r < r_{\text{MT}} \quad (2.29)$$

(R_l — решения соответствующего радиального уравнения Шредингера), что значительно упрощает вычисления благодаря использованию теории углового момента.

Так как вне сфер потенциал МТ постоянен, базисные волновые функции $\phi(\mathbf{r})$ здесь могут быть выбраны в виде плоских волн. При использовании разложения (С.28) можно шить решения по непрерывности на границах сфер и определить коэффициенты $C_{lm} = C_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$:

$$C_{lm} = i^l (2l + 1) \frac{j_l(kr_{\text{MT}})}{R_l(r_{\text{MT}}, E)} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}). \quad (2.30)$$

Функции (2.29) называются присоединенными плоскими волнами (ППВ). Волновые функции кристалла ищутся в виде линейных комбинаций ППВ с фиксированной энергией:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Подставляя (2.31) в уравнение Шредингера, легко получить систему линейных уравнений. Корни соответствующего определителя дают закон дисперсии $E(\mathbf{k})$, который сложным образом зависит от кристаллического потенциала. Чтобы получить результаты с хорошей точностью, достаточно ограничиться не очень большим количеством членов в (2.31). Практически используется до 100 ППВ, а для большего набора решение, как правило, стабилизируется.

Применение метода ППВ к d -зонам требует расчета с большим числом ППВ-функций по сравнению с s -, p -зонами, однако такие вычисления были выполнены для всех переходных d -металлов [53, 54]. Для $4d$ - и $5d$ -металлов становятся важны релятивистские эффекты (в частности, спин-орбитальное взаимодействие). Соответствующая версия ППВ-метода (РППВ-метод) развита Луксом [66].

Метод функций Грина, развитый Коррингой, Коном и Ростокером (ККР), использует внутри МТ-сфер, как и ППВ-метод, разложение по сферическим гармоникам (2.28). В то же время волновые функции вне сфер представляются не в виде плоских волн, а также в виде сферических волн,

которые рассеиваются от других узлов, что формально достигается использованием интегральной формы уравнения Шредингера ($\kappa = |E|^{1/2}$):

$$\psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(i\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (2.32)$$

Используя условие Блоха

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}},$$

можно упростить (2.32):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', E)v(\mathbf{r}')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.33)$$

где интегрирование идет по одной ячейке решетки, а решеточная функция Грина имеет вид

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\exp(i\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}. \quad (2.34)$$

Оператор, описывающий систему и соответствующий (2.33), равен

$$\Lambda = \int |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \frac{1}{4\pi} \iint \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', E)v(\mathbf{r}')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.35)$$

Подстановка (2.29) в (2.35) дает [52]

$$\Lambda = \sum_{lm, l'm'} (A_{lm, l'm'} + \kappa \delta_{ll'} \delta_{mm'} \operatorname{ctg} \eta_l) C_{lm} C_{l'm'}. \quad (2.36)$$

Здесь η_l — зависящий от l фазовый сдвиг, обусловленный МТ потенциалом:

$$\operatorname{ctg} \eta_l = \frac{\kappa r_{\text{MT}} n_l'(\kappa r_{\text{MT}}) - D_l(E) n_l(\kappa r_{\text{MT}})}{\kappa r_{\text{MT}} j_l'(\kappa r_{\text{MT}}) - D_l(E) j_l(\kappa r_{\text{MT}})}, \quad (2.37)$$

где j_l и n_l — сферические функции Бесселя и Неймана; логарифмические производные радиальной волновой функции равны

$$D_l(E) = r_{\text{MT}} \frac{R_l'(r_{\text{MT}}, E)}{R_l(r_{\text{MT}}, E)}. \quad (2.38)$$

Энергетический спектр определяется корнями детерминанта матрицы Λ . Структурные константы A определяются так:

$$A_{lm, l'm'} = 4\pi\kappa \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_{l''m''} [n_{l''}(\kappa R) - i j_{l''}(\kappa R)] Y_{l''m''}^*(\hat{\mathbf{R}}) \tilde{C}_{lm, l''m''}^{l'm'}. \quad (2.39)$$

(величины \tilde{C} определены в (С.9)). Эти константы не зависят от кристаллического потенциала и могут быть рассчитаны один раз для данной решетки.

Преимущество метода ККР по сравнению с ППВ состоит в разделении структурных и атомных коэффициентов, причем для одних и тех же решеточных потенциалов оба метода дают обычно близкие результаты. Детально соотношение этих методов обсуждается в [52].

Главная трудность метода ККР — энергетическая зависимость структурных констант. Однако она может быть исключена при использовании так называемого приближения атомной сферы (ASA), где объем сферы в МТ-потенциале (2.28) выбирается равным объему кристаллической ячейки, $r_{\text{MT}} = s$, так что объем области между сферами исчезает. Для простоты можно положить кинетическую энергию вне атомных сфер $E - v_c$ равной нулю, и тогда уравнения ASA—ККР принимают очень простую форму [56]:

$$\det |S_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) - P_l(E)\delta_{ll'}\delta_{mm'}| = 0, \quad (2.40)$$

где потенциальная функция имеет вид

$$P_l(E) = 2(2l + 1) \frac{D_l(E) + l + 1}{D_l(E) - l}, \quad (2.41)$$

а структурные константы не зависят от энергии:

$$S_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = (4\pi)^{1/2} (-1)^{m'+1} (-i)^\lambda \frac{(2l' + 1)(2l + 1)}{(2\lambda + 1)} \times \\ \times \frac{(\lambda + \mu)!(\lambda - \mu)!}{(l' + m')!(l' - m')!(l + m)!(l - m)!} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{kR}} Y_{\lambda\mu}^*(\hat{\mathbf{R}}) \left(\frac{s}{R}\right)^{\lambda+1}, \quad (2.42)$$

причем

$$\lambda = l + l', \quad \mu = m - m'.$$

Волновые функции, соответствующие МТ потенциалу с нулевой кинетической энергией $E - v_c$, могут быть выбраны в форме

$$\phi_{lm}(\mathbf{r}, E) = i^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \phi_l(r, E), \quad (2.43)$$

$$\phi_l(r, E) = R_l(r, E) \begin{cases} 1, & r < s, \\ \frac{D_l + l + 1}{2l + 1} \left(\frac{r}{s}\right)^l + \frac{l - D_l}{2l + 1} \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1}, & r > s. \end{cases}$$

Здесь коэффициенты определены из условия сшивания хвостов по непрерывности и дифференцируемости на границе МТ-сферы. Удобно вычлест член, который описывает расходящиеся сферические волны, тогда возникают так называемые МТ-орбитали:

$$\chi_l(r, E) = \phi_l(r, E) \begin{cases} \frac{\phi_l(r, E)}{\phi_l(s, E)} - \frac{D_l + l + 1}{2l + 1} \left(\frac{r}{s}\right)^l, & r < s, \\ \frac{l - D_l}{2l + 1} \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1}, & r > s. \end{cases} \quad (2.44)$$

Условие компенсации хвостов МТ-орбиталей, которые происходят от других узлов, ведет снова к ККР-уравнениям.

Модификация метода ЛКАО, которая использует вместо атомных функций МТ-орбитали, называется методом ЛКМТО, причем линейные комбинации МТ-орбиталей конструируются так же, как в (2.1). Подставляя эти функции в уравнение Шредингера, получаем уравнения ЛКМТО [67].

В методах ППВ, ККР и ЛКМТО матричные элементы — функции энергии. Поэтому при вычислении собственных значений нужно вычислять определители в каждой точке \mathbf{k} -пространства для большого числа значений E (порядка 100), что требует много времени. Чтобы упростить процедуру вычисления, Андерсен [67] предложил разложить радиальные волновые функции при некотором значении E , ограничившись линейными членами. Тогда гамильтониан и матрицы перекрытия не зависят от энергии. Ошибка вследствие линеаризации, как правило, не превышает погрешности в потенциале кристалла (в частности, вследствие МТ-приближения). Точность может быть увеличена при учете уровней с более высокими энергиями в разложении. Линейные методы (ЛМТО и ЛППВ) позволили выполнить расчеты зонной структуры большого количества переходных металлических составов со сложной кристаллической структурой [57].

Использование базиса МТ-орбиталей позволяет рассчитывать зонную структуру без применения МТ-приближения для самого потенциала. Такой подход (ЛМТО-метод с полным потенциалом) дает возможность значительно улучшить точность вычислений. Очень хорошие результаты достигнуты также в рамках ЛППВ-метода с использованием полного потенциала [68].

2.4. Методы Хартри—Фока—Слэтера и функционала плотности в проблеме электронных корреляций

Рассмотрение электронного спектра в предыдущих разделах было выполнено в рамках одноэлектронного приближения. Основная задача обсужденных методов расчета состояла в сшивке атомноподобных решений вблизи узлов решетки с волновыми функциями в окружающем пространстве, где потенциал кристалла $V(\mathbf{r})$ сильно отличается от атомного. Кулоновское отталкивание между электронами проводимости предполагалось включенным в $V(\mathbf{r})$. Такое включение должно выполняться самосогласованным способом, что в самом простом приближении может быть достигнуто введением в уравнение Шредингера усредненного кулоновского потенциала:

$$\varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.45)$$

$$V_C(\mathbf{r}) = -e \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad \rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i' |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.46)$$

где суммирование идет по занятым электронным состояниям, а интегрирование включает суммирование по спиновым координатам.

Уравнения Хартри (2.45) не включают обменного взаимодействия, которое возникает из-за антисимметрии электронных волновых функций. Подставляя антисимметризованное произведение одноэлектронных волновых функций (определитель Слэтера) (А.2) в уравнение Шредингера для многоэлектронной системы с гамильтонианом (С.1) и минимизируя среднюю энергию

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle},$$

мы получаем уравнения Хартри—Фока

$$\varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_j' \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{\sigma_i \sigma_j} d\mathbf{r}', \quad (2.47)$$

где ε_i — лагранжевы множители. Обменный член (последний член в правой части (2.47)) имеет нелокальную форму, т. е. не сводится к умножению волновой функции ψ_i на потенциальную функцию. Нужно отметить, что члены, описывающие самодействие электрона ($i = j$), сокращаются в кулоновском и обменном вкладах в (2.47). Из-за ортогональности спиновых функций обменное взаимодействие возникает только между электронами с параллельными спинами.

Параметры уравнения Хартри—Фока зависят, вообще говоря, не только от одноэлектронных квантовых чисел, но и от полных наборов многоэлектронных квантовых чисел в данном состоянии. Например, в многоэлектронном атоме коэффициенты при параметрах Слэтера (за исключением F^0) в мультипольном разложении кулоновского взаимодействия (С.19) явно зависят от многоэлектронных SL -состояний. Это приводит к зависимости радиальных волновых функций от квантовых чисел S , L . Соответствующее выражение для параметров ε_i может быть получено так же, как в [20]:

$$\varepsilon_i = E(I^n S L) - \sum_{S' L'} (G_{S' L'}^{S L})^2 \tilde{E}(I^{n-1} S' L'). \quad (2.48)$$

Здесь \tilde{E} — энергия «замороженного» иона с теми же радиальными функциями, что и у n -электронного атома, G — генеалогические коэффициенты. Очевидно, \tilde{E} превышает энергию истинного иона, которая рассчитывается из уравнения Хартри—Фока. В системах с большим количеством электронов N разностью $E - \tilde{E}$ можно пренебречь, так как она дает ошибку только порядка $1/N$ [9]. Величина (2.48) отличается от энергии, измеряемой в спектральных экспериментах

$$\varepsilon_i(S L, S' L') = E(I^n S L) - \sum_{S' L'} E(I^{n-1} S' L'), \quad (2.49)$$

которая соответствует конкретному переходу $SL \rightarrow S'L'$ (эксперименты с не слишком высоким разрешением дают лоренцевское уширение, которое отлично от (2.48)).

В зонной теории зависимостью от МЭ квантовых чисел обычно пренебрегают. Поэтому параметры ε_i имеют смысл одноэлектронных энергий, причем $-\varepsilon_i$ равны энергии ионизации соответствующего состояния в кристалле (теорема Купменса [9]).

Очевидно, теорема Купменса не выполняется для частично заполненных оболочек переходных металлов, где энергия уровня существенно зависит от заполнения других состояний (см. разд. 1.1). Метод самосогласованного поля, который рассматривает только одноэлектронные уровни, не принимает во внимание такие эффекты корреляций. Однако простые усредненные обменно-корреляционные потенциалы, выраженные через электронную плотность, широко используются для вычисления электронной структуры частично заполненных d -зон в переходных металлах. В применении к свободным атомам такой подход дает атомные уровни с частичным заполнением. Хотя эта картина физически и не вполне правильна, она обеспечивает удовлетворительное описание атомных и молекулярных спектров [69]. Чтобы вычислить энергию оптических переходов, нужно найти самосогласованный потенциал, рассчитанный в так называемом переходном состоянии, которое соответствует заполнению уровня на $1/2$.

Решение уравнения Шредингера с нелокальным потенциалом, возникающим из-за обменного взаимодействия, — очень сложная проблема. Случай же свободных электронов можно рассмотреть аналитически. Выполняя интегрирование для плоских волн, из (2.46) получаем

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_x(k) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

с локальным обменным потенциалом

$$V_x(k) = -8 \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} F \left(\frac{k}{k_F} \right), \quad (2.51)$$

где $\rho = N/V$ — электронная плотность,

$$F(z) = \frac{1}{2} + \frac{1-z^2}{4z} \ln \left| \frac{1+z}{1-z} \right|. \quad (2.52)$$

Логарифмическая особенность в $F(z)$, и, следовательно, в электронном спектре приводит к нефизическому поведению плотности состояний около уровня Ферми, $N(E \rightarrow E_F) \rightarrow 0$. Эта особенность появляется из-за дальнегодействующего характера кулоновского взаимодействия и должна на самом деле устраняться эффектами корреляции, которые приводят к экранированию. Таким образом, приближение Хартри—Фока оказывается недостаточным для описания газа свободных электронов из-за сильной

k -зависимости. Чтобы избежать этой трудности, Слэтер [69] предложил использовать потенциал, который описывает движение электрона в усредненном обменном поле.

Обменный потенциал для данного состояния может быть представлен в форме

$$V_{xi}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_j' \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \left(\frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \bar{\psi}_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) [\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})] d\mathbf{r}'. \quad (2.53)$$

Выражение (2.53) может интерпретироваться как потенциал заряда с величиной e , который удален из дырки, окружающей i -й электрон. Для усредненного потенциала можно записать

$$V_x(\mathbf{r}) = -e^2 \int \sum_{ij}' \delta_{\sigma_i \sigma_j} \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \bar{\psi}_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \left/ \sum_i' \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \right. . \quad (2.54)$$

Усреднение потенциала газа свободных электронов (2.51) по k дает

$$\bar{V} = \int_0^1 F(z) z^2 dz \left/ \int_0^1 z^2 dz \right. = \frac{3}{4}, \quad (2.55)$$

$$V_x = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3}. \quad (2.56)$$

Исходя из выражения (2.56), Слэтер ввел локальный обменно-корреляционный потенциал с такой же зависимостью от электронной плотности:

$$V_{xs}(\mathbf{r}) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (2.57)$$

В другом подходе к проблеме построения обменно-корреляционного потенциала [70] используется явное вычисление полной энергии. Интегрируя одноэлектронную энергию для электронного газа, получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= 2 \sum_{k < k_F} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{1}{2} V_x(k) \right] = \frac{e^2}{2a_B} \left[\frac{3}{5} (k_F a_B)^2 - \frac{3}{2\pi} k_F a_B \right] = \\ &= \left[\frac{2,21}{(r_s/a_B)^2} - \frac{0,916}{r_s/a_B} \right] \text{Ry}, \quad (2.58) \end{aligned}$$

где $\text{Ry} = e^2/2a_B = 13,6$ эВ,

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (2.59)$$

является радиусом сферы с объемом, который соответствует одному электрону для данной однородной плотности ρ . В единицах боровского радиуса a_B величина r_s имеет порядок отношения потенциальной энергии электрона к средней кинетической энергии. Для реалистических металлических значений $r_s = 2 \div 6$ второе слагаемое в (2.58), которое происходит от обменного взаимодействия, сравнимо с первым. В пределе высокой плотности проблема электронного газа может быть рассмотрена более строго путем разложения \mathcal{E} по r_s [12]:

$$\mathcal{E} = \left[\frac{2,21}{(r_s/a_B)^2} - \frac{0,916}{r_s/a_B} + 0,622 \ln \frac{r_s}{a_B} - 0,096 + O\left(\frac{r_s}{a_B}\right) \right] \text{Ry}. \quad (2.60)$$

Поправки в (2.60) описывают эффекты корреляции за пределами приближения Хартри—Фока.

Учитывая обменную энергию однородного газа, приходящуюся на частицу, и пренебрегая корреляциями, получаем обменный потенциал Гаспара—Кона—Шэма [70]

$$V_{\text{GKS}}(\mathbf{r}) = -4 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (2.61)$$

Он отличается от приближения (2.57) множителем $2/3$. Так получается потому, что операции варьирования полной энергии и статистического усреднения не коммутируют. Выражение (2.61) может быть также получено из потенциала (2.51) подстановкой $k = k_F$ ($F = 1/2$).

Более общее выражение для обменно-корреляционного потенциала ($\chi\alpha$ -потенциала) можно записать в виде

$$V_{\chi\alpha}(\mathbf{r}) = V_{\text{XS}}(\mathbf{r}). \quad (2.62)$$

Оптимизация параметра $\alpha < 1$ позволяет учесть эффекты электронных корреляций. Потенциал (2.61) успешно применялся для расчета электронной структуры большого числа твердых тел [57, 69]. Причины этого успеха не были понятны, пока не был развит метод функционала плотности. Результаты $\chi\alpha$ -вычислений для чистых металлов оказались не слишком чувствительны к выбору α . Более ранние вычисления с $\alpha = 1$ дали результаты, которые удовлетворительно согласовывались с экспериментальными данными и были близки к результатам для оптимального α . По-видимому, это связано с тем, что ошибка в полной энергии для $\alpha = 1$ частично компенсируется увеличением глубины потенциальной ямы. Однако правильный выбор α важен для металлических и изоляторных соединений. Для переходных металлов атомные плотности обычно берутся для конфигурации $d^{n-1}s$ в $3d$ - и $4d$ -рядах и для конфигурации $d^{n-2}s^2$ в $5d$ -рядах, причем оптимальные значения α лежат в интервале $0,65\text{--}0,8$.

Важный шаг в теории электронных корреляций в твердых телах был сделан Хоэнбергом и Коном [59], доказавшими общую теорему, согласно

которой энергия основного состояния является однозначным функционалом электронной плотности. Кон и Шэм [70] ввели функционал плотности (ФП) в форме

$$\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + T[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{E}_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \right) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.63)$$

Здесь V_{ext} — внешний потенциал ионов решетки, T — кинетическая энергия невзаимодействующих электронов с плотностью ρ , функционал \mathcal{E}_{xc} соответствует вкладу обмена и корреляций. Подход ФП может быть обобщен для рассмотрения спин-поляризованных систем.

Представляя электронную плотность в форме (2.46) и варьируя (2.63) относительно ψ_i , имеем

$$\varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{C}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.64)$$

где лагранжевы множители ε_i соответствуют энергиям квазичастиц, обменно-корреляционный потенциал V_{xc} определяется варьированием \mathcal{E}_{xc} по отношению к плотности:

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{E}_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.65)$$

Таким образом, многоэлектронная проблема сводится к одночастичной с локальным обменно-корреляционным потенциалом. Подчеркнем, что подход ФП гарантирует только значение энергии основного состояния, описывая точное распределение заряда и спиновой плотности и связанные с ними физические величины. К ним принадлежат упругие характеристики и обменные параметры, которые выражаются через соответствующие энергетические разности, магнитный момент насыщения и т. д. Вместе с тем, квазичастицы Кона не совпадают с истинными электронами, так что волновые функции ψ_i не имеют прямого физического смысла. Поэтому возможность вычисления полного спектра возбуждений, вообще говоря, не оправдана. Особенно сомнительно описание состояний, далеких от E_{F} , и поведение при конечных температурах. Тем не менее метод ФП широко используется для рассмотрения различных физических свойств.

Истинный функционал (2.63), разумеется, неизвестен, и приходится использовать некоторые приближения. Формально точное выражение для \mathcal{E}_{xc} может быть представлено в виде кулоновского взаимодействия электрона с окружающей его обменно-корреляционной дыркой:

$$\mathcal{E}_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \frac{\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.66)$$

Соответствующая электронная плотность может быть получена путем интегрирования по константе связи λ [71, 72]:

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}') \int_0^1 [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) - 1] d\lambda, \quad (2.67)$$

где g — парная корреляционная функция. Так как дырка содержит один электрон, плотность заряда должна удовлетворять правилу сумм:

$$\int \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}' = -e. \quad (2.68)$$

Функционал \mathcal{E}_{xc} фактически зависит от сферически усредненной плотности заряда, что следует из изотропного характера кулоновского взаимодействия [72]. Действительно, замена переменной в (2.66) позволяет провести интегрирование по углам вектора $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$:

$$\mathcal{E}_{xc} = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) R^2 \frac{\bar{\rho}_{xc}(r, R)}{R} d\mathbf{r} dR, \quad \bar{\rho}_{xc}(r, R) = \int \rho_{xc}(\mathbf{r}, R) d\Omega. \quad (2.69)$$

Таким образом, приближенное выражение для \mathcal{E}_{xc} может дать точные результаты, даже если детальное описание ρ_{xc} (в частности, ее несферической компоненты) неточно.

Далее мы должны конкретизировать форму корреляционной функции. В приближении локальной плотности (LDA), которое, как правило, используется в вычислениях зонной структуры, ρ_{xc} берется в той же самой форме, что и для однородной электронной плотности с заменой $\rho \rightarrow \rho(r)$ и соответствующей корреляционной функцией g_0 :

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \int_0^1 [g_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \lambda, \rho(r)) - 1] d\lambda. \quad (2.70)$$

Подстановка (2.70) в (2.69), дает функционал LDA, который имеет локальную форму:

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (2.71)$$

где ε_{xc} — обменная и корреляционная энергия на один электрон для взаимодействующего однородного электронного газа. Эта величина численно рассчитана с высокой точностью, причем имеются различные интерполяционные аналитические формулы. Поэтому подход LDA позволяет конструировать различные локальные потенциалы, учитывающие обмен и корреляцию. Самый простой обменный потенциал дается α -выражением (2.61). Он может быть обобщен так:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \beta(r_s/a_B) V_{GKS}(\mathbf{r}). \quad (2.72)$$

Следовательно, α -метод получает обоснование в теории функционала плотности, причем параметр α зависит от электронной плотности. Значение α изменяется от $2/3$ до $0,85$ по мере того как r_s увеличивается от нуля (предел высокой плотности) до значений, типичных для металлов в межатомной области ($r_s/a_B = 4$). Примером интерполяционного приближения является потенциал Хедина—Лундквиста [73], которому соответствует

$$\beta_{\text{HL}}(z) = 1 + 0,0316z \ln(1 + 24,3/z). \quad (2.73)$$

Приближение функционала локальной спиновой плотности (LSD), которое применяется для рассмотрения магнитных переходных металлов, выглядит так:

$$\mathcal{E}_{\text{xc}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.74)$$

Простой LSDA потенциал Барга—Хедина [74] в первом порядке по спиновой поляризации $m(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ имеет вид

$$V_{\text{xc}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} \sigma \delta(n) \frac{m(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} V_{\text{GKS}}(\mathbf{r}), \quad (2.75)$$

где $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ и параметр δ учитывают эффекты корреляции. В пределе высокой плотности $\delta = 1$; $\delta = 0,55$ для $r_s = 4$.

LD-приближение упрощает общий подход ФП, который основан на теореме Хоэнберга—Кона. В частности, LDA не принимает во внимание правильную зависимость $\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ от $\rho(\mathbf{r})$ в пустом пространстве (ср. (2.67) с (2.70)). Однако этот метод дает хорошие результаты в случае медленно меняющейся плотности $\rho(\mathbf{r})$. Кроме того, приближение хорошо работает в пределе высокой плотности, так как оно включает правильную кинетическую энергию системы в отсутствие взаимодействия.

В оригинальных статьях [70] сделаны попытки учесть неоднородные поправки к LDA, разлагая ρ_{xc} по $\rho(\mathbf{r})$. Но такое разложение дает только малые вклады и не работает в случае сильно неоднородных электронных систем (например для $4f$ -электронов в редкоземельных элементах и узких d -зон), и поэтому, строго говоря, неправомерно для ПМ. Другие модификации LDA обсуждаются в обзоре [72]. Проблема учета мультиплетной структуры в подходе функционала плотности рассмотрена в [75, 76].

Один из недостатков LDA — неточная (в отличие от полного приближения Хартри—Фока) компенсация нефизического взаимодействия электрона с самим собой. В связи с этим предложена так называемая поправка самодействия (SIC) [72]. Функционал SIC в рамках LSDA записывается как

$$\mathcal{E}_{\text{SIC}} = \mathcal{E}_{\text{LSD}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] - \sum_{i\sigma} \delta \mathcal{E}_{i\sigma}. \quad (2.76)$$

Вычитенная поправка для орбитали $i\sigma$ равна

$$\delta \mathcal{E}_{i\sigma} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{i\sigma}(\mathbf{r}) \rho_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \mathcal{E}_{\text{xc}}[\rho_{i\sigma}, 0], \quad (2.77)$$

где первый член — энергия самодействия, а второй член — LSD-поправка к обменно-корреляционной энергии полностью спин-поляризованной системы с плотностью $\rho_{i\sigma}(\mathbf{r})$. Функционал (2.76) является точным для системы с одним электроном. Поправки самодействия незначительны для состояний типа плоских волн из-за малости $\rho_{i\sigma}(\mathbf{r})$, но они могут быть важны для описания сильно локализованных состояний. Подход SIC успешно применен к модельным системам с корреляциями Хаббарда и к оксидам переходных металлов [72, 77, 100].

2.5. Обсуждение результатов вычисления зонной структуры

Расчеты зонной структуры дают полную картину электронного спектра данного кристалла. Соответствующие зависимости $E(\mathbf{k})$ и плотности состояний могут быть найдены в [24, 78]. Вычисления [24] выполнены только для кубической симметрии, а $5d$ -металлы опущены, так как требуют релятивистских методов. В руководстве [78] принята во внимание реальная кристаллическая структура для всех переходных металлов. Применялась параметризация зонного спектра Слэтера—Костера, причем базис содержал t_{2g} - и e_g -состояния, использовавшиеся даже для металлов с гексагональной структурой. Библиография более ранних вычисле-

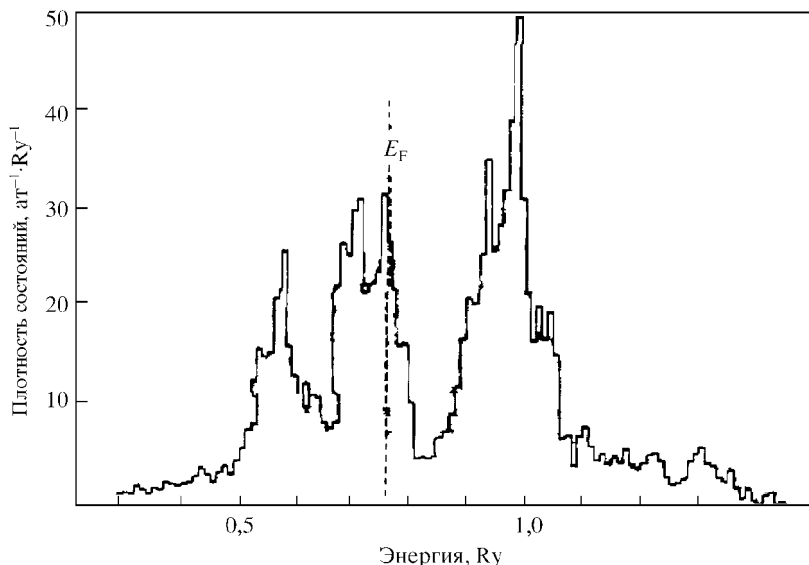


Рис. 2.1. Полная плотность состояний для титана [159]

ной зонной структуры приведена в разд. 2.8 (см. табл. 2.6). Некоторые примеры плотностей состояний для переходных металлов показаны на рис. 2.1–2.7.

Реальная точность детальной и сложной информации относительно электронного спектра часто оказывается на самом деле недостаточной. Поэтому поучительно рассмотреть некоторые общие характеристики зонных спектров (классификация и ширина энергетических зон, положение уровня Ферми, значение плотности состояний $N(E_F)$) в рамках простых модельных концепций.

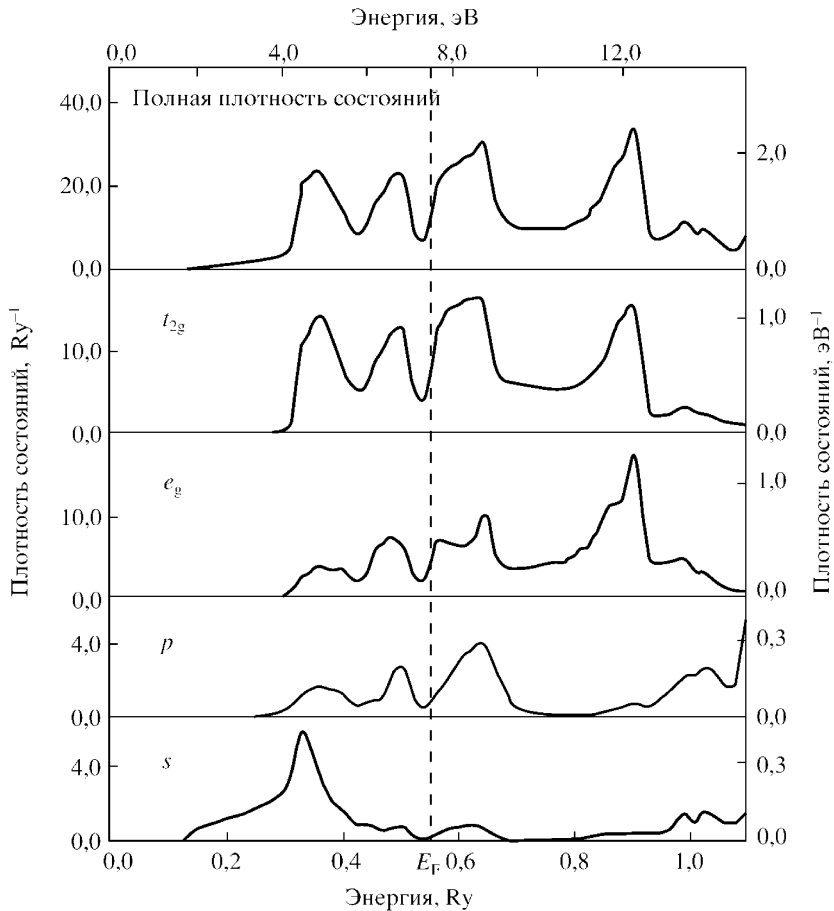


Рис. 2.2. Полная и парциальная плотности состояний для циркония [78]

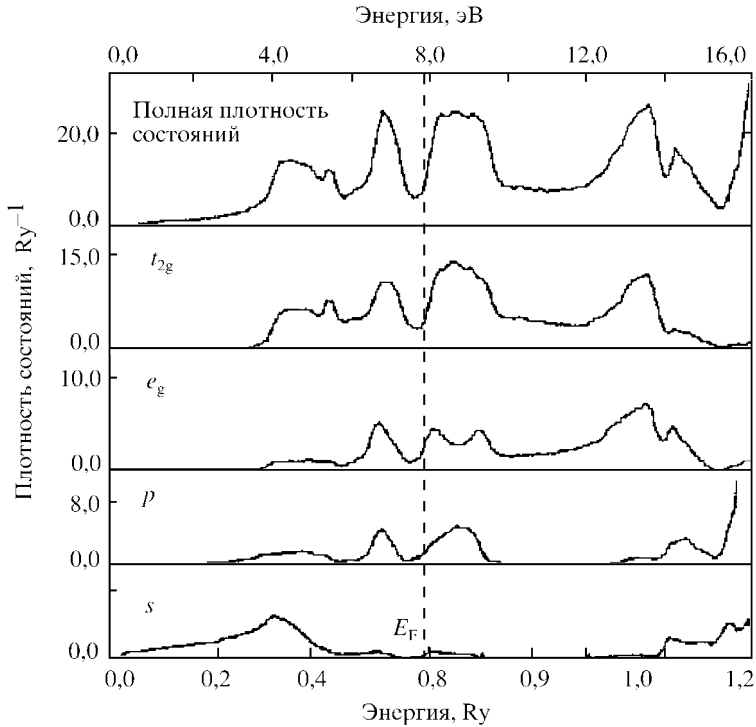


Рис. 2.3. Полная и парциальная плотности состояний для гафния [78]

ККР-метод дает возможность отделить структурные и динамические аспекты зонной структуры. Использование приближения атомной сферы, которое обсуждалось в разд. 2.3, позволяет получить так называемые канонические зоны, которые зависят только от кристаллической структуры. Эти зоны получаются в пренебрежении недиагональными структурными константами $s \neq l'$ в ККР-уравнениях (2.40), если рассматривать потенциальные функции $P_l(E)$ как независимые переменные и диагонализировать матрицу $S_{lm,l'm'}(\mathbf{k})$ для каждого значения l . Тогда для набора $\{n, l\}$ получаем $2l + 1$ негибризованных энергетических зон $E_{ni}(\mathbf{k})$, определенных следующим образом:

$$S_{ni}(\mathbf{k}) = P_l(E), \quad i = 1, 2, \dots, 2l + 1. \quad (2.78)$$

Канонические зоны $S_l(\mathbf{k})$ для оцк-, гцк- и гпу-решеток показаны на рис. 2.8–2.10, а соответствующие плотности состояний — на рис. 2.11. Из-за неограниченности МТ-орбиталей s -типа чистая каноническая s -зона

расходится в центре зоны Бриллюэна:

$$S_s(\mathbf{k}) \rightarrow -6(ks)^{-2} + \text{const.}$$

Поэтому на рис. 2.8–2.10 нужно использовать масштаб типа свободных электронов $[1 - (2/\pi)^2 S_s]^{-1}$. Ширина канонической зоны оценивается из второго момента:

$$\begin{aligned} \tilde{W}_l &= (12S_l^2)^{1/2}, \\ S_l^2 &= \frac{1}{2l+1} \sum_{i=1}^{2l+1} \sum_{\mathbf{k}} S_{li}^2(\mathbf{k}) = 2^{l+2}(2l+1) \frac{(4l-1)!!}{l!(2l)!} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \left(\frac{s}{R}\right)^{2(2l+1)} \end{aligned} \quad (2.79)$$

и зависит только от числа атомов в координационных сферах. Для ок-, гцк- и идеальной гпу-решетки можно получить соответственно

$$\tilde{W}_p = 18,8, \quad 18,7, \quad 18,6;$$

$$\tilde{W}_d = 23,8, \quad 23,5, \quad 23,5.$$

Канонические зоны могут обеспечить основу для дальнейшего анализа зонной структуры, так как они отражают важный экспериментальный факт — сходство зонных структур кристаллов с идентичными решетками. Реальные энергетические зоны для различных элементов получаются из

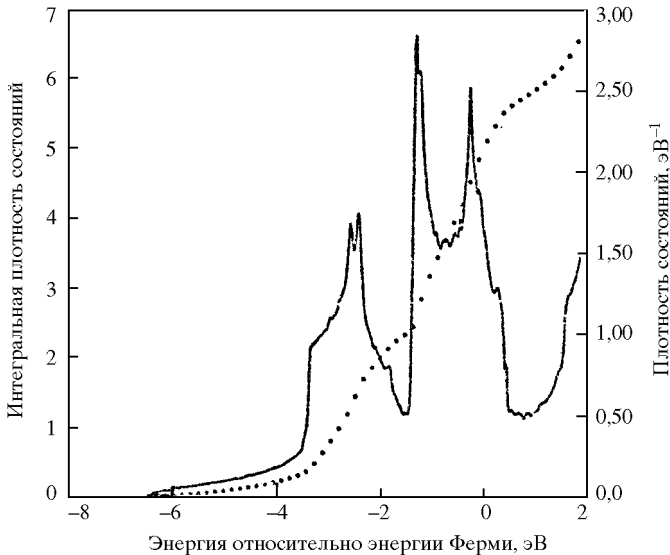


Рис. 2.4. Плотность состояний (эВ^{-1} , сплошная линия, правая ось) и интегральная плотность состояний (пунктирная линия, левая ось) для ванадия [24]. Энергия отсчитывается от уровня Ферми

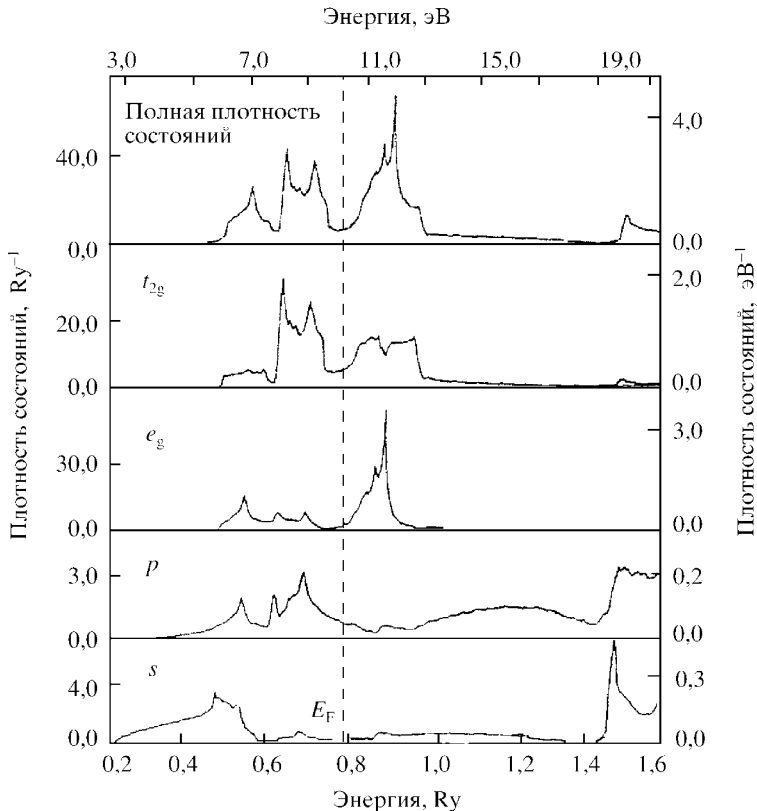


Рис. 2.5. Полная и парциальная плотности состояний для хрома [78]

канонических зон путем конкретизации функции $P_l(E)$. Гибридизация зон с различными l не сильно влияет на спектр при условии, что зоны не пересекают друг друга, но для пересекающихся s -, p -, d -зон в переходных металлах она может приводить к качественным изменениям.

Рассмотрим проблему формы энергетических зон, в частности происхождение пиков в плотности состояний (ПС). Как следует из формулы для ПС

$$N(E) = \int \delta(E - E_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k} = \int \frac{dS}{|\text{grad}_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}|}, \quad (2.80)$$

пик $N(E)$ соответствует почти плоскому участку (например экстремуму) поверхности $E(\mathbf{k})$ с постоянной энергией в \mathbf{k} -пространстве. Такие особенности спектра имеют место в одномерном случае, где $dE/dk = 0$ на

границах зон Бриллюэна. В результате ПС имеет расходимости вида

$$N(E) = |E - E_b|^{-1/2}. \quad (2.81)$$

Согласно теореме ван Хова, в общей ситуации особенности ПС ($N(E)$ или $N'(E)$) появляются в нескольких точках E_c по топологическим причинам, причем в двумерном случае эти особенности логарифмические. Зависимости $N(E)$, демонстрирующие особенности ван Хова, были получены для простой кубической, гцк- и оцк-решеток для s -зоны в приближении ближайших соседей [79] (рис. 2.12, 2.13). Расходимость ПС в центре зоны в оцк-решетке и логарифмические особенности в гцк-решетке на дне зоны устраняются при учете следующих соседей (рис. 2.14). Таким образом, в трехмерном случае обычные особенности ван Хова имеют, как правило,

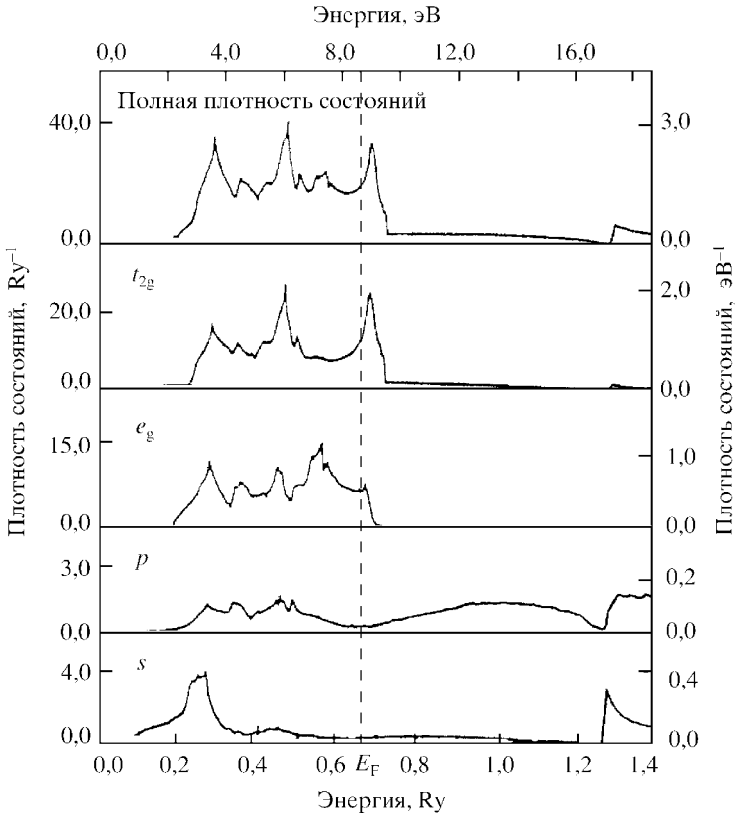


Рис. 2.6. Полная и парциальная плотности состояний для родя [78]

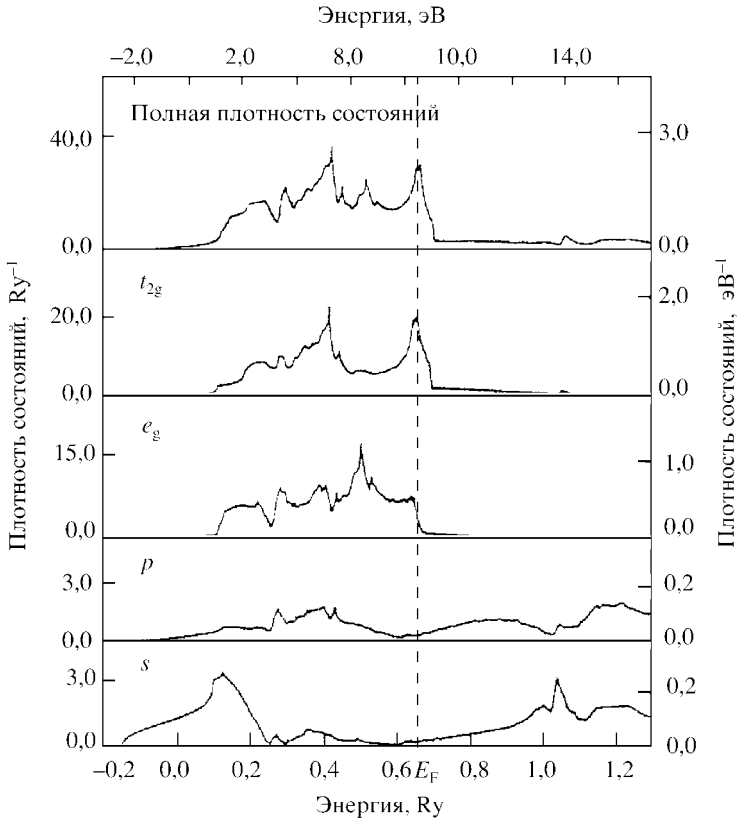


Рис. 2.7. Полная и парциальная плотности состояний для платины [78]

односторонний корневой вид

$$\delta N(E) = |E - E_c|^{1/2} \theta(\pm(E - E_c)) \quad (2.82)$$

и слишком слабы для объяснения резких пиков ПС. Однако пики могут формироваться при слиянии особенностей ван Хова вдоль некоторых линий в \mathbf{k} -пространстве. Как показано в [81], это ведет к двусторонним логарифмическим особенностям

$$\delta N(E) = -\ln |E - E_c|. \quad (2.83)$$

Из анализа вычислений [24, 78] следует, что слияние вдоль $P-N$ линии в оцк-решетках является причиной формирования «гигантской» особенности ван Хова (2.83) в Li, V, Cr, Fe, Ba [81]. Подобная ситуация имеет место для гцк Ca и Sr.

Некоторые пики в канонической ПС могут быть идентифицированы как особенности ван Хова. Несмотря на общее сходство, ПС, полученные в реальных вычислениях зоны, содержат большее количество пиков, чем канонические ПС. Дополнительные пики в расчетных ПС, учитывающих недиагональные матричные элементы (гибридизацию) между s -, p -, d -зонами, могут быть связаны с расщеплением пиков при пересечении зон.

Сравнение канонических зон с реальными зонными расчетами, которые принимают во внимание гибридизацию, выполнено в обзоре [56]. Эффект последней, как оказывается, сильно зависит от взаимного расположения зон. Например, на рис. 2.15 показана плотность d -состояний для Nb — эффект p - d -гибридизации слаб, так как p - и d -зоны хорошо разделены. Эффект s - d -гибридизации заметнее из-за перекрытия s - и d -зон (как и в других переходных металлах). Однако влияние на s -зону сильнее, чем на вырожденную d -зону с большой электронной емкостью. Другой типич-

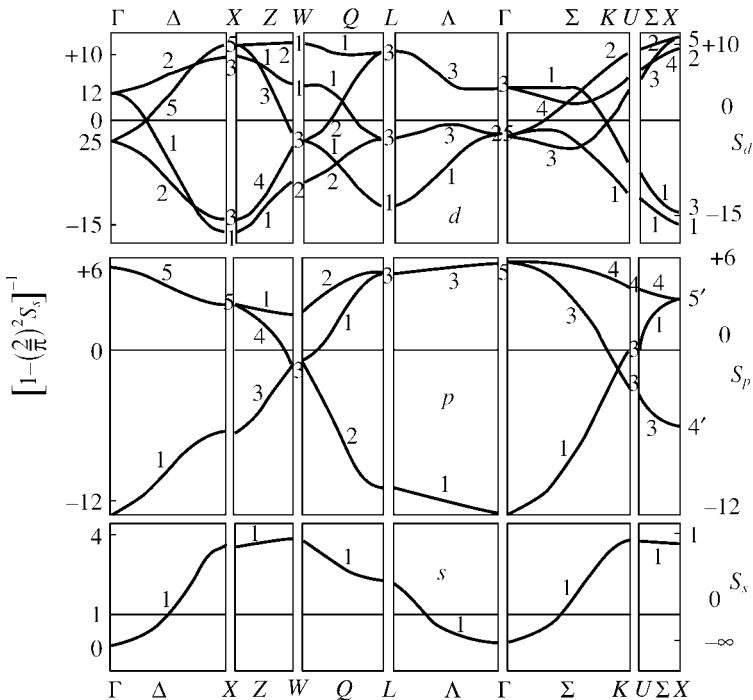


Рис. 2.8. Негибридованные канонические полосы для гранцентрированных решеток [56]

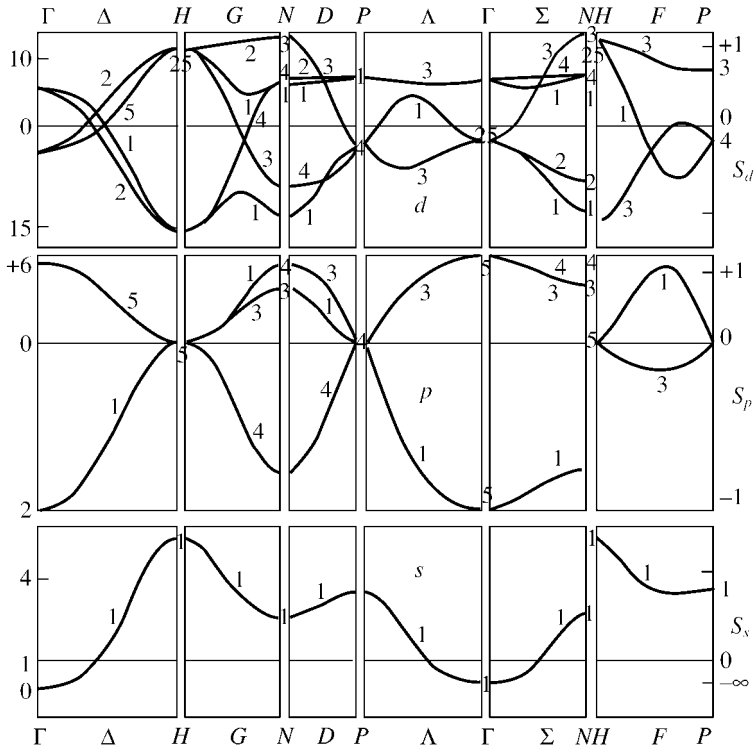


Рис. 2.9. Негибридизованные канонические полосы для объемноцентрированных решеток [56]

ный пример дает молибден, где расщепление некоторых пиков происходит из-за $s-d$ -гибридизации (рис. 2.16) [82].

Теперь обсудим положение и ширину энергетических зон. Эти характеристики зонной структуры могут быть исследованы как прямым использованием результатов численных расчетов, так и параметризацией в рамках простых моделей, которые пренебрегают незначительными деталями. Последний подход позволяет получать более прозрачную физическую картину и трактовать проблему аналитически.

Простейшая модель переходных металлов — модель Фриделя [83], которая рассматривает их электронную систему как содержащую свободные s -электроны и узкую d -зону с постоянной плотностью состояний $10/W_d$. Понижение электронной энергии при формировании d -зоны из уровня дается выражением

$$\delta E_{\text{band}} = 5W_d \left[-\frac{n_d}{10} + \left(\frac{n_d}{10} \right)^2 \right]. \quad (2.84)$$

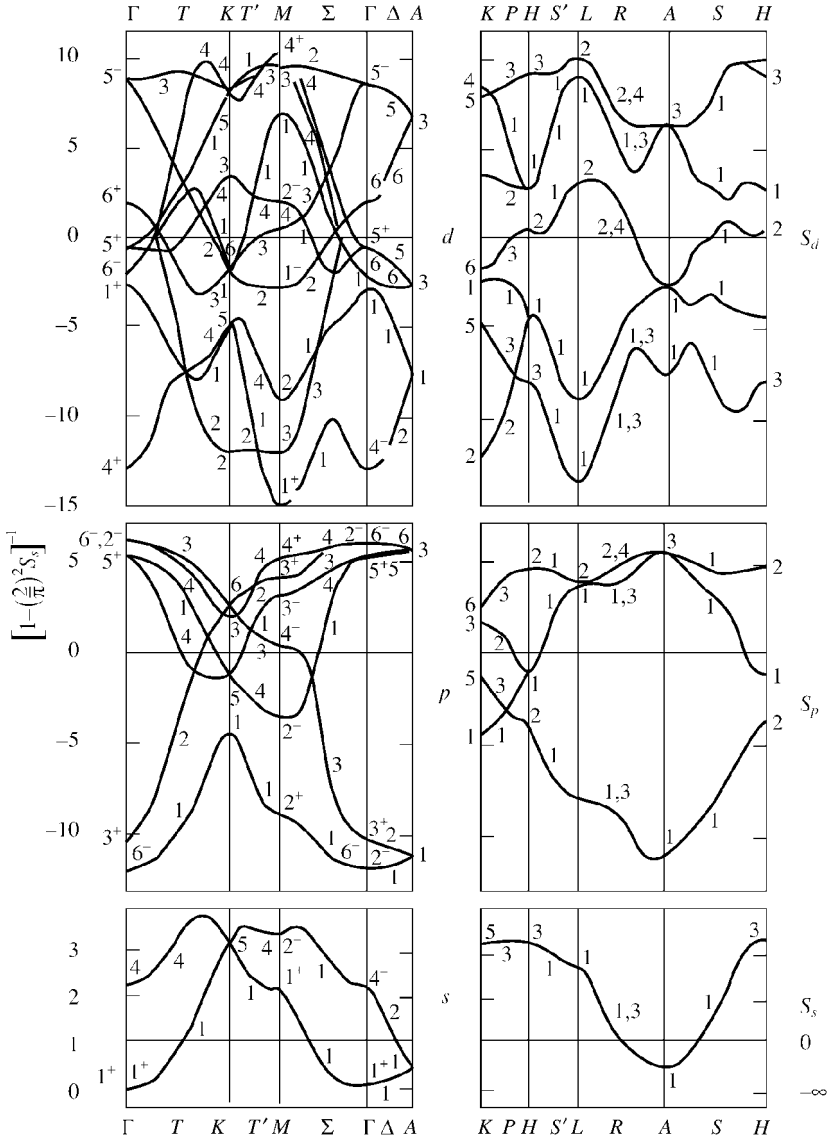


Рис. 2.10. Негибридизованные канонические полосы для идеальных гексагональных плотноупакованных решеток [56]

Модельное описание зонного спектра предложено Харрисоном [13]. Используя набор из одной s -функции и пяти d -функций в форме МТ-орбиталей (2.44), он свел матричные элементы потенциала к двум параметрам — ширине d -полосы W_d и ее положению относительно дна s -зоны E_d .

Как следует из (2.44), R -зависимость межъячеечных матричных элементов потенциала имеет форму

$$V_{ll'm} = C_{ll'm} = \left(\frac{r_{MT}}{R} \right)^{l+l'+1}, \quad (2.85)$$

где l и l' — орбитальные квантовые числа, а $m = \sigma, \pi, \delta$ определяются углом между направлением орбитали и вектором, который соединяет атомы. В частности,

$$V_{ss\sigma} \sim R^{-1}, \quad V_{spo} \sim R^{-2}, \quad V_{pp\sigma,\pi} \sim R^{-3}, \quad V_{ddm} \sim R^{-5} \quad (2.86)$$

(отметим, что в приближении свободных электронов все матричные элементы пропорциональны R^{-2} , что приводит к расходимости после инте-

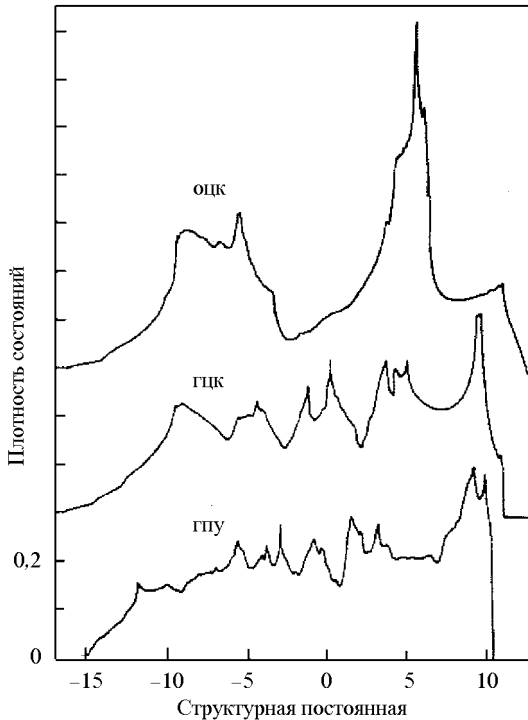


Рис. 2.11. Плотности состояний (на спин) для негибридизованных полос, показанных на рис. 2.8–2.10

гирования по объему). В явной форме можно записать

$$V_{ddm} = \eta_{ddm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{mR^5}. \quad (2.87)$$

Здесь радиус d -состояния r_d характеризует элемент, η — безразмерные константы, которые протабулированы в [13] (см. также рассмотрение f -элементов в работе [84]). Значения r_d получены из сравнения вычислений зонной структуры с первопринципными расчетами. Величины W_d выражаются через матричные элементы с использованием стандартных формул. Например, для оцк-решетки с учетом взаимодействий в приближении ближайших и следующих за ближайшими соседней:

$$W_d = -\frac{8}{3}V_{dd\sigma}^{(1)} + \frac{32}{9}V_{dd\pi}^{(1)} - 3V_{dd\sigma}^{(2)} + 4V_{dd\pi}^{(2)}.$$

Значения E_d и W_d в d -рядах вместе с результатами зонных расчетов [78] и экспериментальными данными [85] представлены в табл. 2.1, откуда легко видеть, что E_d и W_d возрастают от Sc до V и уменьшаются от V до Cu.

В теории псевдопотенциала можно получить также соотношение между эффективными массами s - и d -электронов [13]:

$$\frac{m_s}{m_d} = \left(1 + 2,91 \frac{m}{m_d}\right)^{-1}. \quad (2.88)$$

Чтобы описать электронную структуру ферромагнитных $3d$ -металлов Fe, Co и Ni, был предложен ряд теоретических моделей [85–89], которые основаны на идее разделения локализованных и делокализованных d -состояний с различной симметрией (например, t_{2g} - и e_g -состояния).

Теперь рассмотрим некоторые общие закономерности в результатах зонных расчетов. Эти результаты качественно согласуются с обсуждаемыми выше простыми

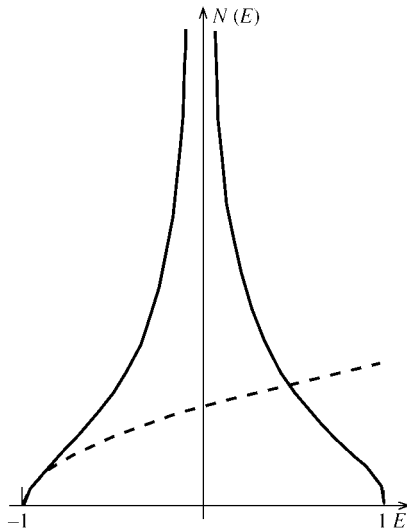


Рис. 2.12. Плотность состояний для s -полосы оцк-решетки в приближении ближайших соседей [79]

модельными представлениями. В согласии с идеей канонических зон, картины ПС для элементов одного столбца периодической таблицы проявляют сходство, что иллюстрируется сравнением ПС для гпу-металлов

Ti, Zr и Hf (см. рис. 2.1—2.3). Подобная ситуация имеет место для Sc и Y (гпу), V, Nb и Ta (оцк), Cr, Mo и W (оцк). В Tc и Re (гпу) высоты пиков ПС (особенно нижних) заметно различаются. Такое же различие имеет место между Ru и Os (гпу), Rh и Ir (гцк), Pd и Pt (гцк). Идея канонических зон «работает» также для элементов различных столбцов с одной и той же решеткой, причем положение уровня Ферми изменяется, в грубом согласии с моделью жесткой зоны, что можно проиллюстрировать сравнением ПС для V и Cr (оцк), Rh и Pt (гцк).

Значения парциальных ПС s -, p -, d -типа, которые даются в табл. 2.2, показывают, что d -состояния в переходных металлах доминируют. Они составляют приблизительно 70—90% от полной ПС на уровне Ферми. Из табл. 2.2 видно, что большие и малые значения $N_d(E_F)$ чередуются при переходе к соседнему элементу. Данное правило выполняется даже независимо от кристаллической структуры и отражает важную роль атомных конфигураций. Регулярность до некоторой степени нарушена в конце d -периодов, что можно объяснять ферромагнетизмом Fe, Co, и Ni и нарушениями регулярности в заполнении d -оболочки. Нужно также отметить, что число d -электронов на ион в металлах превышает атомные величины [78].

В заключение раздела обсудим проблему точности зонных расчетов. Она связана с рядом приближений: выбором начальной атомной конфигурации, использованным подходом функционала плотности для состояний, которые далеки от E_F , локальным приближением, формой кристаллического потенциала (включая обменно-корреляционный вклад), методом вычислений, учетом релятивистских эффектов и т. д. Роль этих приближений может быть прояснена путем сравнения результатов различных расчетов. Такое сравнение выполнено в многочисленных обзорных статьях и монографиях (см., напр., [57]). Так, влияние начальной атомной конфигурации иллюстрируется расчетами зоны ванадия (рис. 2.17). Ширина s -зоны отличается в два раза для конфигураций $3d^3 4s^2$ и $3d^4 4s^1$.

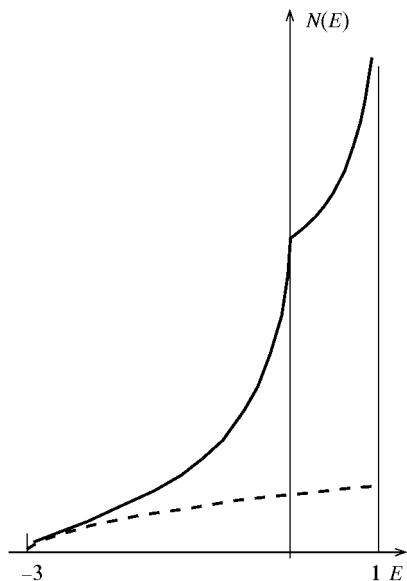


Рис. 2.13. Плотность состояний для s -полосы в гцк-решетке в приближении ближайших соседей [79]

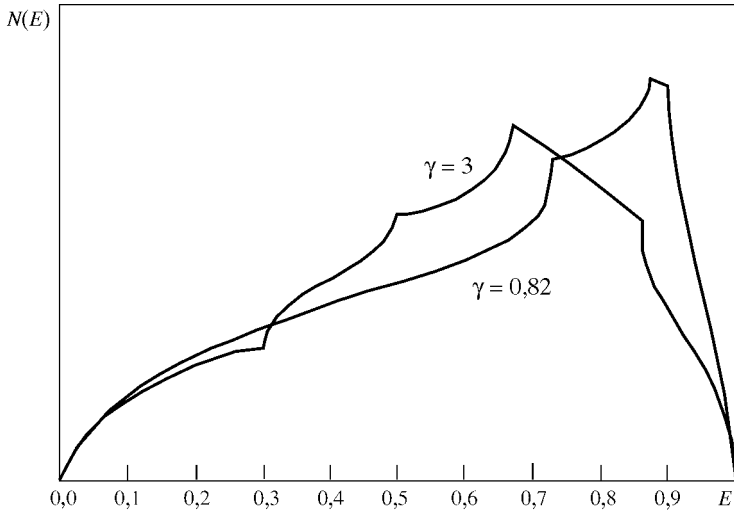


Рис. 2.14. Плотность состояний для гцк-решетки с отношением интегралов переноса ближайших и следующих за ними соседей $\gamma = t_2/t_1 = 0,82$ и 3 [80]

В табл. 2.3 приведены результаты вычисления энергии зоны в некоторых точках зоны Бриллюэна в Pd различными методами [91–94] и соответствующие экспериментальные результаты [92]. Можно заключить, что точность определения энергии составляет приблизительно 0,1–0,3 эВ, а расхождение с экспериментальными данными — около 0,5 эВ. При сравнении рассчитанного зонного спектра с данными угловой эмиссии и эффекта де Гааза—ван Альфена часто обнаруживается именно такое расхождение. В температурных единицах соответствующая неопределенность имеет порядок 10^3 К, что затрудняет надежные вычисления термодинамических свойств в рамках зонного подхода.

2.6. Экспериментальные исследования зонной структуры: спектральные данные

Ряд величин, которые получаются в зонных расчетах (например положение энергетических зон и форма поверхности Ферми, электронная структура около E_F), могут быть проанализированы и в сравнении с результатами экспериментальных исследований.

Существует большое количество спектральных методов для исследования электронной структуры. Они обычно подразделяются на методы спектроскопии эмиссии и поглощения. Первые позволяют получить данные относительно заполненной части зоны (ниже E_F), а вторые — незаполненной части (выше E_F), причем могут быть исследованы как оптическая,

так и рентгеновская области. Перечислим главные спектральные методы и соответствующие обозначения [40]:

- PES — фотоэлектронная спектроскопия (фотоэмиссия);
- XPS — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- UPS — ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия;
- IPES — спектроскопия обратной фотоэлектронной эмиссии;
- AES — оже-электронная спектроскопия;
- BIS (Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy) — тормозная изохроматическая спектроскопия;
- EELS — спектроскопия энергетических потерь;
- MXD — магнитный рентгеновский дихроизм;
- MXS — магнитное рентгеновское рассеяние;
- SEC — спектроскопия вторичных электронов;
- XAS — спектроскопия рентгеновского поглощения;

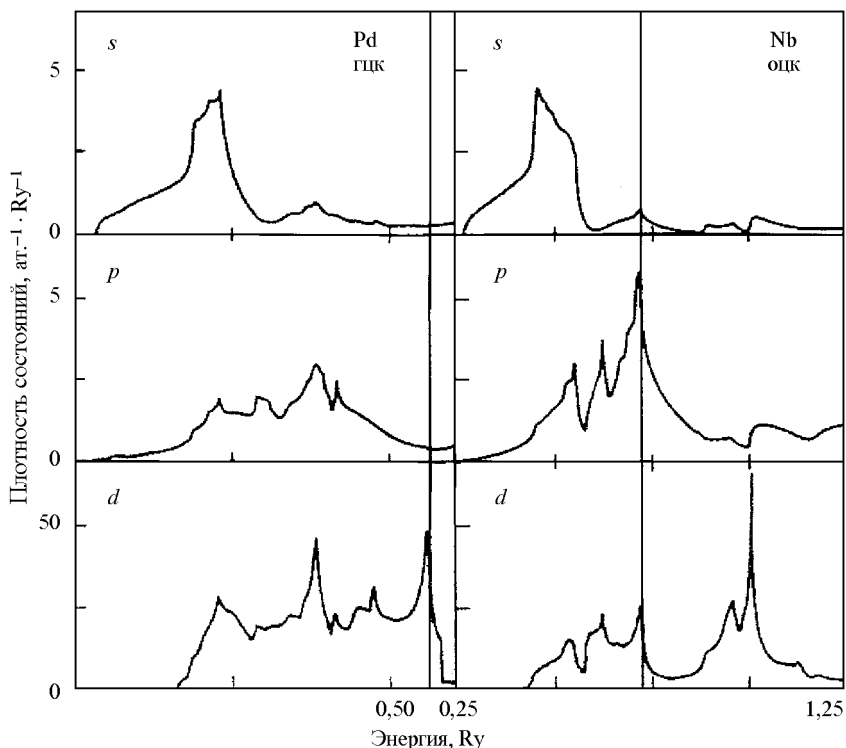


Рис. 2.15. *s*-, *p*- и *d*-проектированные плотности состояний для гцк-палладия и окк-ниобия [56]

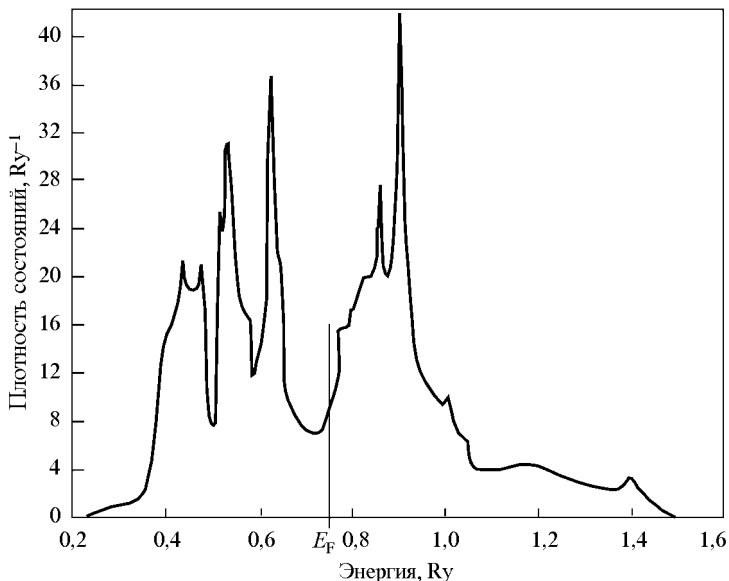


Рис. 2.16. Плотность состояний молибдена для низших шести подполос [82]

- XANES — спектроскопия рентгеновского поглощения вблизи края;
- EXAFS — расширенное рентгеновское поглощение с тонкой структурой.

Для спектроскопии с угловым разрешением и поляризацией по спину добавляются сокращения AR и SP.

Преимущество рентгеновской спектроскопии — простое разделение электронных состояний с различными угловыми моментами. На основании правила отбора $\Delta l = \pm 1$ K -спектры (переходы из $1s$ -состояний внутренних основных уровней атома) содержат информацию о p -состояниях более высоких зон, а L -спектры (переходы из $2p$ -состояний) — о s - и d -состояниях. Из-за большого различия в энергиях K - и L -оболочек эти спектры хорошо разделены, что упрощает сравнение с зонными вычислениями, которые также дают отдельно s -, p - и d -вклады. Оптическая часть спектра соответствует переходам между внешними перекрывающимися энергетическими зонами или внутри них, вследствие чего качественный анализ оптических спектров намного сложнее. Мы не обсуждаем подробно эти спектры для переходных металлов, где интерпретация особенно трудна (см. [95]).

Вместе с тем, разрешение рентгеновских спектров по энергии хуже, чем для оптических спектров, из-за большой ширины внутренних уровней (порядка 1 эВ — см. справочник [96]). Ситуация несколько лучше только

для мягких рентгеновских спектров (например, для N -спектров ширина внутренних $4f$ -уровней составляет около 0,15 эВ). Помимо этого, существует вклад в ширину уровня, получающийся из-за конечного времени жизни электронов и дырок. Указанный вклад растет с увеличением расстояния от уровня Ферми:

$$\Gamma_{\mathbf{k}} \sim (E_{\mathbf{k}} - E_{\text{F}})^2. \quad (2.89)$$

При условии, что плотность состояний в зоне содержит симметричный максимум, который не перекрывается с вкладами от других зон, его поло-

Таблица 2.1

Вычисленные характеристики зонной структуры для d -металлов: число d -электронов n_d , положение d -уровня E_d (эВ), плотность состояний $N(E_{\text{F}})$ (эВ⁻¹ат⁻¹) [78], модельные параметры [13]: средняя энергия E_d (относительно дна s -зоны, эВ) и ширина зоны W_d (эВ); экспериментальные данные по W_d из PES и IPES [40] представлены только для $3d$ -металлов

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$3d$									
$4d$	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
$5d$	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
n_d	1,76	2,90	3,98	4,96	5,98	4,6 [†]	4,8 [†]	4,82 [†]	9,91
						2,34 _↓	3,06 _↓	4,15 _↓	
	1,68	2,96	4,10	5,07	6,23	7,24	7,99	8,96	10,01
	—	2,69	3,78	4,73	5,73	6,70	7,65	8,74	9,89
E_{F}	5,82	8,03	9,26	10,6	10,3	10,2	9,53	8,71	7,90
	5,39	7,42	9,06	10,6	10,3	10,1	8,61	7,06	6,30
	—	7,87	9,31	11,3	10,9	11,6	10,4	8,68	7,32
$N(E_{\text{F}})$						0,85 [†]	0,14 [†]	0,15 [†]	
	1,76	0,54	1,61	0,65	2,72				0,15
						0,24 _↓	0,66 _↓	1,54 _↓	
	1,69	0,53	1,20	0,52	0,91	0,81	1,32	2,31	0,06
	—	0,41	1,04	0,36	0,70	0,65	0,90	1,67	0,18
E_d	7,05	7,76	8,13	8,01	7,91	7,64	7,36	6,91	5,90
	6,75	7,17	7,29	7,12	6,67	6,02	5,08	4,52	2,49
	—	9,12	9,50	9,45	8,99	8,38	7,35	6,51	5,18
W_d	5,13	6,08	6,77	6,56	5,60	4,82	4,35	3,78	2,80
	6,59	8,37	9,72	9,98	9,42	8,44	6,89	5,40	3,63
	—	9,56	11,2	11,4	11,0	10,3	8,71	7,00	5,28
$W_d^{\text{exp}}(3d)$	6,2	6,6	6,8	6,5	8,5	8,5	6,9	5,4	2,6

Таблица 2.2

Парциальные s , p , d плотности состояний на уровне Ферми и число d -электронов в $3d$ -металлах [78]

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe [†]	Fe _↓	Co _↑	Co _↓	Ni _↑	Ni _↓
s	0,34	0,07	0,43	0,08	0,19	0,22	0,02	0,36	0,06	0,28	0,16
p	6,06	0,80	2,46	0,72	0,31	0,14	0,04	0,23	0,44	0,24	0,09
t_{2g}	13,70	4,61	18,0	6,52	17,9	10,5	2,80	0,65	5,54	1,25	13,07
e_g	10,12	2,69	3,95	2,31	19,1	1,07	0,41	1,22	3,48	0,74	7,94
n_d	1,76	2,9	3,98	4,96	5,98	4,6	2,34	4,8	3,06	4,82	4,15

Таблица 2.3

Экспериментальная (из фотоэмиссии с угловым разрешением) и вычисленная энергия по оси $\Gamma\Delta L$ в палладии (эВ, относительно уровня Ферми) [90]

k -точка, номер зоны	Эксп. [90]	РППВ [91]	РППВ [92]	ХФС [93]	Псевдопот. [94]
$\Gamma_{2,3,4}$	$-2,55 \pm 0,15$	-2,79	-2,49	-2,59	-2,56
$L_{2,3}$	$-2,4 \pm 0,2$	-2,98	-2,62	-2,70	-2,66
$\Gamma_{5,6}$	$-1,15 \pm 0,1$	-1,17	—	-2,70	-2,66
L_4	$-0,4 \pm 0,2$	-0,14	—	-0,06	-0,09
L_5	$-0,1 \pm 0,1$	+0,05	—	-0,06	-0,09
L_7	$+7,7 \pm 0,3$	+7,30	—	—	—
Γ_7	$+18,4 \pm 0,5$	+17,71	—	—	—
Γ_8	$+21,7 \pm 0,5$	+21,65	—	—	—

жение может быть определено с удовлетворительной точностью (приблизительно 0,1 эВ), но такое определение невозможно в случае перекрытия зон. Обычно сравнение рентгеновских данных с расчетными спектрами выполняется при размытии зонной структуры с учетом ширины уровня.

Занятые состояния исследуются с помощью PES и ультрафиолетовой PS. Они дают, в частности, информацию относительно K -, L -, M -, N - и O -спектров $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -металлов. Метод фотоэмиссии с угловым разрешением весьма перспективен, так как дает информацию относительно не только плотности состояний, но и спектра $E(\mathbf{k})$. Методы рентгеновской спектроскопии для пустых состояний включают XAS, XANES, BIS, IPS. Соотношение между IPES- и BIS-методами приблизительно то же, что и между ультрафиолетовой PS и рентгеновской PS.

Большие ширины внутренних уровней в K , L , M PES-спектрах не дают, как правило, разрешения структуры плотности состояний в зоне проводимости. Сравнение K -, L - и M -спектров ванадия с результатами теоретических вычислений показано на рис. 2.18, откуда видно, что сложная

структура ПС [78] становится размазанной. В то же время полная ширина спектра грубо совпадает с расчетной шириной полосы после учета уширения уровня. Так, ширина равна 8 эВ для K -спектра и 6 эВ для L -спектра, а расчетная ширина зоны — 4 эВ.

Второй типичный пример — спектр циркония (рис. 2.19). Здесь L_{III} -спектр ($4d-2p$ -переход) имеет ширину 3,4 эВ, а M_{IV} -спектр ($3d-4d$ -переход) ширину 2,9 эВ. Высокоэнергетический максимум соответствует M_{IV} -спектру, а низкоэнергетический максимум при 6–7 эВ имеет, вероятно, спутанное происхождение. Хотя ширина внутренних $4p$ -уровней значительно меньше, чем для $2p$ -уровней, экспериментальное уширение приблизительно одинаково для L_{III} - и N_{III} -спектров. Возможно, это обусловлено большими вкладами от $s-4p$ -переходов для N_{III} -спектров.

Для следующих элементов $3d$ - и $4d$ -рядов ширины внутренних уровней для K -, L -, M -спектров увеличиваются, так что их качество ухудшается. Ситуация более благоприятна для $5d$ -ряда, где имеются спектры $N_{VI, VII}$ ($5d-4f$) и $O_{II, III}$ ($5d-5p$, $5s-5p$) с малой внутренней шириной уровня. Из-за близости $4f$ - и $5d$ -уровней четыре линии находятся в интервале порядка 10 эВ. Однако из-за малой ширины f - и $5p$ -уровней эти линии ясно разрешены в начале $5d$ -ряда, причем полосы излучения являются довольно контрастными и интенсивными. В конце ряда интенсивность линий уменьшается и их структура становится неясной, а для полос $N_{VI, VII}$ имеет место противоположная тенденция (рис. 2.20).

Важная роль в спектрах $5d$ -металлов принадлежит спин-орбитальному взаимодействию. Согласно правилам отбора, переходы происходят во внутренние дублеты $f_{5/2}$, $f_{7/2}$ из $d_{3/2}$ - и $d_{5/2}$ -уровней зоны проводимости. Анализ экспериментальных данных демонстрирует, что распределения $d_{3/2}$ - и $d_{5/2}$ -состояний в зоне проводимости различны. На рис. 2.21 показаны $N_{VI, VII}$ -спектры иридия и платины с разрешением состояний N_{VI} (т. е. $d_{3/2}$) и N_{VII} ($d_{5/2}$). Главный максимум b_2 связан с состояниями обоих типов. Высокоэнергетический максимум b_3 связан с $d_{3/2}$ -состояниями, а низкоэнергетический b_1 —

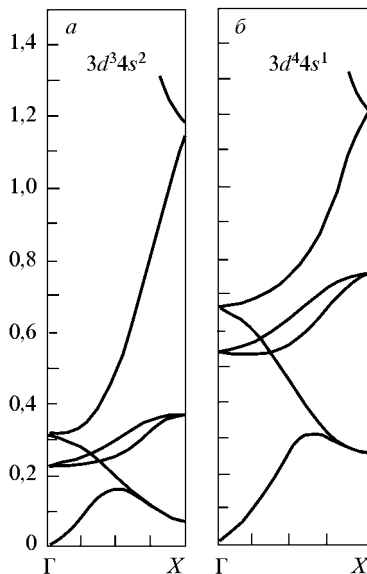


Рис. 2.17. Энергетические полосы ванадия, вычисленные для двух возможных выборов кристаллического потенциала [83]

с $d_{5/2}$ -состоянием. Таким образом, $d_{5/2}$ -состояния доминируют на дне d -зоны, а $d_{3/2}$ -состояния — около уровня Ферми. Интересно, что спектры Ir и Pt удовлетворительно объясняются атомными вычислениями, что указывает на значительную локализацию $5d$ -электронов в этих металлах.

Более сложная ситуация имеет место для $N_{VI,VII}$ -спектров в середине $5d$ -ряда (Ta, W, Re, Os), как видно из [57]. Экспериментальная ширина O_{III} -спектра оказывается больше, чем расчетная, что связано с дополнительными взаимодействиями и многоэлектронными эффектами (например, влияние дырки в оболочке O_{III}).

Метод ARP с угловым разрешением учитывает не только энергию, но и квазиимпульс электрона в зоне проводимости. Следовательно, он дает возможность определить экспериментально закон дисперсии $E(\mathbf{k})$ для различных ветвей, что позволяет вычислить плотность состояний с высокой точностью. Этот метод применялся для исследования Cu [97], Ag [98], Au, Pt [99], Pd [90], Ir [57].

Результаты для спектра Cu в направлении $\langle 211 \rangle$ [97] хорошо согласуются с моделью свободных электронов. Химпель и Истмен [90] измерили $E(\mathbf{k})$ для Pd в направлении $\langle 111 \rangle$ с точностью 0,1–0,2 эВ, причем точность в определении \mathbf{k} составляла приблизительно 5% от k_{\max} (см. табл. 2.3). Можно видеть, что согласие не слишком хорошее. Подобная ситуация имеется для Pt и Au [99].

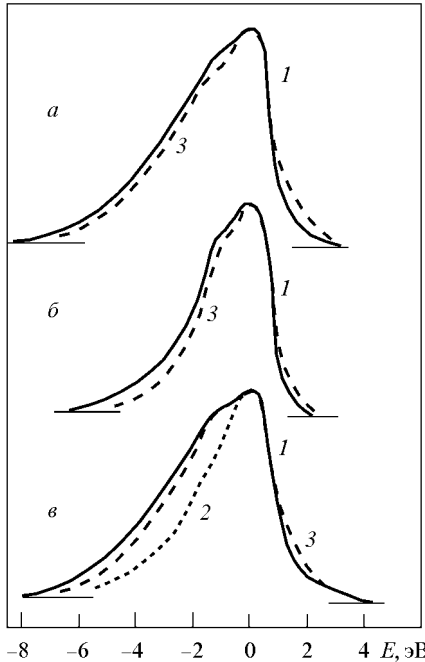


Рис. 2.18. Рентгеновские спектры эмиссии ванадия [57]: (а) — K -полоса (б) — L_{III} -полоса (в) — M_{III} -полоса; 1 — экспериментальные данные, 2 и 3 — результаты вычислений с различными операторами возмущения

Хотя исследование занятой части зоны проводимости более важно для электронных свойств металла, данные для пустой части зоны по спектрам поглощения также полезны с точки зрения сравнения с зонными расчетами.

Данные BIS для $3d$ - и $4d$ -металлов были получены и сравнены с расчетами в работе [102] (табл. 2.4). Полное разрешение составляло око-

ло 0,7 эВ, а время жизни соответствовало ширине на E_F примерно 0,25 эВ. В целом полученные формы зоны близки к значениям для канонических зон. Согласно с расчетным $N(E)$ оказалось лучше, чем для XPS-спектров, которые сильно искажены в начале периодов [103]. Помимо этого, BIS-спектры не включают сателлиты, которые соответствуют конфигурации d^{n+1} . Ширина d -зоны увеличивается до середины периодов примерно на 25%. s - d -гибридизация важна около дна зоны и наиболее сильна для гпу-металлов. Пики около E_F , соответствующие свободной d -зоне, сопровождаются неструктурированным плато, а при 7–10 эВ ступенькой, которая интерпретируется как особенность ван Хова. Пики (хвосты d -полосы) на E_F наблюдаются даже в Cu и Ag. Два пика наблюдаются для Sc, Ti, V и Zr, а один — в остальных металлах, что согласуется с зонными расчетами. Сильная асимметрия пика наблюдается в молибдене в согласии с теоретическими предсказаниями. Положение пика при 1,6 эВ в Fe соответствует ПС в ферромагнетике, а не в парамагнитном состоянии (рис. 2.22, 2.23). Относительная интенсивность BIS для d -полосы, полученная в $3d$ -ряду, демонстрирует максимум в середине ряда.

Разрешенная по спину расчетная плотность состояний ферромагнитных переходных металлов Fe и Ni [24] показана на рис. 2.24, 2.25. Боль-

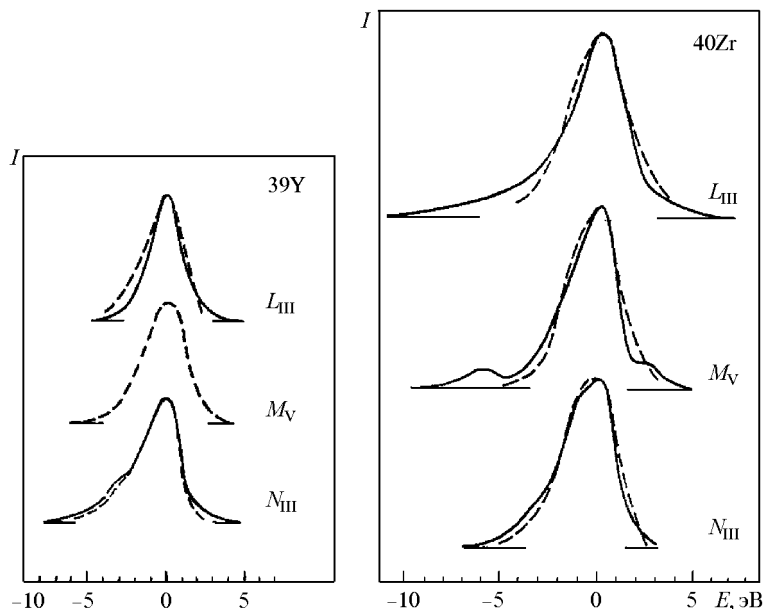


Рис. 2.19. Рентгеновские спектры эмиссии Y и Zr. Сплошная линия — экспериментальный результат, штриховая линия — результаты вычислений [57]

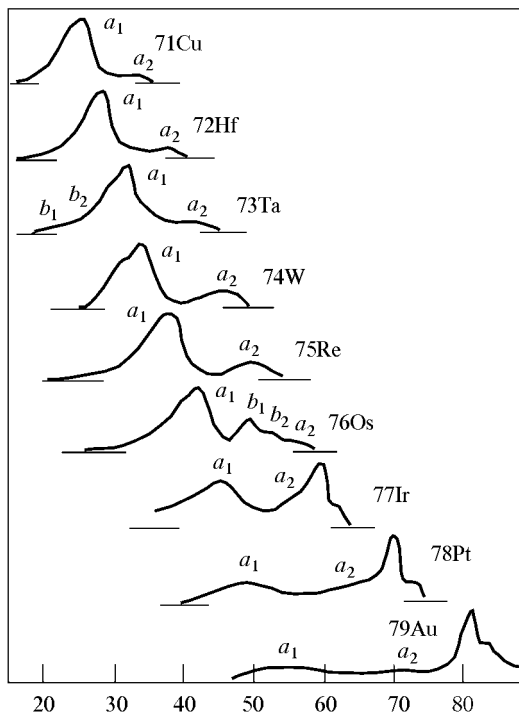


Рис. 2.20. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии для полос $5d$ -металлов [57]

шой интерес для теории электронной структуры и магнетизма представляет исследование спинового расщепления Δ . В принципе такие исследования могут быть выполнены в рамках стандартных методов PES и IPES, которые, однако, обеспечивают только грубые оценки усредненных значений Δ . По зонным расчетам Δ существенно зависит от E и \mathbf{k} , так что для получения детальной информации требуются методы с угловым разрешением. Данные разрешенной по спину и по углам фотоэмиссии получены для Fe в [103–107], Ni [103, 107–109] и Co [103]. Согласно обзору [40], в Fe существуют как коллапсирующие, так и неколлапсирующие спиновые подзоны, которые проявляют различные типы поведения при пересечении точки Кюри. На рис. 2.26 представлены поляризованные по спину спектры Fe с угловым разрешением в направлении (100) около точки Γ при $h\nu = 60$ эВ. Эти данные показывают энергетическую и температурную зависимость Δ .

Ультрафиолетовый спектр фотоэмиссии Fe исследован в [110]. Наблюдаемые пики при 0,58 и 2,4 эВ ниже уровня Ферми могут интерпретиро-

ваться в рамках расчетной плотности состояний ферромагнитного железа, если сдвинуть последний на 0,5 эВ к более высоким энергиям. Значение $N(E_F)$ для Fe, полученное в [110], приблизительно совпадает с результатами вычислений [194], но значительно меньше, чем определенное из электронной теплоемкости [266] и парамагнитной восприимчивости (см. детальное обсуждение в соответствующих главах). Нужно отметить, что ошибка порядка 0,1 эВ в энергии может сильно повлиять на значение $N(E_F)$. Сравнение результатов [110] с поляризованными по спину спектрами [111] подтверждает, что пик при 0,58 эВ принадлежит подзоне со спином вверх. Энергетическая зависимость спиновой поляризации не объясняется теоретической плотностью состояний. Экспериментальная оценка спинового расщепления дает значение не более 1,9 эВ, что значительно меньше, чем теоретическая оценка (2,35 эВ). Изменение спектра в точке Кюри не наблюдается, что может указывать на сохранение сильного ближнего порядка выше T_C .

Ширина d -зоны Ni по ARP-данным [108] составляет 3,4 эВ в точке L , в то время как теоретическое значение — 4,5 эВ. Измеренное значение обменного расщепления равно 0,31 эВ при 293 К (теоретическое значение 0,7 эВ) и около 0,2 эВ выше точки Кюри (рис. 2.27). Свидетельство в пользу существования спинового расщепления выше T_C в Ni получено с помощью метода аннигиляции позитронов [112].

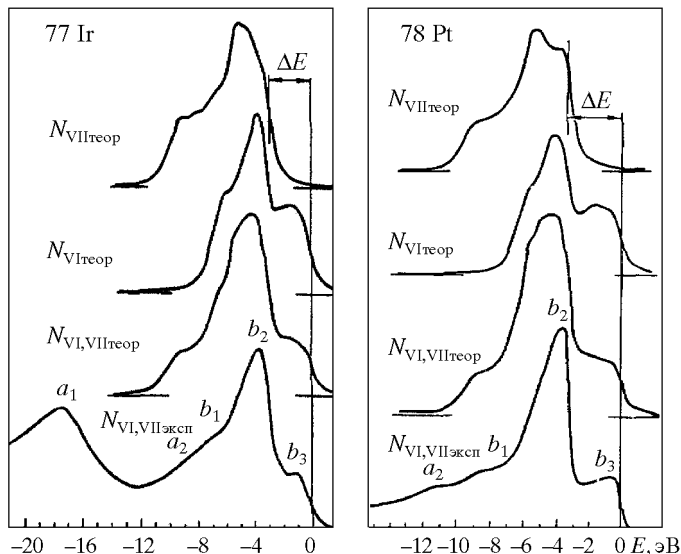
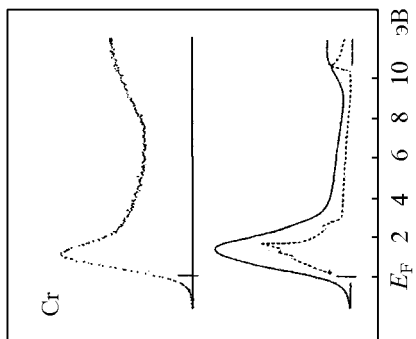
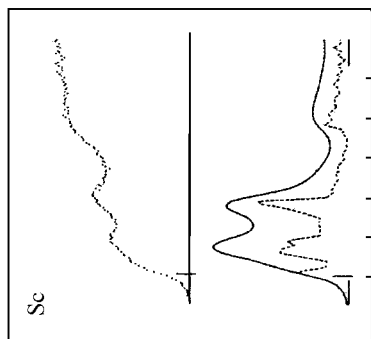
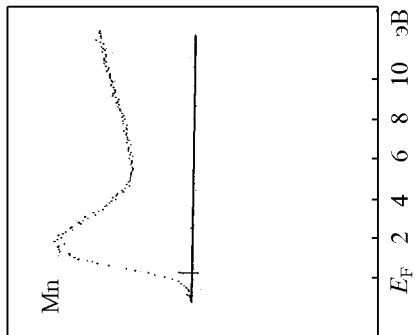
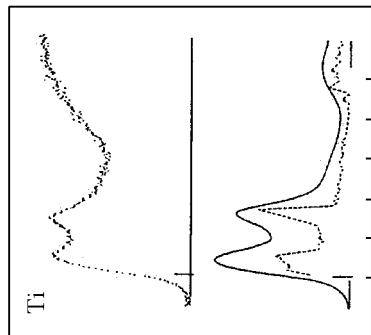
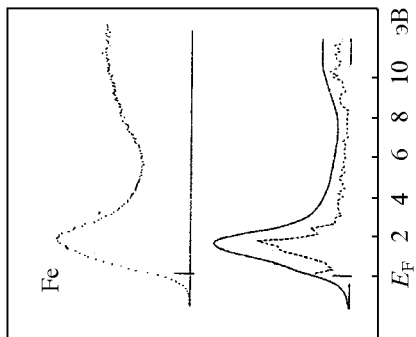
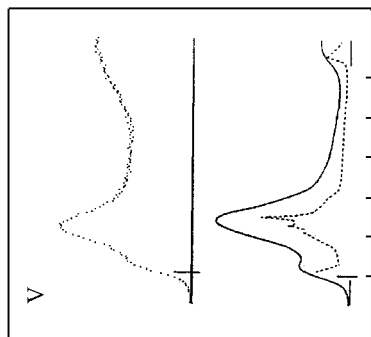


Рис. 2.21. $N_{VI,VII}$ эмиссионные спектры Ir и Pt; нижние кривые — экспериментальные данные [57]



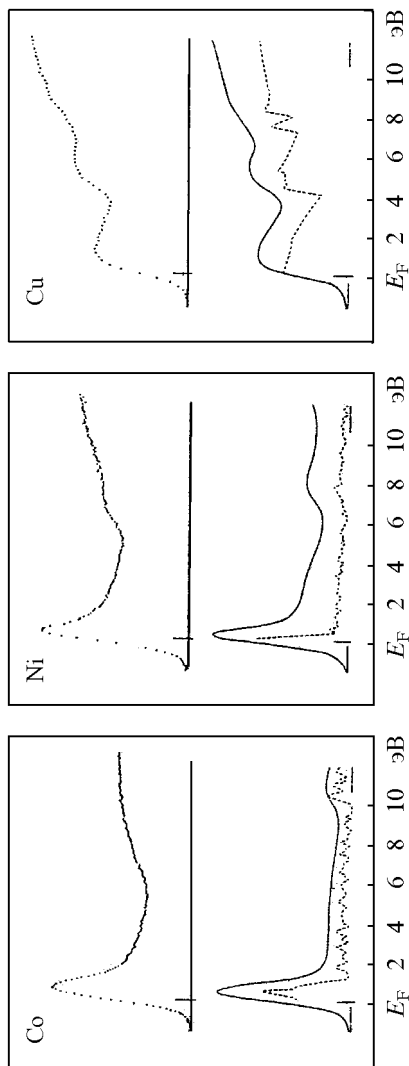


Рис. 2.22. Сравнение данных BIS и кривых плотности состояний для $3d$ -металлов и Cu. Пунктирные кривые соответствуют неразмытой ПС, сплошные кривые — размытой ПС с гауссовским и лоренцевским уширением, имитирующим инструментальное размытие и конечное время жизни соответственно. Верхняя пунктирная кривая — измеренные BIS-спектры [102]

Таблица 2.4

Положения пиков плотности состояний и ширины пустой и заполненной части зоны W^\pm для $3d$ - и $4d$ -металлов (эВ) [101]

$3d$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$4d$	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
$E_{\text{peak}}^{\text{exp}}$	1,8, 3,8	1,0, 2,8	2,3	1,0	1,4	1,6	0,5	0,3
	2,0, 5,4	0,9, 4,4	3,5	2,0	—	1,2	0,4	0,2
$E_{\text{peak}}^{\text{theor}}$	1,4, 3,5	0,8, 3,1	2,5	1,2	—	1,6	0,5	0,3
	1,3, 4,6	0,9, 4,6	3,4	1,8	—	1,3	0,5	0,1
W_{theor}^-	1,7	3,1	3,2	4,5	—	5,3	5,5	5,0
	2,0	3,1	3,5	5,4	—	6,2	5,8	4,8
W_{theor}^+	4,0	3,65	4,0	2,5	—	2,6	1,15	0,4
	5,3	5,3	5,6	3,9	—	1,95	1,2	0,4
W_{exp}^+	4,4–4,7	3,2–3,8	3,4–3,8	1,8–2,3	3,5	2,9–3,5	1,4	0,4
	6,1	5,2–5,7	5,2–5,9	3,9–4,5	—	1,95	1,1	0,4
$W_{\text{theor}}^+ -$ $-W_{\text{exp}}^+$	-0,5	0,0	+0,4	+0,5	—	-0,6	-0,25	0,0
	-0,8	-0,1	0	-0,3	—	0,0	0,1	0,0

Данные разрешенной по спину фотоэмиссии относительно ближнего магнитного порядка выше T_C в Co приведены в [113]. Проблема спонтанного спинового расщепления для металлов группы железа может быть также исследована в оптических экспериментах [114].

Недавно метод магнитного рентгеновского дихроизма (MXD) применялся, чтобы определить спиновую поляризацию электронов проводимости [40]. L_{23} -края поглощения (переход $2p \rightarrow 3d$) исследованы для Ni, причем асимметрия в поглощении фотонов с различной поляризацией позволила найти спиновые и орбитальные моменты, которые оказались равны $s = 0,52\mu_B$ и $l = 0,05\mu_B$. Эти значения близки к теоретическим, которые получаются с учетом многоэлектронных эффектов [115]. Согласно последней работе, основное состояние иона Ni — суперпозиция состояний $3d^{10}$, $3d^9$ и $3d^8$ с весами 15–20%, 60–70% и 15–20% соответственно.

Обсудим теперь вопрос о происхождении низкоэнергетических спутелитов в спектрах некоторых d -металлов. Такие спутелиты наблюдаются в рентгеновских эмиссионных спектрах Ni (приблизительно на 6 эВ ниже E_F , см., напр., [116]) и Zr [57]. Существуют механизмы их формирования, которые связаны с вакансиями на возбужденных атомах, оже-процессами и т. д. (см. [57]). Обсудим более интересные многоэлектронные механизмы, специфические для переходных металлов.

Либш [117] рассмотрел кулоновское взаимодействие между двумя d -дырками в Ni. Введя атомные интегралы Слэтера $F^{(p)}$ ($p = 0, 2, 4$), он получил в приближении низкой плотности дополнительные пики

в спектре и сравнил их с экспериментальными данными. Кроме спутника при 6 эВ, теория дает второй спутник, который лежит ниже на 2 эВ. Появление спутников приводит к сужению d -зоны, так как общее количество состояний постоянно. Обменное расщепление оказалось различным для состояний e_g и t_{2g} (0,37 и 0,21 эВ), причем среднее значение 0,3 эВ находится в удовлетворительном согласии с экспериментом. Пенн [118] выполнил вычисления в рамках вырожденной модели Хаббарда, причем усредненное значение параметра Хаббарда составило $U = 2$ эВ.

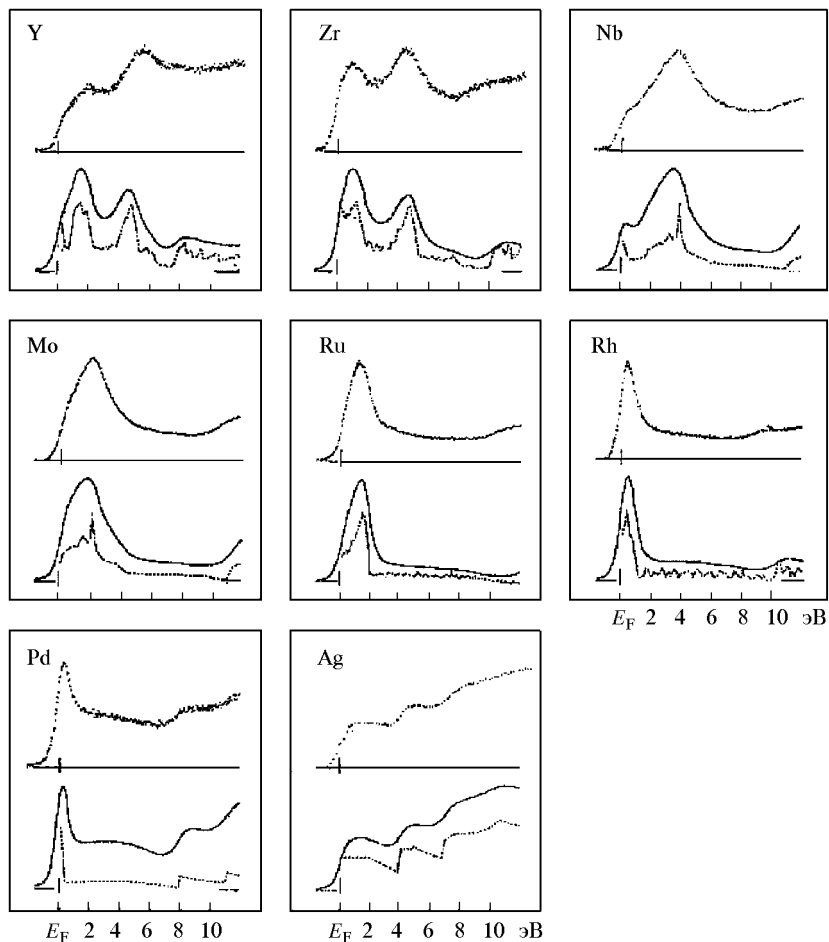


Рис. 2.23. То же, что и рис. 2.22, для $4d$ -металлов и Ag [102]

Авторы [119] исследовали эту задачу точно при ограничении четырьмя точками в зоне Бриллюэна, что эквивалентно рассмотрению четырехатомного кластера. Совпадение с экспериментальными данными получено для $U = 4,3$ эВ и отношения хундовского и кулоновского параметров $J/U = 1/7$.

Более последовательное рассмотрение проблемы формирования спутника должно включать многоэлектронные термы (спутник соответствует мультиплетной структуре конфигурации d^8). Соответствующие данные оже-спектроскопии, которые содержат большое количество информации по многоэлектронным эффектам, обсуждаются в разд. 1.2.

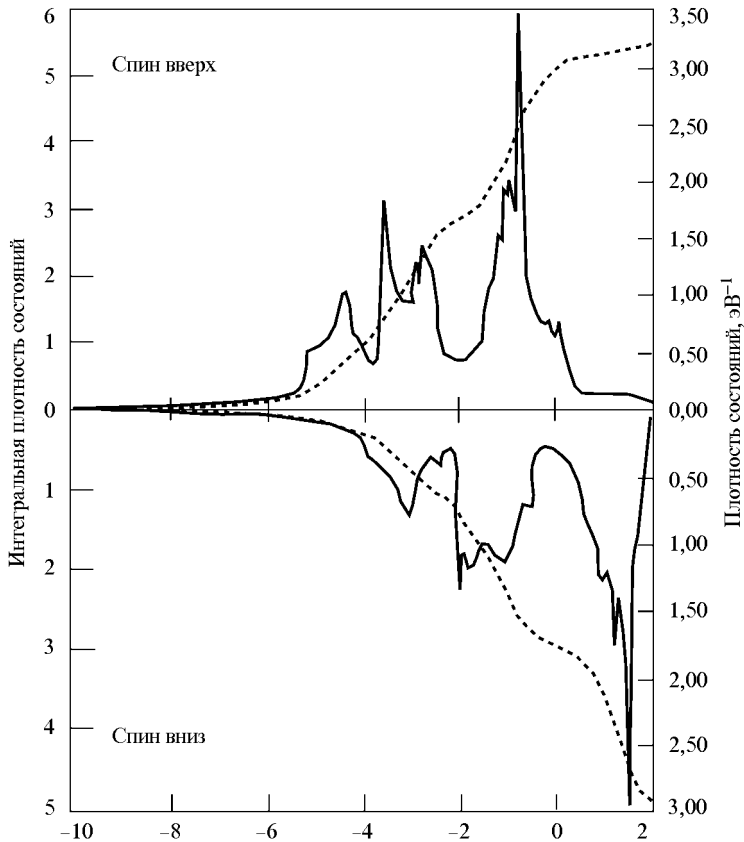


Рис. 2.24. Вычисленные плотности состояний со спином вверх и спином вниз для ферромагнитного железа [24]

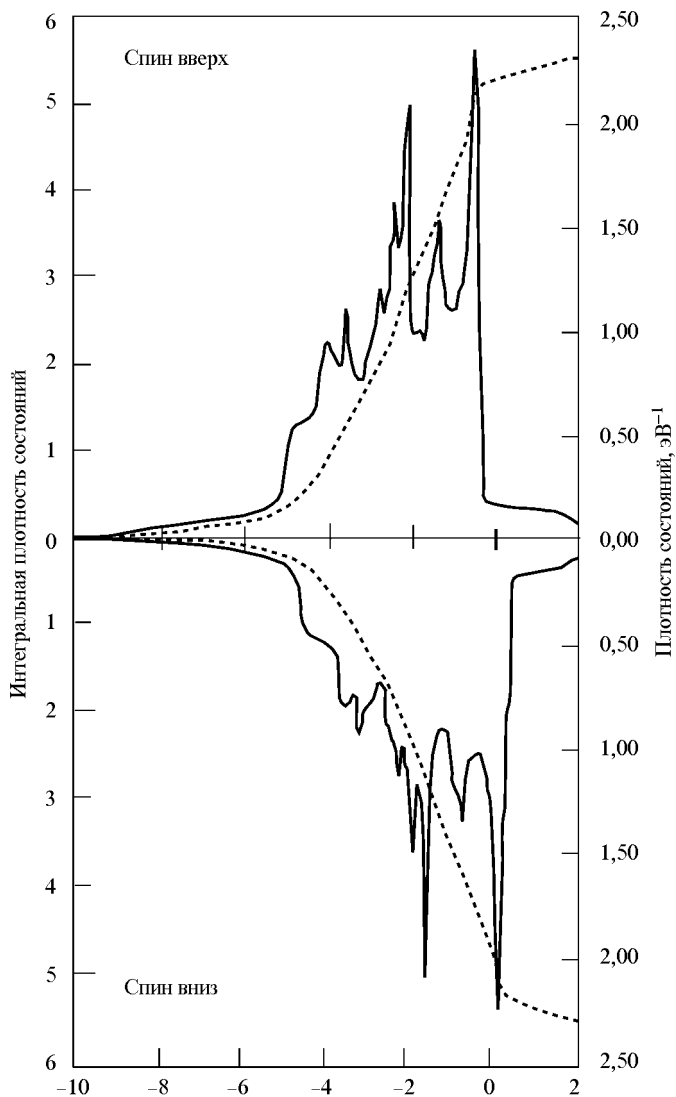


Рис. 2.25. Вычисленные плотности состояний со спином вверх и спином вниз для ферромагнитного никеля [24]

ARP-исследования γ -цепи [120] дали два бездисперсионные пика плотности состояний около E_F , которые не удовлетворяли одноэлектронным правилам отбора и были приписаны атомноподобным $4f$ -состояниям.

Чтобы описать данные высокоэнергетической спектроскопии для цери и его соединений, Гуннарссон и Шонхаммер [121] предложили модель, основанную на однопримесном гамильтониане Андерсона и включающую

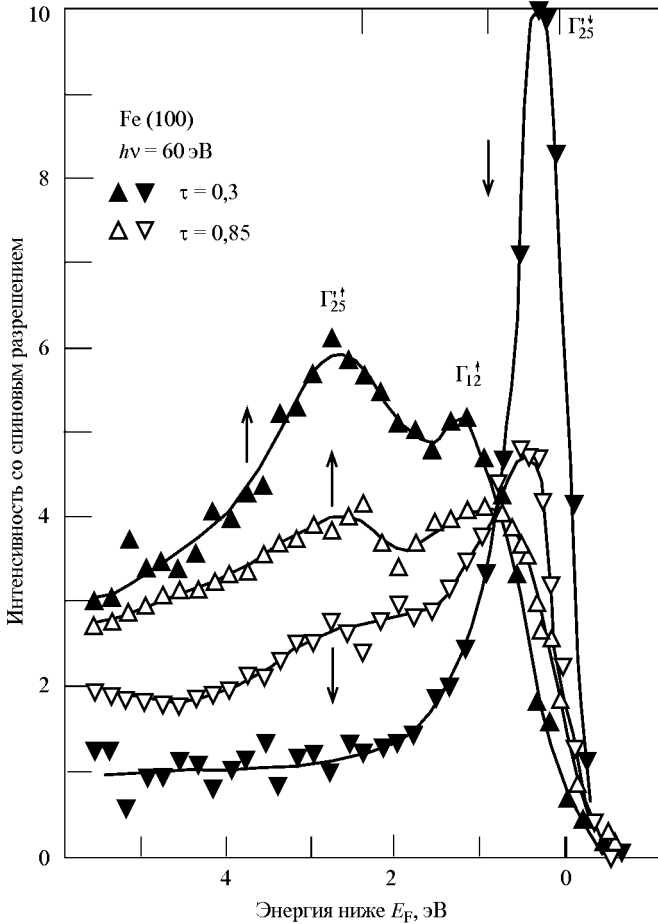


Рис. 2.26. Кривые разрешенного по спину и по углам распределения для Fe(100) при фотонной энергии 60 эВ для двух различных температур ($T/T_C = 0,3$ и $0,85$) [105]. Стрелки — направление спонтанной намагниченности

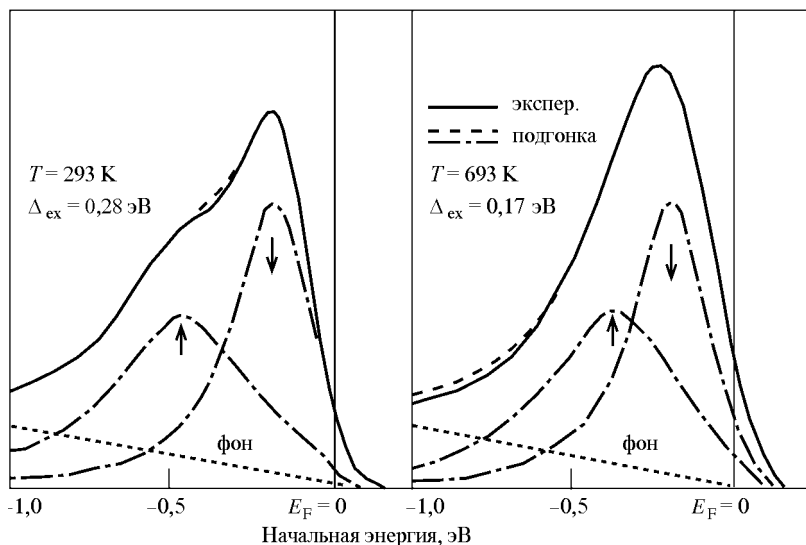


Рис. 2.27. Энергетическое распределение для разрешенных по углам спектров, показывающее температурно зависящее обменное расщепление $\delta E_{ex} = 1,09\Delta_{ex}$ в Ni [108]. Согласно экспериментальным условиям, наблюдалась только верхняя d -полоса

эффекты d – f -гибридизации. Позднее эта модель применялась для рассмотрения спектров актинидов и Ti (см. [40]).

2.7. Вычисления зонной структуры редкоземельных элементов и актинидов

Одноэлектронные расчеты зонной структуры редкоземельных элементов выполнены теми же методами, что и для $5d$ -металлов, однако роль релятивистских эффектов здесь еще более важна из-за сильного спин-орбитального взаимодействия. Так как $4f$ -оболочки лежат значительно ниже зоны проводимости, можно предположить, что зонная картина будет подобна для всех $4f$ -элементов (особенно для тяжелых редкоземельных металлов). Это подтверждается данными фотоэмиссионной спектроскопии для $6s$ – $5d$ -зон [122]. В то же время попытки описания с помощью одноэлектронного подхода сильно коррелированных f -электронов встречаются с серьезными проблемами.

Результаты вычислений зонной структуры различных РЗ металлов нерелятивистским и релятивистским методом присоединенных плоских волн (ППВ и РППВ) представлены в обзоре [19] (см. также обсуждение электронной структуры для тяжелых редкоземельных элементов [15]). Для

большинства РЗ металлов (за исключением Ce, Sm, Eu, Tm и Yb) сделаны следующие выводы: $4f$ -зона находится примерно на 5–10 эВ ниже зоны проводимости ($5s$, $6sp$) и имеет ширину около 0,05 эВ; $5d$ -зона сдвигается относительно зоны проводимости с увеличением атомного числа от La до Lu, причем плотность состояний d -электронов на E_F возрастает от 1,9 до $2,5 \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$.

Для элементов с неустойчивой валентностью (Ce, Eu и Yb) особое внимание уделено исследованию положения $4f$ -уровней ε_f . Сильная чувствительность к x обнаружена в ППВ-вычислениях для Ce в конфигурациях $4f^{2-x}5d^x6s^2$ ($x = 0,5 \div 2,0$) [123]. $4f$ -уровень оказывается значительно ниже $5d-6s$ -зоны при $x = 0$, но быстро становится выше и шире с увеличением x . Рассчитанное в [124] расстояние $E_F - \varepsilon_f$ равняется 0,36 и 0,24 Ry, а ширина $4f$ -зоны 0,01 и 0,02 Ry для γ - и α -церия соответственно.

Полное вычисление зонной структуры Ce в линейном РППВ-методе с учетом поправок к МТ-приближению выполнено Пиккетом в [125]. Ширина $4f$ -зоны приблизительно равна 1 эВ и увеличивается примерно на 60% при $\gamma-\alpha$ -переходе. Отметим, что числа заполнения f -электронного состояния (около 1,1) изменяются под давлением слабо. Это означает, что $\gamma-\alpha$ -переход сопровождается делокализацией $4f$ -электронов, а не их погружением в sd -зону.

Релятивистское ППВ-вычисление для Yb с конфигурацией $4f^{14}6s^2$ [126] неожиданно дало положение $4f$ -уровня на 0,1 Ry выше, чем $6s$ -зона проводимости (но все еще ниже на 0,2–0,3 Ry, чем E_F). Вблизи E_F получена узкая щель, что противоречит экспериментальным данным; в самосогласованном расчете Келлинга (см. [127]) $E_F \approx \varepsilon_f$ и щель в спектре исчезает.

ППВ-вычисления для $4f$ -зоны в тулии [128] с учетом $5s6d-4f$ -гибридизации дали $\varepsilon_{5d} - \varepsilon_{4f} = 0,69 \text{ Ry}$, $\varepsilon_{6s} - \varepsilon_{4f} = 1,27 \text{ Ry}$ и ширину f -зоны порядка 10^{-2} эВ .

Согласно первому расчету ферромагнитного гадолиния с учетом $4f$ -состояний в рамках самосогласованного РППВ-метода, выполненному Хармоном [127], f -уровень для состояний со спином вниз (с шириной порядка 0,03 Ry) находится слегка выше E_F из-за большого спинового расщепления. Это должно привести к гигантским значениям $N(E_F)$, и, следовательно, электронной теплоемкости, что решительно противоречит экспериментальным данным. Подобные заключения получены в [129–131] для Tb, Dy и Gd и демонстрируют неадекватность обычных расчетов зонной структуры в рамках приближения локальной спиновой плотности для $4f$ -состояний. Данная проблема обсуждена в статьях [132] в применении к гадолинию.

В ряде работ сделаны попытки принять во внимание эффекты корреляции. Авторы статей [133, 134] получили картину $4f$ -состояний и состояний электронов проводимости с учетом корреляции, экранирования и релаксации. Энергии f -уровня для основной и возбужденных configura-

ций f^n и f^{n+1} определены как

$$\Delta_- = E(f^n) - E(f^{n-1}), \quad \Delta_+ = E(f^{n+1}) - E(f^n), \quad (2.90)$$

причем вычисления выполнены в рамках нерелятивистских [133] и релятивистских [134] приближений.

Кристаллический потенциал в [133] был построен из перенормированных функций Хартри—Фока для конфигураций $4f^n 5d^{m-1} 6s^1$ и $4f^{n\pm 1} 5d^{m-1\mp 1} 6s^1$ ($m = 2, 3$). Перенормировка (перенос хвостов атомных волновых функций внутрь ячейки Вигнера—Зейтца) привела к сильному изменению плотности $5d-6s$ -электронных состояний из-за эффектов экранирования при значительном (примерно на 0,5 Ry) увеличении одноэлектронных f -энергий. Значения Δ_+ исправлены введением эффектов корреляции из сравнения со спектральными данными (энергия корреляции считалась совпадающей в случаях свободного атома и кристалла). Хотя корреляционная энергия в каждом состоянии может быть большой, их разность

$$\xi^+ = E_{\text{corr}}(f^n d^2 s) - E_{\text{corr}}(f^{n+1} ds) \quad (2.91)$$

составляет только около 0,1 Ry. Результаты вычисления величины ξ^+ показаны на рис. 2.28.

Границы $5d$ - и $6s$ -зон определялись из условий обращения в нуль волновой функции и ее производной на границе ячейки Вигнера—Зейтца. Результаты оказались несколько отличными от стандартных расчетов.

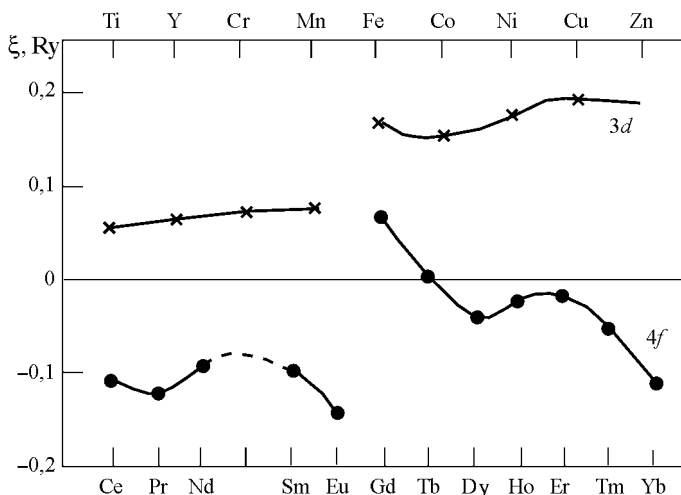


Рис. 2.28. Разница корреляционных энергий ξ для переходов $4f^{n+1} 5d 6s \rightarrow 4f^n 5d 6s$ в свободных атомах редких земель и для переходов $3d^{m+1} \rightarrow 3d^m$ между основным состоянием мультиплетов атомов группы железа [133]

Скажем, ширина $4f$ -зоны получилась равной примерно 0,03 Ry для γ -Ce, 0,01 Ry для Pr и Nd и менее 0,005 Ry для других редкоземельных элементов.

Одним из важных недостатков вычислений [133] было использование энергий f -уровня ϵ_f , усредненных по многоэлектронным состояниям. В то же время использованные спектральные данные соответствовали переходам между основными состояниями с определенными S и L . Так как разность в энергиях термов достигает 5 эВ, ошибка в корреляционной энергии может быть большой. Детальное вычисление структуры уровня для конфигурации f^{n-1} выполнено в [135]. Соответствующий спектр линий должен наблюдаться в экспериментах с высоким разрешением. Как следует из уравнения (2.48), усредненная энергия ϵ_{4f} может значительно отличаться от энергии ионизации с конечным состоянием, соответствующим хундовскому уровню. Разность может быть представлена в виде

$$\left(-2\frac{b}{n} + \Delta b\right)F^{(2)}, \quad \Delta b = b(f^n SL) - b(f^n S'L'), \quad (2.92)$$

где коэффициент $b(f^n SL)$ определяет вклад слэтеровского интеграла $F^{(2)}$ в энергию SL -уровня; $2bF^{(2)}/n$ — кулоновская энергия, приходящаяся на один электрон в приближении Хартри—Фока, которая усреднена по термам. В редкоземельном ряде значение Δb изменяется от 0 (f^0 -конфигурация) до 113 (f^7 -конфигурация), а $\Delta b(f^{n+7}) = \Delta b(f^n)$. Так как значения $F^{(2)} \approx 0,05$ эВ не слишком малы, этот вклад в f -электронную энергию должен быть существенным.

В релятивистских вычислениях [134] был проведен также учет термовой структуры. Окончательные результаты для эффективных одноэлектронных энергий слабо отличаются от полученных в [133] (табл. 2.5), но изменения в корреляционных поправках заметны. В частности, разность энергий корреляции ξ^+ , отрицательная для большинства редкоземельных элементов согласно [133], становится положительной. Эти данные можно интерпретировать как увеличение f – f -корреляции с возрастанием числа f -электронов.

Таблица 2.5

Значения $\Delta_- = E_F - \epsilon(4f^n)$ и $\Delta_+ = \epsilon(4f^{n+1}) - E_F$ для редкоземельных металлов

Δ_{\pm} , эВ	γ -Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La
Δ_-	2,1	4,1	5,1	—	5,6	1,5	8,7	4,6	5,6	6,0	6,0	6,2	0,7	—	—
Δ_-	1,9	3,8	5,1	—	5,5	1,9	8,3	3,3	4,7	5,5	5,4	5,4	1,1	7,5	—
Δ_-	1,9	3,3	4,5	4,5	4,5	—	7,0	1,9	3,4	4,8	4,8	5,2	—	8,5	—
Δ_+	3,3	2,6	2,1	—	0,5	—	3,3	2,1	1,8	1,5	1,5	1,3	—	—	—
Δ_+	3,1	2,0	1,3	—	0,2	—	3,2	2,1	1,4	1,6	1,6	1,0	—	—	4,7

Хотя абсолютные расчетные значения величин ϵ_{df} и E_F не вполне надежны из-за многочисленных приближений, общие закономерности в редкоземельном ряду оказываются качественно правильными, что подтверждается данными фотоэлектронных спектров для f -оболочек [136, 137].

В правильных вычислениях должно учитываться также изменение волновых функций в конечной конфигурации f^{n-1} . В [133, 134] предполагалась полная релаксация в конечном состоянии (переход $f^n d^m \rightarrow f^{n-1} d^{m+1}$, вакансия в $4f$ -оболочке полностью экранируется дополнительным электроном в $5d$ -состоянии). Такое предположение объясняет уменьшение энергии связи $4f$ -электрона по сравнению с приближением Хартри—Фока, но попытка вычислений в отсутствие релаксации (переход $f^n d^m \rightarrow f^{n-1} d^m$) [134] дает худшее согласие с экспериментальными данными.

Теперь кратко обсудим результаты вычислений зонной структуры для $5f$ -элементов [57, 138, 139]. Зонная структура актинидов до некоторой степени подобна структуре редкоземельных элементов, но сильная спин-орбитальная связь приводит к значительной делокализации f -состояний. Таким образом, спектр заметно искажен вследствие перекрытия и гибридизации между s -, p -, $5d$ -состояниями и $5f$ -зонами. Конкретные формы зонной структуры и положение f -уровней в самосогласованных вычислениях сильно зависят от выбора обменно-корреляционного потенциала. В РППВ-расчете [140] с потенциалом Слэтера ($\alpha = 1$) положение $5f$ -зоны (в середине валентной зоны) противоречит данным по эффекту де Гааза—ван Альфена. Однако расчет [141] с потенциалом Гаспара—Кона—Шэма ($\alpha = 2/3$) дает правильное положение $5f$ -зоны (значительно выше уровня Ферми), откуда следует, что зонная структура Th подобна d -металлам. Несмотря на отсутствие f -электронов, на форму d -зоны заметно влияет d - f -гибридизация.

Согласно [138], ширина $5f$ -зоны уменьшается с увеличением атомного числа от урана (0,4 Ry) к плутонию (0,3 Ry). Электронный спектр U вблизи E_F содержит s - d -зону проводимости, сильно гибридизованную с довольно широкой $5f$ -зоной. В Pu $5f$ -зона значительно более плоская для $\alpha = 1$, чем для $\alpha = 2/3$. Это указывает на то, что Pu находится на границе локализации f -электронов.

В самосогласованном вычислении [142] f -зона оказывается уже, чем в [138]. Плотность состояний Pu содержит острые пики с высотой приблизительно 150 Ry^{-1} . Полное значение $N(E_F)$ равно $123,6 \text{ сост/Ry}$ (f -вклад — приблизительно 50 сост/Ry), что соответствует линейному члену в электронной теплоемкости с $\gamma = 21 \text{ мДж/(моль} \cdot \text{K}^2)$. Экспериментальное значение γ составляет приблизительно $50 \text{ мДж/(моль} \cdot \text{K}^2)$, так что вычисление кажется качественно удовлетворительным, хотя необходим учет корреляционного усиления.

Релятивистские вычисления зонной структуры в тяжелых актинидах (Am, Cm, Bc) также выполнены Фриманом и Келлингом [138].

По сравнению с легкими актинидами, ширина $7s$ -зоны увеличивается, а $5f$ -зоны становятся довольно узкими и плоскими, причем подавляется $sd-5f$ -гибридизация. Следовательно, имеет место сильная локализация $5f$ -электронов. Так же как для редкоземельных элементов, обычное описание зонной структуры будет в такой ситуации неприменимо. Важная роль корреляций подтверждается высокой чувствительностью спектра к числу f -электронов. Вычисления для Am в конфигурации $5f^77s^2$ (вместо правильной $5f^66d^17s^2$) дают сдвиг $5f$ -состояний на 0,5 Ry. Делокализация $5f$ -электронов в тяжелых актинидах под давлением исследована в расчетах зонной структуры [143].

2.8. Поверхность Ферми

Исследование поверхности Ферми (ПФ) является одним из наиболее мощных инструментов для проверки результатов вычислений зонной структуры. Структура ПФ определяет большое число электронных свойств металлов, а также их анизотропию. Форма ПФ зависит от геометрии зон Бриллюэна, кристаллического потенциала и межэлектронных корреляций. Объем внутри ПФ определяется теоремой Латтинджера: он совпадает с объемом для невзаимодействующей системы электронов. Следует отметить, что эта теорема справедлива только при условии, что имеет место картина ферми-жидкости (теория Ландау), и может нарушаться в системе с сильными корреляциями Хаббарда. Последние проявляются в расщеплении одноэлектронных зон (например в системах, где происходят вызванные корреляцией переходы металл–изолятор [25]), в результате чего статистика одночастичных возбуждений изменяется.

В вычислениях зонной структуры ПФ получается как изоэнергетическая поверхность, которая отделяет занятые и свободные состояния при $T = 0$. Если ПФ находится далеко от границ зон Бриллюэна (например при малом заполнении зоны), то она слабо отличается от ПФ для свободных электронов и имеет почти сферическую форму. При приближении к границам зон влияние кристаллического потенциала становится более сильным и увеличивается анизотропия ПФ. Особо сильные искажения ПФ происходят при пересечении границы. Так как зона Бриллюэна содержит два электронных состояния на атом (с учетом спинового квантового числа), для размещения электронов проводимости в большинстве случаев необходимо заполнить несколько зон. Из-за анизотропии решетки (и, следовательно, спектра электронов) зоны с более высокими квантовыми числами начинают заполняться, когда нижние зоны заполнены лишь частично, так что ПФ пересекает несколько зон.

В переходных d -металлах валентные электроны включают d -электроны. Важная особенность d -состояний состоит в том, что они сильно анизотропны и плохо описываются приближением свободных электронов даже далеко от границ зон Бриллюэна. Поэтому для них форма поверх-

ности Ферми очень сложна, и нужно использовать большое количество зон, чтобы описать ее. Обычно поверхности Ферми переходных металлов рассматриваются в картине приведенных зон.

2.8.1. Методы исследования поверхности Ферми и эффект де Гааза—ван Альфена

Экспериментальная информация относительно ПФ может быть получена путем исследования анизотропных электронных характеристик. Наиболее широко используемые методы построения ПФ основаны на эффектах магнитного поля в электронном спектре. В первую очередь сюда относятся так называемые осцилляционные эффекты — эффект де Гааза—ван Альфена (осцилляции магнитной восприимчивости) и эффект Шубникова—де Гааза (осцилляции проводимости), а также ряд магнитоакустических и резонансных эффектов [10].

Микроскопическая основа осцилляционных эффектов — квантование Ландау в магнитном поле. Известно, что при включении поля H_z орбитальное движение свободного электрона квантуется в плоскости xy . Условия квантования записываются через площадь круга с радиусом $(k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$:

$$S_\nu = \pi(k_x^2 + k_y^2) = \frac{2\pi eH}{\hbar c} \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (2.93)$$

где $\nu = 0, 1, \dots$ — номера уровней Ландау. Соответствующее условие для энергии дает

$$E_\nu \equiv E(k_x, k_y, k_z) - E(k_z) = \hbar\omega_c \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (2.94)$$

где кинетическая энергия электрона, перемещающегося в направлении z , и классическая циклотронная частота вращения электрона в плоскости xy равны

$$E(k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \quad \omega_c = \frac{eH}{mc}. \quad (2.95)$$

Поэтому квантование в магнитном поле приводит к появлению осцилляционного вклада в электронную энергию. Сравнивая (2.93) и (2.94), можно записать

$$S_\nu = \frac{2\pi m c}{\hbar^2} E_\nu, \quad (2.96)$$

где

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S_\nu}{\partial E_\nu}. \quad (2.97)$$

Выражение (2.97) имеет место для произвольного закона дисперсии электронов проводимости [10–12]. Таким образом, при рассмотрении движения электрона в магнитном поле масса свободного электрона m заменяется

циклотронной массой m_c . В отличие от зонной эффективной массы, которая определена в точке \mathbf{k} -пространства, m_c определена для целой замкнутой кривой, соответствующей электронной траектории на поверхности Ферми в магнитном поле.

Разность энергий для двух соседних уровней Ландау равна

$$E_{\nu+1} - E_\nu = \hbar\omega_c = \frac{2\pi eH}{\hbar c} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}. \quad (2.98)$$

Поскольку числа ν большие и разности энергий малы по сравнению с самими энергиями, можно положить

$$\frac{\partial}{\partial E} S(E_\nu) = \frac{S(E_{\nu+1}) - S(E_\nu)}{E_{\nu+1} - E_\nu}. \quad (2.99)$$

Как следует из (2.98), (2.99), площади орбит в \mathbf{k} -пространстве отличаются на постоянную величину

$$\Delta S = \hbar\omega_c \frac{2\pi eH}{\hbar c} \quad (2.100)$$

или

$$S(E_\nu, k_z) = (\nu + \lambda)\Delta S, \quad (2.101)$$

где λ не зависит от ν (обычно $\lambda = 1/2$).

Квантование движения электронов в плоскости x_y приводит к тому, что дискретная зависимость от номеров уровней Ландау влияет на квазинепрерывное распределение электронных состояний. Поэтому результирующая плотность состояний $N(E)$ во внешнем магнитном поле имеет осциллирующее поведение. Чтобы продемонстрировать возникновение осцилляций, предположим, что уровень Ландау ν пересекает E_F в некотором H для данного k_z :

$$E(k_z) + \hbar\omega_c(\nu + \lambda) = E_F. \quad (2.102)$$

При небольшом уменьшении H частота ω_c увеличивается, а $N(E)$ уменьшается. Однако с дальнейшим уменьшением поля уровень Ферми пересекается $(\nu + 1)$ -м уровнем Ландау, и $N(E)$ снова принимает максимальное значение при $H = H'$. Вычитая равенства (2.93) для двух соседних уровней Ландау, можно видеть, что осциллирующее поведение $N(E)$ (и связанных физических величин) как функция обратного магнитного поля имеет период

$$\Delta \left(\frac{1}{H} \right) = \frac{1}{H} - \frac{1}{H'} = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{S_\nu(E_F)}. \quad (2.103)$$

Чтобы закончить рассмотрение, мы должны просуммировать по k_z , которое было до сих пор произвольно. Так как энергия E зависит от k_z и для большинства k_z условие (2.102) будет удовлетворено при разных значениях H , то суммарный осциллирующий вклад будет отсутствовать. Однако

это условие будет приблизительно выполняться для целого интервала значений k_z , если вдоль направления k_z энергия изменяется очень слабо:

$$\frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial k_z} = 0, \quad (2.104)$$

или, что эквивалентно,

$$\frac{\partial S_{\nu}(k_z)}{\partial k_z} = 0. \quad (2.105)$$

Таким образом, квантование Ландау приводит к осциллирующему поведению электронной плотности состояний $N(E)$, причем она имеет особенность, если E равняется энергии стационарной (экстремальной) орбиты, определенной (2.105). Значение $N(E_F)$, которое определяет большинство электронных свойств металла, должно иметь особенность при

$$S_{\text{extr}}(E_F) = (v + \lambda) \frac{2\pi e H}{\hbar c}. \quad (2.106)$$

Это позволяет найти экстремальные сечения, измеряя период колебаний.

При $T = 0$ вблизи любой энергии E_0 , которая удовлетворяет условию квантования, $N(E) \sim |E - E_0|^{-1/2}$ (так же как в случае одномерных особенностей ван Хова). В реальных ситуациях осцилляционные эффекты на поверхности Ферми сглажены благодаря тепловым возбуждениям (по энергетическому интервалу порядка T) или из-за примесного рассеяния. Осцилляции наблюдаются при

$$k_B T < \hbar \omega_c \sim \frac{e \hbar}{m c} H = 2 \mu_B H. \quad (2.107)$$

Обычно приходится использовать магнитные поля порядка 10 кГс при температурах несколько градусов Кельвина.

Чтобы получить осциллирующие вклады в физические величины, нужно выполнить интегрирование по k_z . В случае свободных электронов результат для намагниченности при $T = 0$ дает [144]

$$M = \frac{e E_F}{4\pi^2 \hbar c} (m \mu_B H)^{1/2} \sum_p \frac{(-1)^p}{p^{3/2}} \sin \left(\frac{\pi p E_F}{\mu_B H} - \frac{\pi}{4} \right). \quad (2.108)$$

Амплитуда осцилляций записывается в виде

$$\bar{M} \sim \frac{1}{2\pi^3} \left(\frac{\mu_B H}{E_F} \right)^{1/2} \mu_B \quad (2.109)$$

и при малых H является большой по сравнению с гладкой частью намагниченности (порядка H). Диамагнитная восприимчивость $\chi = dM/dH$ может быть порядка единицы, так что осцилляции очень сильны.

Соответствующие результаты для произвольного закона дисперсии подробно проанализированы в монографии [10]. Период осцилляций получается заменой

$$\pi \frac{E_F}{\mu_B} \rightarrow \frac{\hbar c}{e} S_{\text{extr}}(E_F)$$

в (2.108). Таким образом, исследования осцилляций магнитной восприимчивости (эффекта де Гааза—ван Альфена) дают возможность найти площади экстремальных сечений поверхности Ферми. Температурная зависимость амплитуды осцилляций намагниченности позволяет определить циклотронную массу:

$$\bar{M} \sim T \exp\left(-\frac{2\pi^2 m_c k_B T}{e\hbar H}\right). \quad (2.110)$$

В ферромагнитных металлах осцилляционные эффекты происходят на фоне большой самопроизвольной намагниченности M_s . В частности, должны наблюдаться сечения поверхности Ферми, которые соответствуют обеим проекциям спина. Для железа амплитуда осцилляций приблизительно на девять порядков меньше, чем M_s [145], что все же на несколько порядков больше значения, измеряемого наиболее чувствительной современной техникой.

2.8.2. Экспериментальные и теоретические результаты для поверхностей Ферми

Исследование поверхности Ферми в ПМ — значительно более трудная задача по сравнению с простыми металлами. Причины этого в следующем. Сильное орбитальное вырождение d -электронов (в отличие от s -, p -электронов) приводит к большому количеству листов ПФ. Некоторые из них соответствуют большим циклотронным массам, что требует использования сильных магнитных полей при измерении эффекта де Гааза—ван Альфена (dHvA). Для металлов с магнитным упорядочением (Fe, Co, Ni, Mn, Cr) картина усложнена присутствием спинового расщепления состояний зоны проводимости. Кроме того, существуют технические проблемы при подготовке образцов, обладающих достаточной чистотой, чтобы наблюдать осцилляции. В результате ситуация в «фермиологии» ПМ далека от полной ясности — имеется неопределенность в экспериментальных результатах для ряда элементов и неоднозначности в теоретических моделях. Несколько d -металлов (Sc, Hf, Mn, Tc, Ru) и многие редкоземельные элементы и актиниды фактически не исследованы. Данные относительно сечений с большими m_c часто отсутствуют.

С теоретической точки зрения, существуют проблемы, связанные с применимостью одноэлектронной картины в системах, где электронные корреляции играют важную роль. Даже в рамках одноэлектронных расчетов зонной структуры результаты довольно чувствительны к выбираемому

кристаллическому потенциалу, так что форма ПФ может претерпевать существенные (в частности топологические) изменения. Это ведет к трудностям в интерпретации экспериментальных данных (например в идентификации различных листов ПФ и их деталей), так как точность вычислений зонной структуры, как правило, не превышает 0,5 эВ. В ряде случаев требуется подгонять теоретические результаты к экспериментальным данным, модифицируя некоторые параметры, скажем, сдвигая положение уровня Ферми или меняя значения щелей между различными ветвями электронного спектра.

Однако некоторые важные результаты к настоящему времени хорошо установлены. Прежде всего должно быть упомянуто существование листов ПФ с тяжелыми электронными эффективными массами, которые характерны для ПМ и их соединений. (Особенно большие значения обнаружены в так называемых тяжелофермионных редкоземельных и актинидных системах, которые подробно обсуждаются в гл. 6.) Таким образом, исследования ПФ дают прямое подтверждение делокализации d -электронов. В частности, эти данные демонстрируют коллективизированный характер сильного магнетизма в металлах группы железа.

Общая информация относительно поверхностей Ферми ПМ (и, для сравнения, Li, Na и Ca) дана в табл. 2.6, которая содержит сведения относительно классификации листов ПФ, стационарных сечений S и соответствующих эффективных масс m_c . Так как существует большое количество различных данных для S и m_c/m , представленные результаты не должны рассматриваться как однозначные. Как правило, мы даем более поздние сведения, во многих случаях ограничиваясь интервалом соответствующих значений. Большинство данных по S взято из справочника [146], который содержит информацию до 1981 г. и детальную библиографию; более современные данные включены, если они кажутся важными. В отличие от [146], мы приводим все значения S в единицах Å^{-2} . Переход от частот осцилляций в тесла (или периодов в T^{-1}) к сечениям может быть осуществлен по формуле

$$S (\text{Å}^{-2}) = 9,55 \cdot 10^{-5} F (\text{T}).$$

Значения m_c/m , которые также включены в табл. 2.6, особенно интересны для переходных металлов.

До обсуждения характеристик ПФ металлов каждой группы (и отдельно ферромагнетиков Fe, Co, и Ni) сделаем некоторые предварительные замечания. Как и в случае простых металлов, можно установить соответствие между поверхностями Ферми ПМ и структурой кристаллической решетки. В приближении жесткой зоны модификация ПФ сводится к сдвигу уровня Ферми. Это обстоятельство часто использовалось (особенно в ранних работах) для построения ПФ при недостатке теоретических вычислений [11]. Например, ПФ родия получена Колриджем из ПФ никеля. Поверхность Ферми оцк-Fe использовалась, чтобы определить ПФ ряда

Таблица 2.6
 Характеристики поверхностей Ферми некоторых простых и переходных металлов. $e_N(i)$ и $h_N(i)$ означают электронные и дырочные орбиты в точке N в зоне Бриллюэна с номером i , $ig - \text{jungle}$ тут (игрушечные джунгли), mc — многосвязный. S — площади поперечных сечений; в некоторых случаях в скобках даны соответствующие значения k_F . A_0 и k_0 — поперечное сечение и импульс Ферми для свободных электронов

Металл	Орбиты		$S, \text{Å}^{-2} (k_F, \text{Å}^{-1})$		m_e/m		Ссылка
	теор.	экспер.	теор.	экспер.	теор.	экспер.	
Li	$e_F(1)$ (110) сферич. (100) (111)	$0,976A_0$ $0,993A_0$ $1,011A_0$	$(1,06k_0)$ $(0,98k_0)$ $(0,99k_0)$		1,48 1,65 1,82		вычисл. [147–149] dHvA [150]
Na	$e_F(1)$ сферич.	A_0	A_0	1	1		вычисл. [147–149] dHvA [11]
Ca	$h(1)$ $e_L(2)$						вычисл. [151, 152] dHvA [153]
Sc	$h_F(3, 4)$ $e_{TK}(4), h_{MK}(4)$						вычисл. [154]
Y		$0,03-2,18$					вычисл. [155, 156] dHvA [156, 157]
La	$h_{FL}(5), h_{FA}(6)$ $e_{inc}(7)$ $e_{AF}(7), e_{AF}(8)$						вычисл. [158]
Ti	$h_L(3, 4), e_F(5, 6)$ или $h_F(3, 4)$, $h_A(3), e_H(5, 6)$	$0,10-0,72$	$0,18-0,64$	$0,65-1,95$	$1,6-2,8$		вычисл. [159–161] dHvA [162]

Продолжение табл. 2.6

Металл	Орбиты	$S, \text{Å}^{-2} (\text{кг}, \text{Å}^{-1})$		m_c/m		Ссылка
		экспер.	теор.	экспер.	теор.	
Zr	$h_{\Gamma}(3, 4)$	0,22–1,34	2,0–2,5		0,8, 1,2	вычисл. [163] dHvA [164, 165]
	$e_H(5, 6)$	2,29–3,36				
V	$h_{\Gamma}(2), h_{jg}(3),$ $h_N(3),$ замкнут.	0,24–0,72	0,32–0,64			вычисл. [165–167] dHvA [168–171]
	$h_{\Gamma}(2),$ $h_{jg,N}(3)$ $h_{jg,\Delta}$	0,117– 2,68	0,138– 1,862	0,57– 1,92	1,12– 1,60	вычисл. [172, 173] dHvA [171, 174]
Ta	$h_{\Gamma}(2),$ $h_{jg,N}(3)$ $h_{jg,\Delta}$	0,292– 2,00	0,279– 2,00	0,84– 1,66	1,09, 1,35	вычисл. [172, 173] dHvA [175]
	$h_H(3),$ $e_{\Gamma}(4),$ $e_{\Gamma H}(5)$	(0,109– 0,226)	(0,17– 0,27)			вычисл. [176–181] dHvA [182, 183]
Mo	$h_H(3)$ $h_N(3), e_{\Gamma}(4),$ $e_{\Gamma H}(5)$	0,06– 2,25	0,05– 2,48	0,30	0,4–1,5	вычисл. [82, 184] dHvA [145], [185, 186]
	$h_H(3)$ $h_N(3)$ $e_{\Gamma}(4)$	0,014– 0,43(2 π/a) ²	1–1,45 0,06– 0,23	0,9	0,25–1	вычисл. [177] dHvA [185, 187]
γ -Mn						вычисл. [188, 189]

Продолжение табл. 2.6

Металл	Орбиты		$S, \text{Å}^{-2} (k\Gamma, \text{Å}^{-1})$		m_c/m		Ссылка
	теор.	экспер.	теор.	экспер.	экспер.	теор.	
Re	$h(5, 6, 7)$	0,48–1,18	0,42–1,6				вычисл. [190] dHvA [191]
	$h_L(7)$	4,57–6,11					
	$e_{\Gamma A}(8)$ $e(9)$	6,6	4–6,7				
Fe	$h_{\Gamma I}$	0,041–	0,037				вычисл. [192–194] [145] dHvA [195, 196]
	$h_{\Gamma F}$	4,16	4,16	0,36	0,71		
	$e_{\Gamma I}$						
Co	$e_{\Gamma I}, e_{\Gamma I}$	0,007–	0,01–0,16		0,08		вычисл. [197–200] dHvA [201–203]
	e_{MLI}	1,42		0,1	0,2		
	e_{LI}	0,025–					
		4,13					
Ni	$e(5), e(6),$ $h(3), h(4)$	0,04–0,75	0,03–8,03	2,9, 3,7	1–1,9		вычисл. [204–206], dHvA [207–209] [145]
	Cu	neck, belly	0,036 A_0 0,98 A_0	0,035 A_0 0,98 A_0	0,41	0,46	
Ru		$e_{\Gamma}, e_{mc},$ h_{Γ}, h_{LM}					вычисл. [11] dHvA [212, 213]
Os	$h_{LM}(7)$	(0,057–	0,015–0,030		0,12–0,2		dHvA [214]
	$e_{\Gamma}(9)$	0,119)	1,71–2,19		–		
	$e_{\Gamma}(10)$		1,33–1,64		1,2		
	$h_{LM,mc}$		0,73–1,18		1,1–1,5		

Окончание табл. 2.6

Металл	Орбиты		$S, \text{ \AA}^{-2} (k_F, \text{ \AA}^{-1})$		m_e/m		Ссылка
	теор.	экспер.	теор.	экспер.	теор.	теор.	
Rh	e_{Γ_1}	1,92–2,5	2,03–2,46	1,43–2,27			вычисл. [215] dHvA [216–219]
	e_{Γ_2}	4,04–5,47	4,30	3,04–4,35			
	h_{X1}	0,16–0,27	0,15–0,25	0,35–0,54			
	h_{X2}	0,32–0,46	0,46	0,91–1,33	1,2		
	h_L	0,025	0,022	0,11	0,11		
Ir	$e_{\Gamma_1}, e_{\Gamma_2}$	аналогично	аналогично	1,34–3,02			вычисл. [215, 222] dHvA [216–221]
	h_{X1}, h_{X2}	Rh	Rh	0,21–1,05			
Pd	h_L						вычисл. [215] dHvA [223–225]
	$e_{\Gamma}(s)$	2,25–2,58	2,30–2,59	1,34–1,47	2,2		
	$h_X(d)$	0,10–0,72	0,10–0,60	0,41–0,7	0,63–1,91		
	$h_{\text{мс}}(d)$	0,25, 1,32	0,05–0,08	1,37, 2,18	2,40–8,1		
	h_L	0,02–0,03	0,24–0,98	9,1, 10,53	0,84, 1,21		
Pt	$e_{\Gamma}(s)$	2,41–3,00	2,48–3,09	1,42–2,05	2,06–3,16		вычисл. [215] dHvA [226, 227]
	$h(d)$, отгр. $h(d)$, замкнут.	0,25–1,22 0,004	0,25–0,78 0,15	0,91–6,23 0,30	1,53–3,62 0,36		
UPt ₃	ось a	0,057–0,63	0,058–0,63	1,6–5,3	25–90		dHvA [228]
	ось b	0,041–0,21	0,044–0,27	1,3–4,2	13–50		

оцк-ПМ (например Cr, Mo, W). Тип ПФ довольно хорошо сохраняется в пределах данного столбца периодической системы элементов Менделеева. Однако с увеличением атомного числа Z возрастает роль спин-орбитальных взаимодействий, что может качественно изменить форму и топологию ПФ: из-за снятия вырождения для некоторых энергетических зон появляются дополнительные щели в спектре, а некоторые открытые орбиты могут превратиться в замкнутые. Отклонения ПФ для ПМ от картины свободных электронов становятся заметнее с увеличением Z в данном периоде, что согласуется с общим утверждением об увеличении локализации d -электронов.

Роль d -электронов в формировании ПФ может быть охарактеризована значением m_c/m . Можно видеть, что оно увеличивается в каждом d -периоде слева направо. В начале d -периодов (до столбца Fe) обычно $m_c^{\text{theor}}/m < 1$ (за исключением Ti, для которого $m_c^{\text{theor}}/m = 1,95$), но максимальные значения m_c^{theor}/m значительно больше. Последний факт, очевидно, связан с усилением эффективных масс (электрон-фононным, спин-флуктуационным и т. д.), которое не учитывается в расчетах зонной структуры. В то же время удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом наблюдается для площадей поперечного сечения. Начиная со столбца Co, имеются большие значения $m_c^{\text{theor}}/m = 3,02 \div 10,53$, но экспериментальные значения оказываются меньшими (например для Ni $m_c^{\text{theor}}/m \approx 8$, $m_c^{\text{exp}}/m \approx 1,9$; самые большие значения принадлежат палладию). Вероятно, это связано с тем, что самые тяжелые электронные массы еще не найдены. К сожалению, неполнота экспериментальных данных не позволяет проследить закономерности величин m_c/m в периодической таблице.

Li, Na, Ca

Перед тем как переходить к описанию специфических особенностей ПМ, обсудим щелочные металлы, которые удовлетворительно описываются моделью свободных электронов (МСЭ). В частности, МСЭ правильно дает все сечения ПФ и эффективные массы натрия (как экспериментально, так и теоретически). Однако для лития существуют отклонения, особенно в значениях m_c . Это объясняется сильной локализацией валентных электронов Li около ядра, которая обусловлена слабостью экранирования заряда ядра $1s^2$ -оболочкой (подобный эффект возникает для d -электронов в ПМ, так как их взаимное экранирование также мало). С увеличением Z расхождение с МСЭ увеличивается и особенно заметно для цезия.

Зонный спектр и поверхность Ферми кальция, который стоит перед d -металлами в периодической системе элементов Менделеева, уже качественно отличается от предсказаний МСЭ. Не все предсказанные стационарные сечения наблюдаются экспериментально, что можно объяснить присутствием упомянутого пика ПС около уровня Ферми. Очень сильны

отклонения от МСЭ около потолка зоны. Вероятно, они обусловлены гибридизацией с d -состояниями, которые находятся несколько выше.

Sc, Y, La

К сожалению, экспериментальные данные для d -элементов первого столбца недостаточны из-за отсутствия чистых образцов. Рассчитанные ПФ Y и Sc подобны и имеют многосвязную форму с открытыми орбитами, причем они сильно искажены по сравнению с МСЭ. Результаты различных вычислений значительно отличаются, а их проверка затруднена из-за недостатка экспериментальной информации.

Ti, Zr, Hf

Различные расчеты зонной структуры дают самые разнообразные результаты. Таким образом, однозначные теоретические модели ПФ отсутствуют как для Ti, так и для Zr. В работе по dHvA-эффекту в Zr [164] сделана попытка интерпретации в модели почти свободных электронов. В статьях [159–161] представлены экспериментальные и теоретические сечения и значения m_c/m для Ti. Отметим, что расчетная ПФ очень чувствительна к малому изменению положения E_F . Максимальное значение m_c^{exp}/m составляет 2,8. ПФ гафния не исследована, но теория предсказывает ее сходство с ПФ циркония.

V, Nb, Ta

Первые попытки найти поверхности Ферми для этих оцк-металлов были сделаны в модели жестких зон с использованием расчета [192] для оцк-Fe. Результаты dHvA-измерений в Nb и Ta [170, 171] дали два периода, которые связаны с вакансиями в точке N . Другие периоды приписаны особенностям «jungle gym» (игрушечные джунгли). Детальное сравнение с теорией для Nb и Ta выполнено в [172]. Удовлетворительное согласие (в пределах 5%) получено для площадей сечений типов 2 и 3. В экспериментах по dHvA наблюдались дырки во второй зоне в точке Γ [171]. Максимальное значение m_c/m равно 1,8, что совпадает с данными по теплоемкости.

Cr, Mo, W

Антиферромагнетизм сильно влияет на поверхность Ферми хрома, причем с определенными частями ПФ связаны волны спиновой плотности [11]. Одно из недавних вычислений выполнено в [181], где, в отличие от предыдущих статей, получены заметные отклонения от сферы и обна-

ружено, что электронные массы шаровых орбит значительно превышают массы эллипсоидальных орбит.

Чтобы понять главные особенности Mo и W, нужно иметь в виду, что уровень Ферми находится в минимуме плотности состояний. Таким образом, роль d -состояний не настолько велика, как в других ПМ. Вероятно, это является причиной отсутствия орбит с большим m_c/m как в эксперименте, так и в теории. Для всех четырех листов ПФ характерны значения $m_c/m < 1$. В первых вычислениях ПФ в Cr, Mo, W использовался расчет зонной структуры для Fe [192]. Более поздние вычисления [176, 177] в общем подтвердили картину жесткой зоны. Однако из-за сильного спин-орбитального взаимодействия в W дырочная поверхность h_H в третьей зоне и электронная поверхность e_{GH} в пятой зоне исчезают или сильно уменьшаются. ЛППВ-вычисление [178] подтверждает старые результаты.

Mn, Tc, Re

α -марганец, который имеет сложную кубическую структуру и антиферромагнитен при низких температурах, плохо исследован, как и радиоактивный технеций. Вычисления зонной структуры оцк γ -Mn проведены в [188, 189]. В то же время существуют детальные результаты для рения, а теория [190] находится в хорошем согласии с экспериментом. Некоторая неопределенность возникает для открытых орбит $e(8)$ (цилиндр или тор?). Помимо значений $m_c/m \approx 2,8$, имеются очень легкие массы $m_c/m \approx 0,07$.

Fe, Co, Ni

Обширные исследования ПФ для Fe и Ni выполнены с использованием dHvA- и гальваномагнитных эффектов. Оказалось, что данные по dHvA могут быть получены обычным способом, хотя осцилляции периодичны по $1/B = 1/(H + 4\pi M)$, а не по $1/H$.

Экспериментальные данные для Fe и Ni обсуждаются в обзоре [145]. Главный вывод состоит в подтверждении картины ферромагнетизма коллективизированных электронов: сумма объемов, соответствующих поверхностям со спинами вверх и вниз, согласуется с общим количеством электронов проводимости, а разность — с намагниченностью. Нужно, однако, отметить, что такое заключение основано не только на экспериментальных результатах, но и использует некоторые модельные представления. Кроме того, картина спин-расщепленных зон усложнена спин-орбитальным взаимодействием, которое приводит к снятию вырождения в точках случайного пересечения различных спиновых и орбитальных подзон.

Детальное сравнение результатов dHvA для Ni с теоретическими расчетами выполнено в [145]. Теоретические и экспериментальные картины проявляют сходство, причем s - d -гибридизация оказывается важной для

понимания экспериментальной ситуации. Квазиэллипсоидальный карман X_5 имеет необычную форму, которая связана с анизотропным взаимодействием с соседней X_2 -зоной. Наибольшая экспериментальная масса $m_c = 1,8m$, по-видимому, соответствует узкому карману X_{21} . Вычисление зонной структуры для большой поверхности в направлении [001] дает $m^{\text{theor}}/m \simeq 8$ (из электронной теплоемкости $m^*/m \simeq 10$). В отличие от Pd и Pt, такие большие значения не наблюдались в экспериментах по dHvA.

Ситуация с ПФ железа менее ясна. В частности, теоретические расчеты не объясняют ее форму в деталях и предложено несколько теоретических моделей для ее описания [145].

Вычисление ПФ кобальта выполнено в [197]. В последующих работах [198–200] получена детальная теоретическая информация относительно стационарных сечений и эффективных масс. Экспериментально обнаружены несколько из частот осцилляций dHvA [201–203]. Две из них, α и β , соответствуют циклотронным массам $0,08m$ и $0,2m$.

Ru, Os

dHvA-данные для рутения [212] интерпретировались в рамках модели жесткой зоны с использованием зонной структуры рения (см. также [213]). Для осмия найдены две группы частот dHvA, которые отличаются на два порядка по амплитуде [214]. Наибольшее отношение m_c/m равно 1,5. Зависимость m_c^{exp}/m от площади S оказывается линейной, что соответствует квадратичному закону дисперсии $E(\mathbf{k})$.

Rh, Ir, Pd, Pt

Несмотря на различие в числе d -электронов, удобно объединить d^7 - и d^8 -металлы, так как они имеют одну и ту же гцк-решетку и обладают похожими свойствами. Ранние эксперименты для Rh и Ir [216, 217] и Pd и Pt [223, 224], основанные на эффекте dHvA, интерпретировались в рамках модели жесткой зоны с использованием результатов для Cu и Ni. Полученная модель поверхности Ферми показана на рис. 2.29. Вычисление в рамках релятивистского метода ППВ выполнено в [215]. Сравнение теоретических и экспериментальных (dHvA) значений показало заметное усиление m_c в Pt и Pd для легких электронов и дырок. Однако частоты dHvA, соответствующие тяжелым дыркам в открытых листах (которые дают приблизительно 80% от $N(E_F)$) с $m_c^{\text{theor}}/m = 9,1$ и $6,23$, в ранних экспериментальных работах не наблюдались. Только в [225] были получены значения $m_c/m = 5,7 \div 8,1$ для дырок в Pd, они все еще несколько ниже по сравнению с теоретическими [215] и примерно на 15% ниже, чем требуется для объяснения данных по электронной теплоемкости. В то же время данные по площадям сечений [225] хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями.

Редкие земли и актиниды

Поверхности Ферми $4f$ - и $5f$ -металлов были рассчитаны в ряде работ (см. [11]). Вместе с тем, прямые экспериментальные данные немногочисленны. $dNvA$ -измерения в иттербии [229] показали присутствие гиперболических участков ПФ, а $dNvA$ -исследования гадолиния [230] дали оценку величины спинового расщепления $\Delta = 0,57$ эВ.

При условии, что $4f$ -состояния (которые, как правило, находятся значительно ниже зоны проводимости) не учитываются, ПФ всех редкоземельных металлов должны быть похожи для совпадающих кристаллических решеток. Модель ПФ для структуры гпу, которая описывает Gd и Tb, представлена на рис. 2.30. Поверхность Ферми находится в пределах третьей и четвертой зон и многосвязна, а ее форма в общем подобна ПФ иттрия. Переходя к тяжелым редкоземельным элементам, обнаруживаем изменения, связанные со снятием вырождения в некоторых точках зоны Бриллюэна вследствие релятивистских взаимодействий. Согласно [231], последнее приводит к тому, что «руки» (arms) в точке M исчезают, а в точке L соприкасаются, так что сходство с ПФ иттрия возрастает. Таким образом, можно ожидать, что при увеличении атомного числа поверхности Ферми тяжелых (гпу) редкоземельных элементов изменяют свою форму между ПФ Gd и Y. Был сделан ряд попыток использовать информацию о ПФ в редкоземельных металлах для рассмотрения конкретных физических эффектов. В первую очередь сюда относится объяснение сложных неколлинеарных магнитных структур (см. разд. 4.7).

Актиниды ($5f$ -элементы) исследованы еще меньше, чем редкоземельные элементы. В отличие от $4f$ -электронов, $5f$ -электроны (по крайней

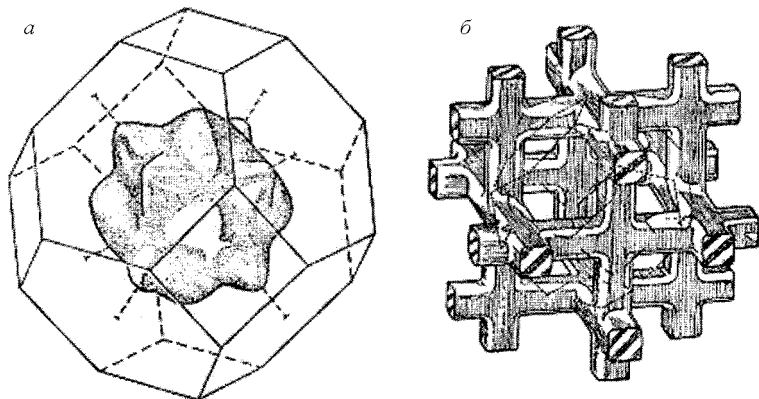


Рис. 2.29. Поверхность Ферми палладия: (а) — электронная поверхность в точке Г, (б) — многосвязная дырочная трубка [11]

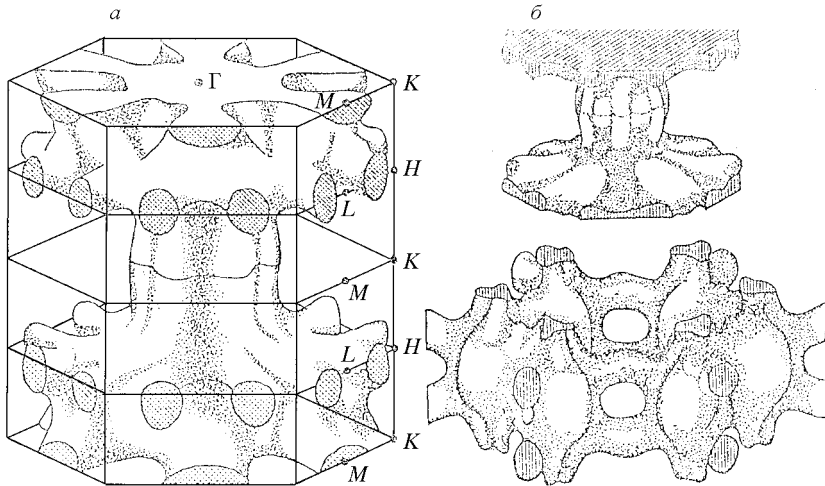


Рис. 2.30. Теоретическая модель поверхности Ферми гадолиния по Фриману, Диммоку и Ватсону (а) и поверхность Ферми тербия по однополосной схеме: дырочная поверхность в третьей зоне и электронная поверхность в четвертой зоне [11] (б)

мере в легких актинидах) являются делокализованными и принимают участие в формировании электронного спектра вблизи уровня Ферми. Первые вычисления ПФ в рамках релятивистского ППВ-метода для Th и Ac выполнены в [232]. Данные dHvA для тория, полученные в [233], использовались для построения эмпирической модели ПФ. Последняя содержит почти сферический лист в центре зоны и шесть закрытых листов в точках X вдоль направлений (100). Такая модель оказалась противоречащей расчетам зонной структуры [140]. Правда, некоторые противоречия были устранены в последующих работах [234].

ГЛАВА 3

Термодинамические свойства

3.1. Энергия связи и определяемые ею свойства

Конденсация атомов из газообразного в жидкое и твердое состояния происходит благодаря различным межатомным силам. Главный вклад в энергию связи дают валентные электроны, которые имеют большой радиус орбиты, поэтому волновые функции для различных узлов решетки заметно перекрываются. В металлах валентные электроны становятся делокализованными и свободно распространяются в кристалле, причем энергетический выигрыш определяется их взаимодействием с положительно заряженными ионами.

Как обсуждалось в гл. 1, d -электроны (а иногда и f -электроны) в металлах переходных групп проявляют поведение, промежуточное между коллективизированным и локализованным. В частности, в начале периодов происходит коллапс d - и f -орбит, который сопровождается формированием высокоэнергетических состояний в потенциальной яме (рис. 1.2). Для d -элементов энергия близка к энергии валентных sp -электронов (хотя радиус d -оболочки намного меньше, чем радиус sp -орбит). Потенциальная яма для $4f$ -электронов намного глубже, поэтому они могут вносить заметный вклад в энергию связи только в начале периода, например для церия.

С термодинамической точки зрения, полная энергия связи может быть экспериментально определена из цикла Борна–Габера. Таким образом, главные физические характеристики энергии связи — температуры плавления и кипения T_m и T_b , а также теплоты плавления и возгонки ΔH_f и ΔH_s . Помимо этого, стабильность кристалла характеризуется плотностью (или атомным объемом V_a), ионизационными потенциалами, работой выхода, дебаевской температурой, модулями упругости, энергией активации диффузии, удельной теплоемкостью и т. д., значения которых могут быть найдены в обзорах и стандартных руководствах, например [235–239]. Некоторые из этих величин для d -, $4f$ - и $5f$ -металлов представлены в табл. 3.1–3.3 и показаны на рис. 3.1–3.8. Как следует из сравнения величин T_m для d -металлов и следующих sp -элементов, d -электроны дают заметный вклад в энергию связи. В то же время изменение энтропии при плавлении ΔS_m в d -металлах слабо отличается от случая простых металлов. В периодической таблице значения ΔS_m изменяются в широких пределах (от 0,47 ккал/(моль·К) для белого фосфора до 7,13 ккал/(моль·К) для Si). Однако эти пределы становятся узкими для групп элементов

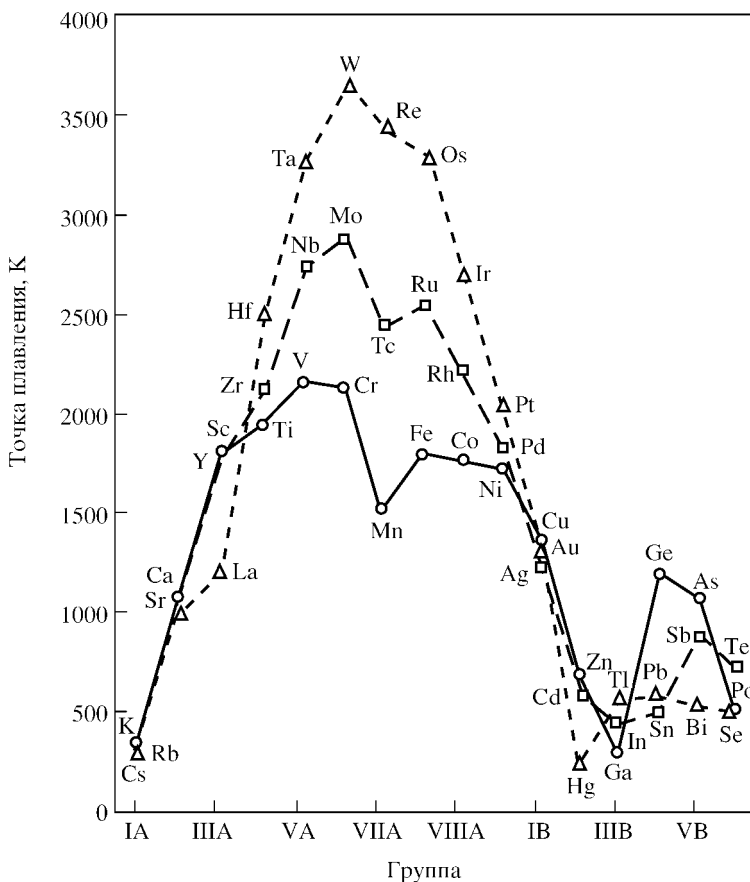


Рис. 3.1. Точки плавления IV, V и VI периодов элементов периодической таблицы [235]

с данной решеткой: ΔS_m (в ккал/(моль · К)) равняется $1,76 \pm 0,34$ для оксикристаллов, $2,28 \pm 0,23$ для гцк-кристаллов, $2,33 \pm 0,23$ для гпу-кристаллов и $6,50 \pm 0,23$ для кристаллов со структурой алмаза [235].

Изменения термодинамических и решеточных параметров в d -ряду позволяет исследовать зависимость вклада d -электронов от их числа n . Наиболее сильное влияние d -электронов может быть отмечено в начале d -периодов. Атомный объем резко (почти в 2 раза) уменьшается при переходе от Са до Sc, что связано с коллапсом d -орбит. С дальнейшим увеличением n , V_a продолжает уменьшаться, но затем увеличивается в Cu и Zn, где d -оболочки полностью заполнены. Значения термодина-

Таблица 3.1

Атомный объем V_a , температура Дебая Θ_D , точка плавления T_m , точка кипения T_B , линейный коэффициент теплового расширения α , энергия активации самодиффузии Q , теплота плавления ΔH_f , энергия связи ΔH^0 , модуль Юнга Y , модуль сдвига μ , отношение Пуассона σ , объемный модуль B , обычное и модифицированное числа Лейбфрида \mathcal{L} , \mathcal{L}' и число Брэгга \mathcal{B} для $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -переходных металлов и соседних элементов. Для некоторых металлов приведены оценочные значения [235, 238]

$3d$	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$4d$	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$5d$	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$3d$	d^0	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s$	$d^{10}s^2$
$4d$	d^0	d^1s^2	d^2s^2	d^4s	d^5s	d^5s^2	d^7s	d^8s	d^{10}	$d^{10}s$	$d^{10}s^2$
$5d$	d^0	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^4s^2	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^9s	$d^{10}s$	$d^{10}s^2$
V_a , см ³ /моль	25,9	15,0	10,6	8,5	7,23	7,39	7,1	6,6	6,59	7,09	9,17
	33,9	19,9	14,0	10,8	9,39	8,63	8,18	8,29	8,88	10,3	13,0
	38,1	22,5	13,4	10,8	9,55	8,86	8,44	8,52	9,09	10,2	14,1
Θ_D , К	234	470	426	326	598	418	457	452	427	342	316
	147	268	289	241	459	351	600	480	283	228	352
	110	142	256	247	388	429	500	425	234	165	75
T_m , К	1112	1812	1941	2178	2148	1512	1808	1765	1726	1356	692
	1045	1775	2123	2741	2888	2443	2553	2233	1825	1234	594
	998	1193	2495	3271	3653	3433	3300	2716	2042	1336	234
T_B , К	1765	3537	3586	3582	2918	2368	3160	3229	3055	2811	1175
	1645	3670	4650	4813	5785	5300	4325	3960	3200	2468	1038
	1910	3713	4575	5760	6000	6035	5300	4820	4100	3240	630
$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	22,4	10,0	8,35	8,3	8,4	22,6	11,7	12,4	12,7	16,7	29,7
	20	12,0	5,78	7,07	4,98	8,06	9,36	8,40	11,5	19,2	30,6
	18,8	10,4	6,01	6,55	4,59	6,63	4,7	6,63	8,95	14,1	61
$Q \cdot 10^3$, ккал/моль			48,0	91,5	73,2		64,0	61,9	67,0	48,9	23,9
		61,1	52,0	98,0	96,9				63,5	45,8	
		40,8	43,7	100	120				66,8	39,4	
ΔH_f , ккал/моль	2,07	3,70	3,42	3,83	3,47	3,50	3,67	3,70	4,21	3,12	1,76
	2,19	2,73	3,74	4,82	6,66	5,42	5,67	4,96	4,10	2,78	1,48
	1,83	1,48	4,39	5,76	8,42	7,86	7,56	6,22	4,70	2,95	0,55
ΔH^0 ккал/моль	42,1	80,1	112	122	94,5	66,9	99,4	102	102	80,8	31,0
	39,3	97,6	146	174	157	152	154	133	89,9	68,3	26,8
	42,8	102	145	187	200	186	187	159	135	87,6	15,4

Окончание табл. 3.1

3d	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4d	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5d	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
3d	d^0	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^3 s^2$	$d^5 s$	$d^5 s^2$	$d^6 s^2$	$d^7 s^2$	$d^8 s^2$	$d^{10} s$	$d^{10} s^2$
4d	d^0	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^4 s$	$d^5 s$	$d^5 s^2$	$d^7 s$	$d^8 s$	d^{10}	$d^{10} s$	$d^{10} s^2$
5d	d^0	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^3 s^2$	$d^4 s^2$	$d^5 s^2$	$d^6 s^2$	$d^7 s^2$	$d^9 s$	$d^{10} s$	$d^{10} s^2$
$Y \cdot 10^{-6}$, кг/см ³	0,20 0,14 0,13	0,81 0,66 0,39	1,08 0,94 1,40	1,34 1,07 1,85	2,48 3,34 4,05	2,02 3,76 4,7	2,14 4,20 5,50	2,10 3,70 5,38	1,97 1,26 1,74	1,26 0,82 0,74	0,94 0,63 0,28
$\mu \cdot 10^{-6}$, кг/см ²	0,07 0,05 0,05	0,32 0,26 0,15	0,40 0,35 0,54	0,47 0,38 0,70	1,19 1,18 1,56	0,78 1,45 1,82	0,83 1,63 2,14	0,78 1,50 2,14	0,76 0,52 0,62	0,46 0,29 0,28	0,38 0,25 0,10
σ	0,31 0,3 0,28	0,27 0,2 0,29	0,34 0,3 0,30	0,36 0,35 0,35	0,21 0,30 0,28	0,24 0,29 0,29	0,28 0,29 0,28	0,33 0,27 0,26	0,30 0,37 0,38	0,34 0,37 0,42	0,29 0,30 0,36
$B \cdot 10^{-6}$, кг/см ²	0,15 0,12 0,10	0,58 0,37 0,25	1,07 0,85 1,11	1,65 1,74 2,04	1,94 2,78 3,30	0,61 3,03 3,79	1,72 3,27 4,26	1,95 2,76 3,62	1,90 1,84 2,84	1,33 1,03 1,77	0,61 0,48 0,29
\mathcal{L}	4,80 4,90 4,44	3,20 2,88 2,95	3,42 3,69 2,91	4,66 5,62 3,67	2,12 2,21 2,08	2,24 1,65 1,80	2,60 1,62 1,55	2,87 1,52 1,26	2,90 3,34 3,06	3,51 3,49 3,94	1,69 — 3,51
\mathcal{L}'	4,28 4,36 3,96	2,85 2,56 2,63	3,04 3,29 2,59	4,15 5,00 3,27	1,88 1,97 1,85	2,00 1,93 2,11	2,32 1,90 1,81	3,35 2,78 1,47	3,39 3,90 3,57	4,10 4,07 4,61	1,97 — 4,10
\mathcal{B}	4,21 4,84 3,84	3,08 2,09 1,73	2,84 3,06 2,42	3,86 4,66 3,05	1,61 2,40 2,26	2,44 1,73 1,95	2,49 1,70 1,67	2,84 1,59 1,36	3,84 3,54 3,32	3,81 3,70 4,11	2,03 — 3,81

мических характеристик (T_m , T_b , ΔH_f и ΔH_s и модулей упругости) для d -металлов также превышают соответствующие значения для простых металлов и демонстрируют гладкую n -зависимость. Однако в отличие от V_a эти величины имеют максимумы в середине $3d$ -периода (между V и Mn для различных характеристик; подобная ситуация возникает для $4d$ - и $5d$ -периодов). Как увидим в следующих главах, чисто электронные характеристики (коэффициент γ электронной удельной теплоемкости и парамагнитная восприимчивость χ) имеют совершенно отличные (осциллирующие) n -зависимости.

Наиболее простое объяснение такого поведения термодинамических свойств — существование нескольких различных факторов, которые влияют на полную энергию. В частности, с увеличением числа d -электронов d -уровни становятся более низкими, так что вклад d -состояний в энергию связи уменьшается. Кроме того, кулоновское отталкивание среди d -электронов также увеличивается с n .

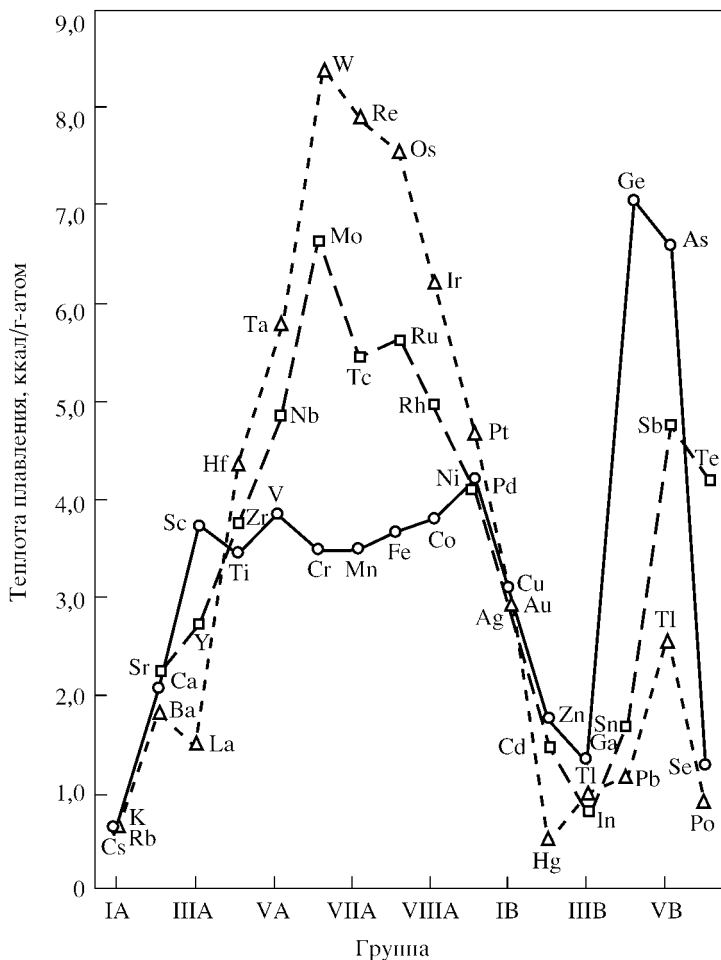


Рис. 3.2. Теплота плавления IV, V и VI периодов элементов периодической таблицы [235]. Кружки — оцененные значения

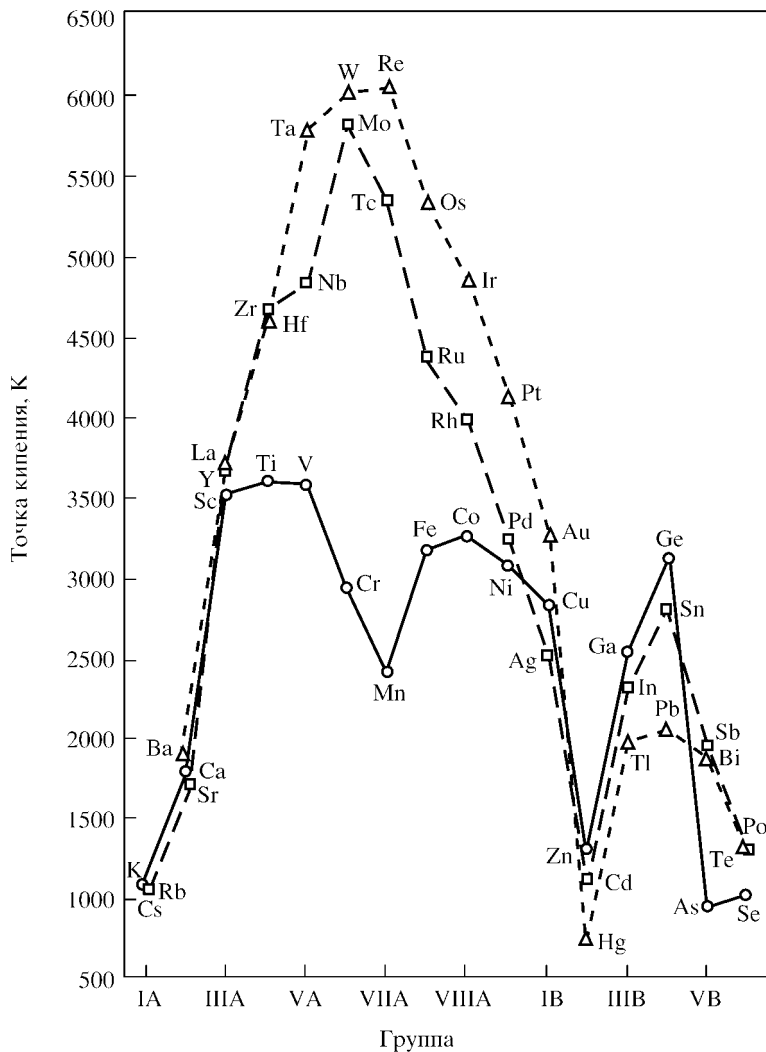


Рис. 3.3. Точки кипения IV, V и VI периодов элементов периодической таблицы [235]

В простой модели Фриделя электронная энергия (2.84) имеет минимум при $n = 5$, т. е. для половинного заполнения d -оболочек. Этот результат объясняется тем, что энергия d -электронов уменьшается для нижней половины d -зоны и увеличивается для верхней. Такая картина находится в согласии с ситуацией для $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -периодов, кроме заметного отклонения для марганца.

Поскольку ширина d -зоны W_d обратно пропорциональна некоторой степени межатомного интервала r_0 , зависимость с максимумом для $n = 5$

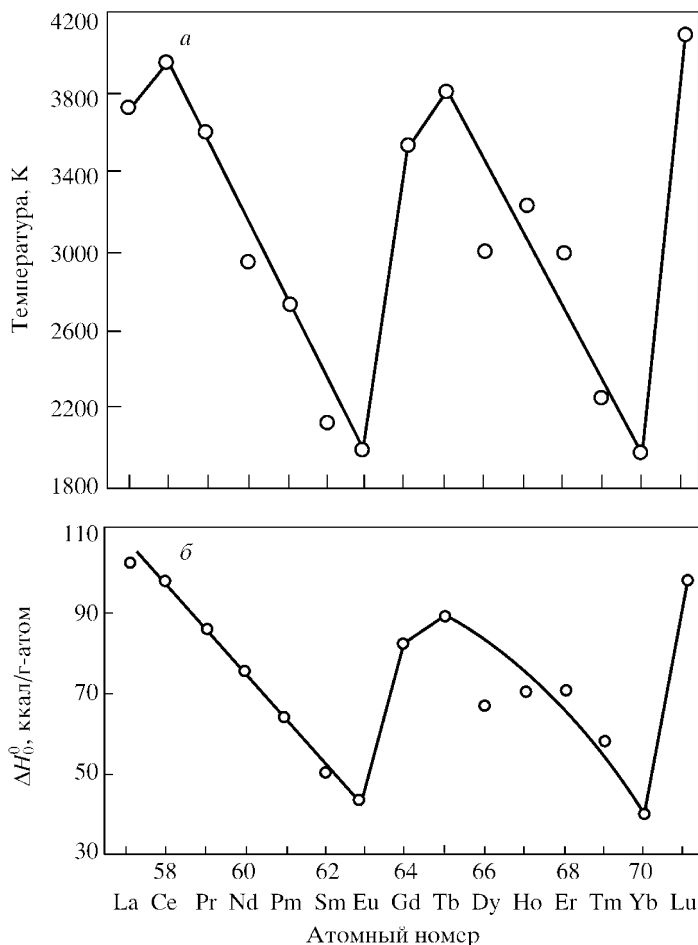


Рис. 3.4. Точки кипения (а) и энергии связи (б) редкоземельных металлов. Кружки — оцененные значения

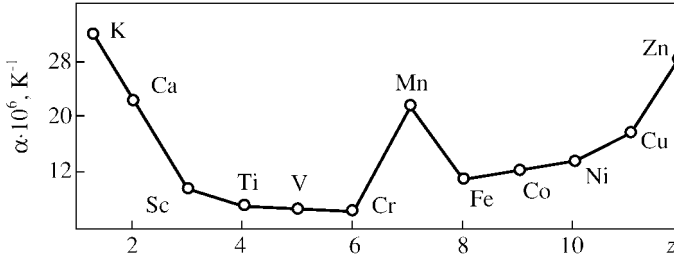


Рис. 3.5. Линейный коэффициент теплового расширения 3d-металлов

должна возникать в случае сжимаемости, которая определяется из величины dW_d/dr_0 .

Попытка объяснить аномалию E_{coh} для Mn с учетом эффектов корреляции выполнена в [240]. Она основана на более ранней работе [241], где энергия связи оценена как разность энергий в атомном пределе и в конденсированном состоянии. Проиллюстрируем основную идею этого объяснения в простом случае s -зоны, где оценка дает:

$$E_{\text{coh}} = \frac{n}{2} \left(1 - \frac{n}{2}\right) W - \frac{n^2}{4} U, \quad (3.1)$$

причем U — параметр Хаббарда, $n < 1$. Выражение (3.1) имеет максимум для заполненной зоны:

$$n = \frac{W}{W + U} < 1.$$

Мы видим, что максимум сдвинут от середины зоны из-за кулоновского взаимодействия. Так как ситуация должна быть симметричной для второй половины зоны (электронно-дырочная симметрия), наблюдается минимум при $n = 1$.

В отличие от d -металлов, большинство тепловых и упругих характеристик редкоземельных элементов (табл. 3.2, рис. 3.6) имеют только слабые (почти линейные) зависимости от числа f -электронов n_f , что согласуется с утверждением о слабом участии $4f$ -электронов в химической связи. В то же время T_b и ΔH_0^0 (см. рис. 3.4) имеют довольно явную n_f -зависимость. Как показано в [235], этот факт может быть связан с различием электронных конфигураций в твердой и газовой фазах для некоторых $4f$ -элементов. Интересно, что такая зависимость напоминает кривые для $4f$ -электронной энергии, которые получены из спектральных характеристик и зонных расчетов [133–135] (см. разд. 2.7). Можно видеть, что наиболее сильное изменение T_b и ΔH_0^0 происходит при переходе от Eu и Gd (к сожалению, имеется только грубая оценка T_b для Gd). В этом смысле ситуация в d - и $4f$ -периодах похожа и может быть связана с высокой стабильностью наполовину заполненных оболочек конфигураций d^5 и f^7 .

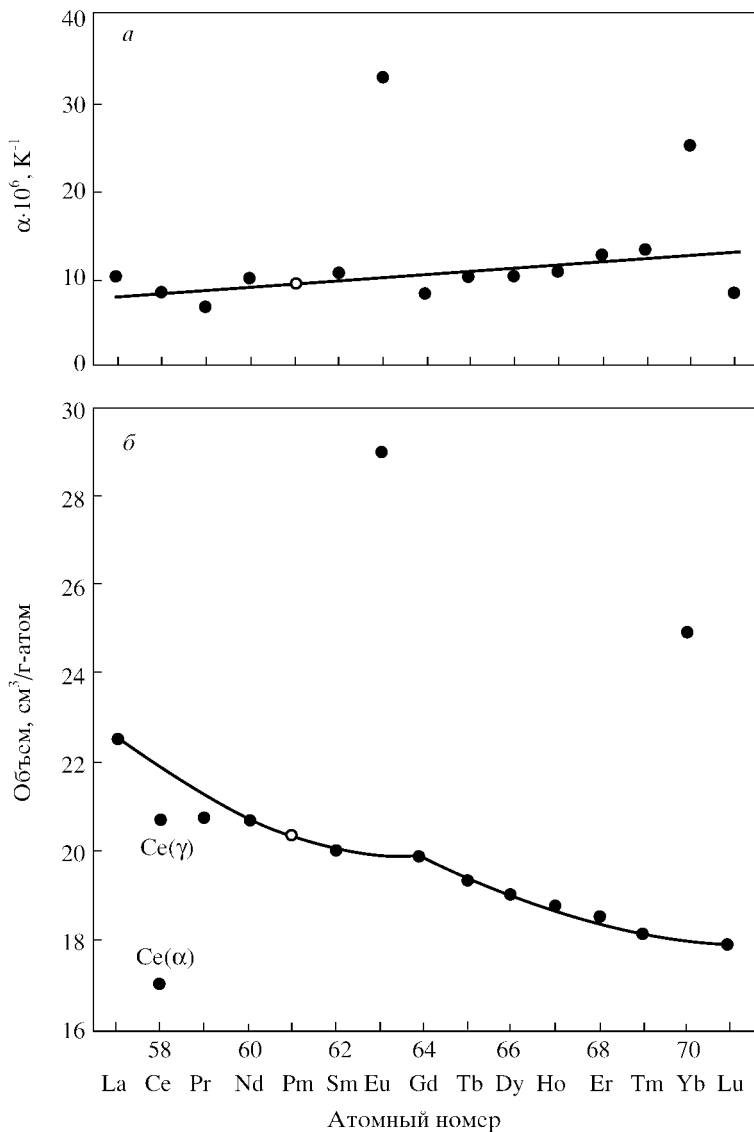


Рис. 3.6. Линейный коэффициент теплового расширения (а) и атомный объем (б) редкоземельных металлов. Кружки — оцененные значения [235]

Ситуация в актинидах (где $5f$ -электроны имеют промежуточную степень локализации по сравнению с d - и $4f$ -электронами) в деталях не ясна. Согласно табл. 3.3, атомный объем значительно уменьшается от As до Pu (имеется заметная аномалия для Am), но другие термодинамические и решеточные характеристики не показывают ре-

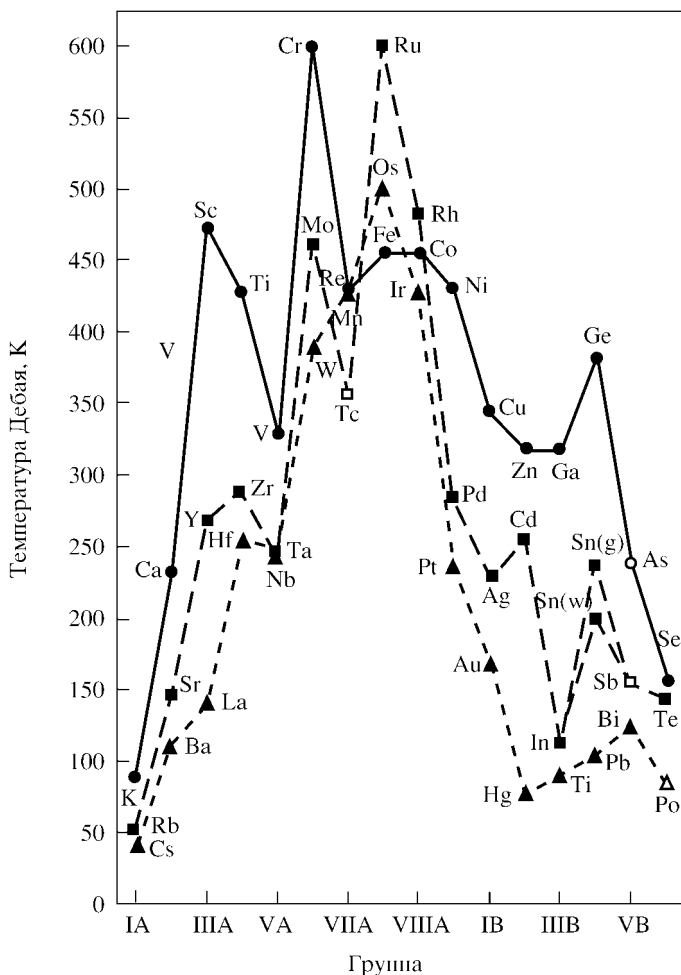


Рис. 3.7. Температура Дебая при $T = 0$, определенная из данных по теплоемкости для IV, V и VI периодов периодической таблицы [235]. Кружки — оцененные значения

гулярную зависимость от n_f . Последовательное рассмотрение должно принимать во внимание роль $6d$ -электронов. Их число для свободных атомов изменяется немонотонно: оно равно единице для As, обращается в нуль для Pu и становится максимальным (равным двум) для Th. Однако для $5f$ -состояний в легких актинидах, где $5f$ -электроны сильно делокализованы и гибридизованы с d -электронами, ситуация в металлической фазе существенно меняется. Экспериментальные данные для тяжелых актиноидов, где $5f$ -электроны хорошо локализованы, недостаточны, чтобы обсуждать закономерности в термодинамических свойствах.

Табл. 3.1–3.3 отражают существование некоторых корреляций между различными термодинамическими и решеточными характеристиками. Установлен ряд теоретических и эмпирических соотношений, которые описывают эти корреляции.

Корреляция между дебаевской температурой и T_m получена Линдеманом (1910). Его рассмотрение основано на идее, что плавление происходит, когда атомная тепловая амплитуда смещения достигает некоторого критического значения $u = x_m d$ (d — период кристаллической решетки). Соответствующее вычисление может быть выполнено в рамках дебаевской модели колебаний кристаллической решетки [6]. Смещение u иона v

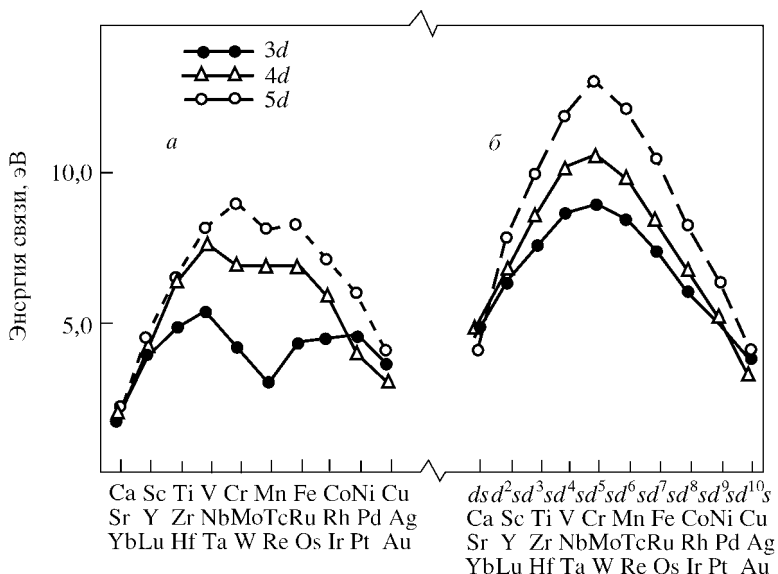


Рис. 3.8. Измеренные значения энергии связи для металлов (а) и соответствующие вычисленные значения энергий валентной полосы (б) [236]

запишем в Фурье-представлении:

$$u_{v\alpha}(t) = \sum_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}\alpha} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_v - i\omega_{\mathbf{q}\alpha}t), \quad (3.2)$$

где \mathbf{q} — волновой вектор, α — поляризация. С использованием теоремы вириала получаем выражение для энергии колебаний

$$\mathcal{E} = \sum_{v\alpha} M|\dot{u}_{v\alpha}|^2, \quad (3.3)$$

где M — ионная масса. При подстановке (3.2) в (3.3) находим:

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{q}\alpha} M|u_{\mathbf{q}\alpha}|^2 \omega_{\mathbf{q}\alpha}^2 \equiv \sum_{\mathbf{q}\alpha} E_{\mathbf{q}\alpha}. \quad (3.4)$$

Далее, применение статистики Бозе дает выражение для усредненного квадрата амплитуды колебаний:

$$\overline{|u_{\mathbf{q}\alpha}|^2} = \bar{E}_{\mathbf{q}\alpha} / (M\omega_{\mathbf{q}\alpha}^2) = \hbar \left(N_{\mathbf{q}\alpha} + \frac{1}{2} \right) / (M\omega_{\mathbf{q}\alpha}). \quad (3.5)$$

Выполняя интегрирование для высоких температур, когда $N_{\mathbf{q}} = T/\omega_{\mathbf{q}}$, в дебаевском приближении ($\omega_{\mathbf{q}} = sq$, $q < q_D$) можно найти средний квадрат атомного смещения:

$$\overline{u^2} = 3\overline{|u_{v\alpha}|^2} = 3 \sum_{\mathbf{q}} \overline{|u_{\mathbf{q}\alpha}|^2} = \frac{9k_B T}{M\omega_D^2} = \frac{9\hbar^2 T}{k_B M \theta_D^2}. \quad (3.6)$$

Тогда температура плавления оценивается следующим образом:

$$T_m = \frac{x_m M d^2 k_B \theta_D^2}{9\hbar^2}. \quad (3.7)$$

Для большинства твердых тел параметр x_m равен 0,2–0,25. Такая универсальность ярко подтверждает адекватность формулы Линдемана.

Эмпирическое соотношение между температурой плавления T_m и энергией связи имеет вид [235]

$$T_m = \frac{0,08 E_{\text{coh}}}{3R \ln 2,045}, \quad (3.8)$$

где R — газовая постоянная. Соотношение между коэффициентом теплового расширения α и T_m выглядит как [235]

$$\alpha T_m = K. \quad (3.9)$$

Для гцк-, оцк- и гпу-кристаллов $K = 0,0197 \div 0,0051$, а для кристаллов со структурой алмаза $K = 0,0039 \div 0,0018$. Данная корреляция может быть

объяснена тем, что T_m связана с ангармоническим вкладом в колебания кристаллической решетки.

С этой точки зрения поучительно пересмотреть корреляцию Линдемана. Запишем разложение потенциальной энергии решетки с учетом ангармонических членов

$$V(u) = V_0 = \frac{1}{2}au^2 - bu^3 - cu^4 \quad (3.10)$$

(ограничимся для простоты одномерным случаем). Тогда среднее смещение

$$\bar{u} = \frac{3b}{a^2}k_B T. \quad (3.11)$$

Принимая во внимание, что плавление происходит при $\bar{u} = u_m = y_m d$, получаем:

$$k_B T_m = \frac{a^2}{3b}u_m. \quad (3.12)$$

Использование соотношения

$$\alpha = \frac{1}{d} \frac{d\bar{u}}{dT} = \frac{3b}{da^2}k_B \quad (3.13)$$

дает результат (3.9) при $K = \bar{u}/d = y_m$, так что K является относительным средним смещением. Интересна экспериментальная проверка этого утверждения.

Подобным образом теплота плавления должна быть связана с изменением объема при плавлении ΔV_m . Однако систематические данные по ΔS_m для переходных металлов отсутствуют.

Существует также связь между температурой плавления, модулем сдвига $\mu = C_{11} - C_{12}$ и атомным объемом:

$$\frac{rT_m}{\mu V_a} = \mathcal{L}, \quad (3.14)$$

где константа \mathcal{L} — число Лейбфрида, и подобное соотношение для теплоты плавления

$$\frac{\Delta H_f}{\mu V_a} = \mathcal{B}, \quad (3.15)$$

где \mathcal{B} — число Брэгга. Так как энтропия сплава $\Delta H_f/T_m$ приблизительно равна R (правило Ричардса [235]), имеем $\mathcal{L} \simeq \mathcal{B}$. Однако эмпирические значения заметно отличаются: $\mathcal{L} = 0,042$, $\mathcal{B} = 0,034$. Можно использовать также модифицированное число Лейбфрида $\mathcal{L}' = K\mathcal{L}$, которое учитывает структуру кристаллической решетки ($K = 1,76$ для оцк-решетки и 2,29 для гцк- и гпу-решеток). Значение \mathcal{L}' изменяется от 0,019 (Cr) до 0,041 (V) в 3d-периоде и от 0,02 (Mo) до 0,05 (Nb) в 4d-периоде. Из табл. 3.1 можно видеть, что отклонения \mathcal{L} , \mathcal{L}' и \mathcal{B} от их средних значений имеют довольно

регулярный характер, поэтому могла бы быть установлена корреляция с электронными характеристиками (например, с удельной теплоемкостью — см. разд. 3.3.2).

Хотя термодинамические и решеточные свойства металлов часто рассматриваются феноменологически, существует и большое количе-

Таблица 3.2

Атомный объем V_a (см³/моль), температура Дебая Θ_D (К), точка плавления T_m (К), точка кипения T_B (К), линейный коэффициент теплового расширения α (10⁻⁶ К⁻¹), теплота плавления ΔH_f (ккал/моль), энергия связи ΔH^0 (ккал/моль), модуль Юнга Y (10⁶ кг/см²), модуль сдвига μ (10⁶ кг/см²), отношение Пуассона σ , модуль вестеронного сжатия B (10⁶ кг/см²) для редкоземельных металлов [235]

R	La f^0d	γ -Ce f^1d	Pr f^3	Nd f^4	Pm f^5	Sm f^6	Eu f^7
V_a	22,54	17,03	20,82	20,59	20,33	19,95	28,98
Θ_D	142	146	85	159	158	116	127
T_m	1193	1070	1208	1297	1308	1345	1099
T_B	3713	3972	3616	2956	2730	2140	1971
ΔH_f	1,48	1,24	1,65	1,71	1,94	2,06	2,20
ΔH^0	101,9	97,9	85,8	75,9	64	50,2	42,9
α	10,4	8,5	6,79	9,98	9,0	10,8	33,1
Y	0,387	0,306	0,332	0,387	0,43	0,348	0,155
μ	0,152	0,122	0,138	0,148	0,17	0,129	0,060
σ	0,288	0,248	0,305	0,306	0,278	0,352	0,286
B	0,248	0,244	0,312	0,333	0,360	0,300	0,150
R	Gd f^7d	Tb f^8d	Dy f^{10}	Ho f^{11}	Er f^{12}	Tm f^{13}	Yb f^{14}
V	19,94	19,26	18,99	18,75	18,46	18,13	24,87
Θ_D	170	150	172	114	134	127	118
T_m	1585	1629	1680	1734	1770	1818	1097
T_B	3540	3810	3011	3228	3000	2266	1970
ΔH_f	2,44	2,46	2,49	3,38	2,62	4,22	1,83
ΔH^0	82,7	89,9	66,9	70,5	70,7	58,3	40,3
α	8,28	10,3	10,0	10,7	12,3	13,3	24,96
Y	0,573	0,586	0,644	0,684	0,748	0,77	0,182
μ	0,227	0,233	0,259	0,272	0,302	0,31	0,071
σ	0,259	0,261	0,243	0,255	0,238	0,235	0,284
B	0,391	0,407	0,392	0,404	0,419	0,405	0,135

Таблица 3.3

Атомный объем V_a (см³/моль), температура Дебая Θ_D (К), точка плавления T_m (К), точка кипения T_B (К), линейный коэффициент теплового расширения α (10⁻⁶ К⁻¹), теплота плавления ΔH_f (ккал/моль), энергия связи ΔH^0 (ккал/моль), модуль Юнга Y (10⁶ кг/см²), модуль сдвига μ (10⁶ кг/см²), отношение Пуассона σ , модуль всестороннего сжатия B (10⁶ кг/см²) для 5*f*-элементов [235]

R	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
	$f^0 d^1$	$f^0 d^2$	$f^2 d^1$	$f^3 d^1$	$f^3 d^0$	$f^6 d^0$	$f^7 d^0$	$f^7 d^1$	$f^8 d^1$	$f^{10} d^0$
V_a	22,56	19,79	15,03	13,16	13,11	12,06	17,78	12,8		
Θ_D	124	170	159	200	121	171				
T_m	1323	2024	1698	1404	910	913	1473	913		
T_B	3200	4500	4680	3950	4150	3727				
ΔH_f	3,03	3,56	2,99	2,47	1,60	0,68				
ΔH^0	104	136,7	132	125	113	91,8				
α	14,9	11,2	7,3	12,6	27,5	55	7,5			
Y	0,35	0,76	1,02	1,90	1,02	0,98				
μ	0,138	0,284	0,398	0,75	0,406	0,446				
σ	0,269	0,285	0,282	0,245	0,255	0,15				
B	0,25	0,553	0,078	1,007	0,694	0,546				

ство микроскопических вычислений в рамках зонной теории. Результаты для энергий связи, атомных объемов и объемных модулей металлов 3*d*- и 4*d*-рядов представлены в [24], а атомные объемы и объемные модули для 4*d*- и 5*d*-металлов даны в [56].

На рис. 3.8, кроме измеренной энергии связи E_{coh} *d*-металлов, показана расчетная энергия валентной связи

$$E_{\text{vb}} = E_{\text{coh}} + \Delta E_{\text{at}},$$

где ΔE_{at} — энергия подготовки, требуемая, чтобы перевести атом в состояние, соответствующее немагнитной конфигурации основного состояния металла. Эта величина рассчитывается следующим образом:

$$\Delta E_{\text{at}} = E_p - E_{\text{sp}}^{\text{LDA}}.$$

Здесь E_p — энергия подготовки, необходимая, чтобы перевести атом в магнитную конфигурацию основного состояния, которая может быть получена из экспериментальных данных [34]; энергия спиновой поляризации есть эквивалент энергии, соответствующей первому правилу Хунда, в подходе LSDA. Величина ΔE_{at} ведет себя нерегулярно в *d*-рядах, а E_{vb} оказывается гладко меняющейся (приблизительно как параболическая функция).

Анализ энергии связи всех 3*d*- и 4*d*-переходных металлов и вычисление равновесного периода кристаллической решетки и объемного модуля

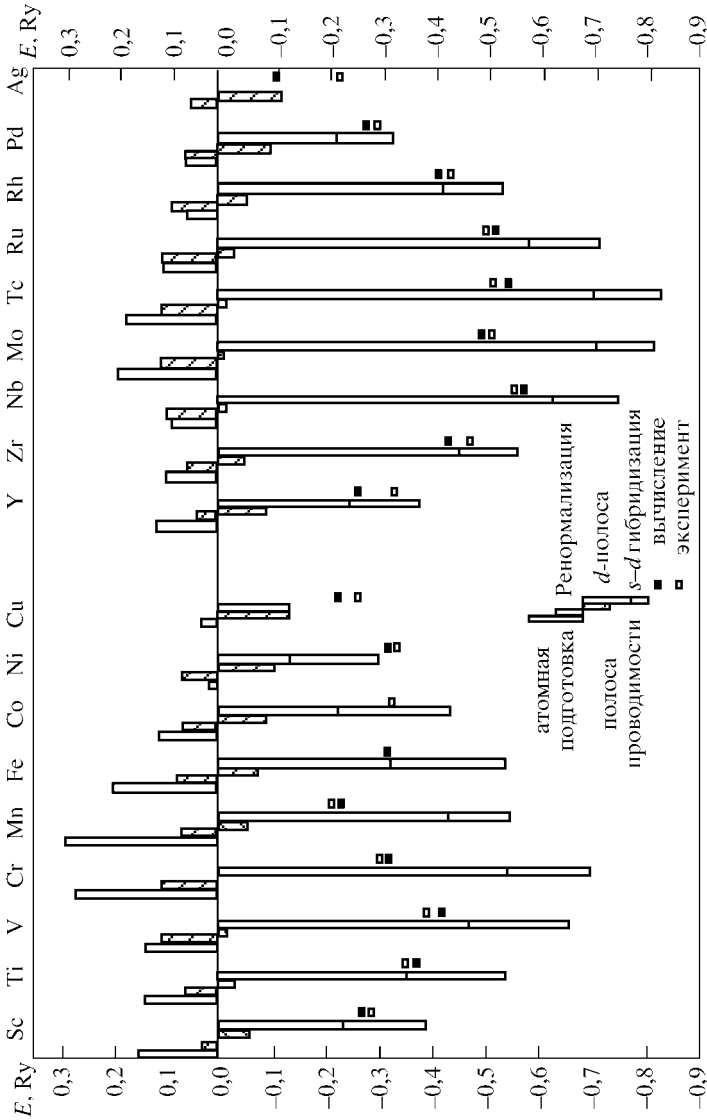


Рис. 3.9. Компоненты энергии связи для $3d$ - и $4d$ -переходных металлов. Экспериментальные значения обозначены светлыми, а вычисленные — заполненными прямоугольниками [242]

двух элементов-представителей Cu и Ti выполнены в [242] в рамках метода перенормированного атома (где атомная валентная волновая функция усечена на радиусе Вигнера—Зейтца и умножена на константу перенормировки). Энергия связи переходного металла была представлена как сумма пяти членов: 1) атомная энергия подготовки, требуемая, чтобы возбудить свободный атом из основного состояния в $d^{n-1}s$ -конфигурацию, соответствующую кристаллу, $\Delta E_{\text{ат}}(ds) - E_{\text{cr}}(d^{n-1}s)$; 2) разность полной энергии Хартри—Фока между свободным $d^{n-1}s$ -атомом и перенормированным атомом; 3) разность между средней энергией зоны свободных электронов, содержащей один электрон, и энергией перенормированного атомного s -уровня; 4) изменение в одноэлектронных энергиях, которое возникает из-за расширения перенормированного атомного d -уровня в d -зону; 5) изменение в одноэлектронной энергии из-за гибридизации между зоной проводимости и d -зоной. Указанные вклады показаны на рис. 3.9. Обсуждается проблема большой энергии связи в Cu, которая больше чем в 2 раза превышает значение в калии. Этот факт можно объяснять d -электронным вкладом, обусловленным s - d -гибридизацией.

В работе [243] представлены результаты вычисления дебаевской температуры θ_D , констант Грюнайзена и модулей упругости для 14 кубических металлов, включая ПМ. Они получены в подходе ППВ—LDF с использованием параметризации потенциала Морса. Теоретическое выражение

$$k_B \theta_D = (48\pi^5)^{1/6} \hbar s \left(r_0 \frac{B\rho}{M} \right)^{1/2}, \quad s = \left(\frac{B}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.16)$$

(r_0 — равновесное расстояние между ионами в жесткой решетке, ρ — плотность, B — объемный модуль, s — скорость звука), дает слишком высокое значение θ_D . Поэтому выражения (3.16) должны быть изменены введением перенормирующего множителя

$$s = 0,617 \left(\frac{B}{\rho} \right)^{1/2}, \quad \theta_D = 41,63 \left(r_0 \frac{B}{M} \right)^{1/2}, \quad (3.17)$$

где r_0 дано в атомных единицах, B в килобарах. Равновесное значение r_0 получено минимизацией свободной энергии (включая зависящие от температуры вклады от колебаний решетки в энтропию). Результаты для температурного коэффициента линейного расширения

$$\alpha(T) = \frac{d \ln r_0}{dT} \quad (3.18)$$

показаны на рис. 3.10. Теория хорошо описывает различие между «мягкими» щелочными и «жесткими» переходными металлами. Теоретические значения α оказываются большими для Li и Sr и слишком малыми для Al, V, Cu и Nb. Авторы [243] заключают, что подход LDF может использоваться для описания не только характеристик основного состояния, но и тепловых свойств.

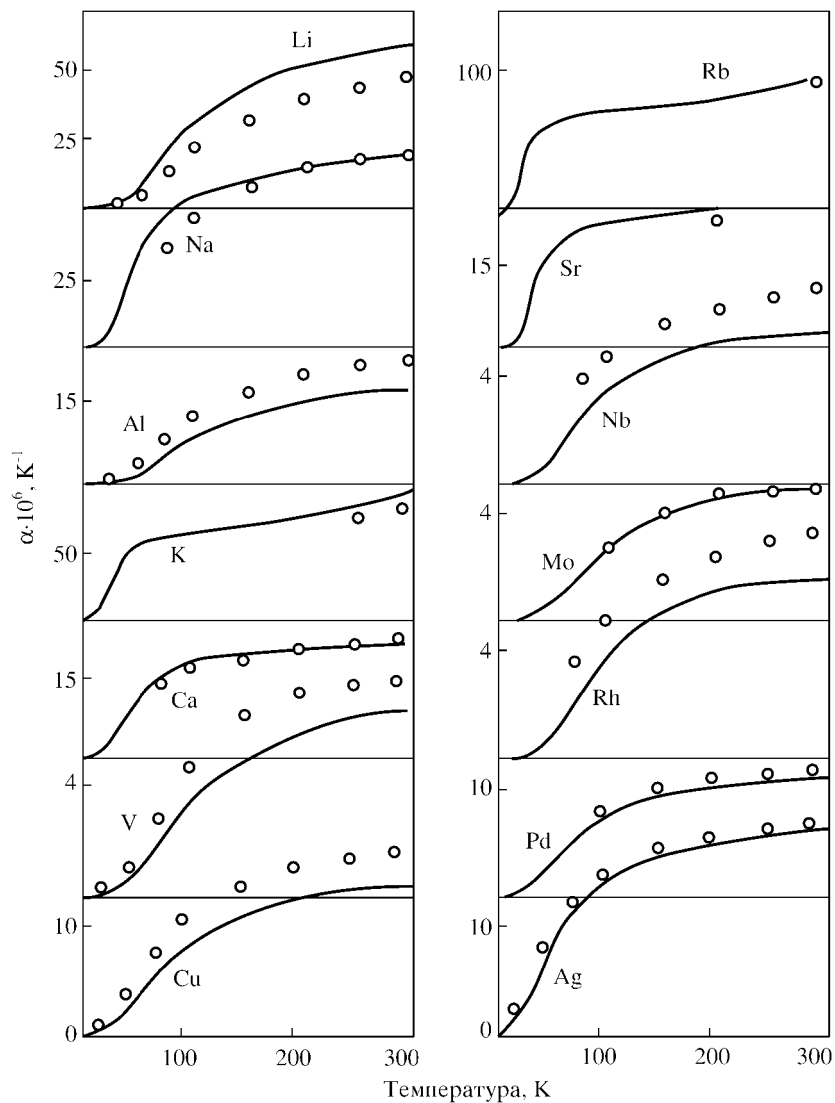


Рис. 3.10. Вычисленные коэффициенты теплового расширения для немагнитных кубических металлов вместе с экспериментальными точками [243]

Недавно выполнены первопринципные вычисления работы выхода для 37 металлов (включая $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -ряды) в методе ЛМТО—ASA [244], причем их результаты согласуются с экспериментальными данными в пределах 15%.

3.2. Кристаллическая структура

Кристаллические структуры элементов в периодической системе элементов Менделеева при $T = 0$ под нормальным давлением показаны на рис. 3.11.

Ряд элементов испытывает фазовые превращения с изменением кристаллической структуры (табл. 3.4). В частности, для d -металлов с плотноупакованными гцк- и гпу-структурами, устойчивыми в основном состоянии, часто происходят переходы при высоких температурах в менее плотную структуру оцк. Это явление можно объяснить более мягким фонным спектром оцк-решетки. В самом деле, с увеличением температуры свободная энергия для структуры оцк уменьшается быстрее вследствие большого вклада отрицательной энтропии, и она становится более выгодной, чем плотноупакованные структуры.

Большинство редкоземельных металлов имеют при низких температурах структуру гпу и трансформируются при увеличении T в оцк-фазу [16, 246]. Наблюдается тенденция к уменьшению температурного интервала существования оцк-фазы с увеличением атомного номера. Церий имеет двойную гпу-структуру при $T = 0$ и сложную фазовую диаграмму, пра-

0,0–0,8

Li гпу	Be гпу											
No гпу	Mg гпу	1	2	3,5	5	6	7	8,5	9,5	10	n_d	
K оцк	Ca гцк	Sc гпу	Ti гпу	V оцк	Cr оцк	Mn (оцк)	Fe оцк	Co гпу	Ni гцк	Cu гцк	Zn гпу	
Rb оцк	Sr гцк	Y гпу	Zr гпу	Nb оцк	Mo оцк	Tc гпу	Ru гпу	Rh гцк	Pd гцк	Ag гцк	Cd гпу	
Cs оцк	Ba оцк	Lu гпу	Hf гпу	Ta оцк	W оцк	Re гпу	Os гпу	Ir гцк	Pt гцк	Au гцк	Hg (гцк)	
Fr	Ra оцк											

Рис. 3.11. Кристаллические структуры металлов при низких температурах (n_d — числа d -электронов в d -рядах) [245]

зеодим — двойную гпу-структуру, у самария структура ромбоэдрическая, европий обладает оцк-решеткой уже при $T = 0$. Существуют также данные относительно существования гцк-фаз для Pr, Nd и Yb [246, 247].

Легкие актиниды с делокализованными $5f$ -электронами имеют структуры, подобные d -металлам, но диаграммы состояния более сложны. Например, плутоний демонстрирует самое большое многообразие кристаллических модификаций среди элементов периодической таблицы. Структуры тяжелых актинидов (начиная с америция) с локализованными $5f$ -электронами напоминают структуры лантанидов.

Рассмотрим некоторые подходы к проблеме определения кристаллических структур в металлах с точки зрения электронного строения. Простая эмпирическая корреляция установлена Юм-Розери [248], который обнаружил, что кристаллические структуры устойчивых фаз для широкого класса металлических сплавов определяются средним числом валентных электронов на атом n . Типичный пример дается системой Cu—Zn [6]. Начиная с $n = 1$ (чистая медь) до $n = 1,38$ сплав имеет гцк-решетку (α -фаза). При больших n появляется область сосуществования α - и β (оцк)-фаз, а начиная с $n = 1,48$ становится устойчивой чистая β -фаза. Фаза γ со сложной кубической структурой существует при $1,58 < n < 1,66$. Наконец, гпу ϵ -фаза становится устойчивой при $n = 1,75$.

Геометрическая интерпретация такой закономерности может быть получена из рассмотрения положения поверхности Ферми в обратном пространстве относительно границ зоны Бриллюэна [249]. Появление энергетической щели в электронном спектре около уровня Ферми, которое возникает вблизи этих границ, энергетически выгодно. Действительно, оно приводит к понижению полной электронной энергии системы, так как энергия занятых состояний становится более низкой. В одномерном случае этот эффект вызывает искажение решетки с формированием состояния изолятора (неустойчивость Пайерлса). При вычислении объема сферы, которая вписана в первую зону Бриллюэна, получаем электронные числа $n = 1,36$ для гцк-решетки, $1,48$ — для оцк-решетки и $1,69$ — для идеальной гпу-решетки в удовлетворительном согласии с упомянутыми экспериментальными данными.

Таким образом, правило Юм-Розери связывает стабильность кристаллической структуры с касанием поверхности Ферми и границы зоны Бриллюэна, где электронный спектр максимально искажен. К сожалению, обоснование данного правила для простых металлов в рамках зонной теории в приближении свободных электронов (теория псевдопотенциала) встречается с трудностями: особенность в полной энергии оказывается очень слабой в трехмерной ситуации (см. обсуждение в [55]). Однако можно ожидать, что влияние границы зоны Бриллюэна становится заметно сильнее, если около поверхности Ферми присутствуют пики плотности состояний.

Таблица 3.4

Полиморфные превращения в Ca, Sr, *d*-металлах, редких землях и актинидах [139, 238]. В скобках приведены температурные интервалы устойчивости кристаллических структур (К)

Ca	гцк (0–737), гпу (737–1123)
Sc	гпу (0–1223), оцк (1223–1811)
Ti	гпу (0–1158), оцк (1158–1938)
Mn	сложн. куб. A12 (0–1000), сложн. куб. A13 (1000–1365), гцк с тетр. искажен. (1000–1365), оцк (1405–1517)
Fe	оцк (α , 0–1183), гцк (γ , 1183–1163), оцк (δ , 1663–1912)
Co	гпу (0–700), гцк (700–1763)
Sr	гцк (0–506), гпу (506–813), оцк (813–1163)
Y	гпу (0–1763), оцк (1763–1773)
Zr	гпу (0–1135), оцк (1135–2128)
La	гпу (0–583), гцк (583–1137), оцк (1137–1193)
Hf	гпу (0–2050), оцк (2050–2222)
Ce	гцк (α , 0–116), дгпу (β , 116–263), гцк (γ , 263–1003), оцк (δ , 1003–1068)
Pr	дгпу (0–1071), оцк (1071–1208)
Nd	дгпу (0–1141), оцк (1141–1297)
Pm	дгпу (0–1163), оцк (1163–1315)
Sm	ромбоздр. типа Sm (0–1190), гцк (1190–1345)
Eu	оцк (0–1099)
Gd	гпу (0–1535), оцк (1535–1585)
Tb	гпу (0–1560), оцк (1560–1633)
Dy	гпу (0–1657), оцк (1657–1682)
Ho	гпу (0–1701), оцк (1701–1743)
Er	гпу (0–1795)
Tm	гпу (0–1818)
Yb	гпу (0–1065), оцк (1065–1097)
Lu	гпу (0–1929)
Th	гцк (0–1400), оцк (1400–1750)
Pa	вст (0–1170), оцк (1170–1575)
U	орторомб. (0–662), тетр. (662–672), оцк (772–1132)
Np	орторомб. (0–278), тетр. (278–577), оцк (577–637)

Окончание табл. 3.4

Pu	монокл. (α , 0–122), монокл. (β , 122–206), орторомб. (206–310), гцк (310–458), оцт (458–480), оцк (480–641)
Am	дгпу (0–1079), гцк (1079–1176)
Cm	дгпу, гцк (0–1340)
Bk	дгпу, гцк (0–986)
Cf	дгпу (α , 0–600), гцк (β , 600–725), гцк (γ , > 725)

Для переходных d -металлов правило Юм-Розери обычно не выполняется (вместе с тем, оно, вероятно, применимо для редкоземельных сплавов [16]). Другая концепция корреляции между кристаллической структурой и n выдвинута Энгелем и Брюером (см. [250, 251]). Согласно их теории, тип решетки определяется числом sp -электронов. Так, Na, Mg и Al, которые обладают одним, двумя и тремя sp -электронами соответственно, имеют оцк-, гпу- и гцк-решетки. Предпринималась попытка обобщить эту концепцию на d -металлы. В частности, конфигурация d^5s (такая же, как и для изолированных атомов) приписана металлам середины d -периодов (Cr, Mo, W) со структурой оцк. Формирование той же структуры в V и его аналогах объясняется высоким статистическим весом d^4s -конфигурации (в отличие от изолированных атомов). Структура гпу в металлах III и IV групп связана с доминирующей ролью конфигураций dsp и d^2sp соответственно. Различие между структурой оцк-железа (конфигурация d^7s) и гпу-металлов Ru и Os обусловлено сильной s - d -гибридизацией в первом.

В то же время применимость картины Энгеля и Брюера довольно ограничена, за что она подвергалась критике [251, 252]. Особенно неудовлетворительна эта теория для гцк-металлов. Например, она дает неправильные предсказания для щелочноземельных металлов Ca и Sr (s^2 -конфигурация) и благородных металлов Cu, Ag, Au, которые имеют один s -электрон. В общем, гипотеза о том, что d -электроны принимают участие в химической связи, но не влияют на симметрию решетки, кажется физически неприемлемой.

Разумеется, прямое вычисление полной энергии для реального зонного электронного спектра более оправданно для предсказания устойчивых структур, хотя это требует выделения малых энергетических разностей для различных структур (порядка 10^{-2} – 10^{-1} эВ) на фоне большой энергии связи (порядка 10 эВ). Как правило, такие различия меньше, чем реальная точность зонных расчетов. В частности, многоэлектронные эффекты должны давать заметные вклады и учитываться в количественной теории кристаллических структур. Проблема структурных переходов при конечных температурах еще более усложняется, поскольку подход функционала плотности становится, вообще говоря, неприменимым, а коллективные

возбуждения решеточной и электронной подсистем должны вносить вклад в энтропию. Однако стандартные зонные расчеты довольно успешно применяются в теории кристаллических структур.

Устойчивость оцк-фазы в середине d -периодов связана с двухпиковой структурой плотности состояний для этой решетки, причем максимальная

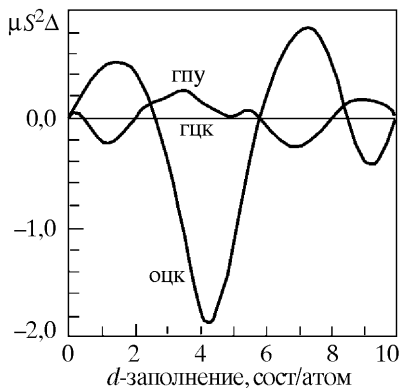


Рис. 3.12. Разности структурных энергий $\mu S^2 \Delta$ ($\Delta = E_{\text{оцк(гпу)}} - E_{\text{гцк}}$ (μ — массы для d -полосы, S — атомные радиусы Вигнера—Зейтца), полученные из канонических d -полос как функции канонических заполнений [245]

энергетическая выгода достигается при заполнении более низкого пика. Как следует из зонных вычислений [24, 78], этот пик заполнен для ванадия при $n_d \approx 4$ (что на единицу больше, чем в свободном атоме V). Для гцк- и гпу-решеток плотность состояний имеет более сложную многопиковую структуру, поэтому они должны быть устойчивы в начале или в конце d -периодов.

С точки зрения атомных уровней, в кубических решетках можно рассматривать состояния, которые имеют e_g - и t_{2g} -происхождение. e_g -состояния находятся ниже, чем t_{2g} , в гцк-решетке и выше — в оцк-решетке. Так как e_g -зона содержит четыре электрона, а t_{2g} -зона — шесть, структура гцк должна быть выгодной до $n_d = 4$, а структура оцк — при n_d между 4 и 6, что согласуется до некоторой степени с ситуацией в $3d$ -периоде (структура оцк между Ti и Fe).

Однако Sc и Ti ($n_d < 4$) имеют структуру гпу (а не гцк), стабильность которой не описывается в терминах t_{2g} - и e_g -состояний.

Петтифор [253] вычислил энергии трех основных структур (гцк, оцк и гпу) ряда $3d$ -металлов в рамках модельного псевдопотенциала с двумя параметрами d -резонанса. Стабильность кристаллических структур как функция числа d -электронов $n_d = n - 2$ описывается последовательностью

n_d	1—1,5	1,5—2	2—4,5	4,5—6,5	6,5—7,9
Структура	гцк	гпу	оцк	гпу	гцк

Эти результаты соответствуют экспериментальной ситуации в $3d$ -ряде.

Скriver [245] оценил энергетические разности различных решеток в $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -рядах и для редкоземельных элементов (рис. 3.12—3.16), а также для актинидов, используя подход теоремы локальных сил в методе ЛМТО. Результаты Петтифора были подтверждены, а общая последовательность гпу—оцк—гпу—гцк в других d -периодах воспроизведена.

Исследование стабильности кристаллических структур в ряду лантаноидов дало последовательность

гпу — типа Sm — двойная гпу — гцк — гцк'.

Тип решетки определяется числом $5d$ -электронов, которое изменяется от 2 (La) до 1,5 (Lu) (см. рис. 3.14).

Одноэлектронные зонные расчеты [245] качественно согласуются с экспериментальными данными и дают правильно кристаллическую структуру 35 металлов из 42 исследованных (в частности, теория терпит неудачу для Au, Mn, Fe и Co). В отношении количественного согласия (значения параметров диаграммы состояния, например температур и давлений переходов) проблемы значительно более трудны, так что

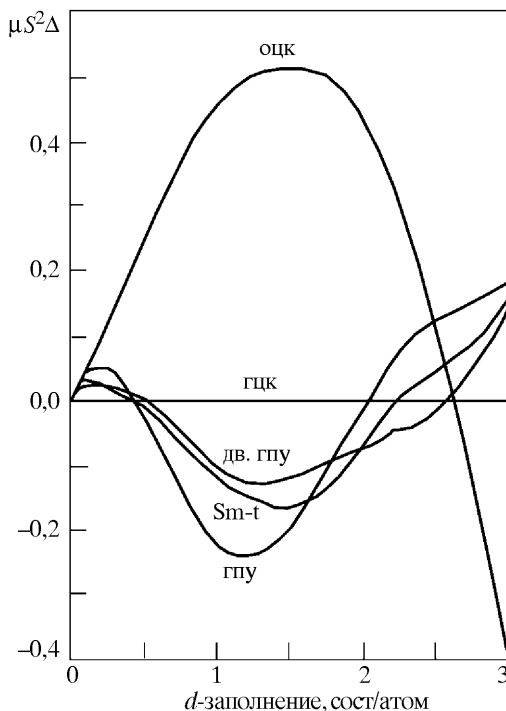


Рис. 3.13. Разности структурных энергий, полученные из канонических d -полос, как функции канонического d -заполнения в интервале n_d , соответствующем последовательности кристаллических структур в лантаноидах [245]

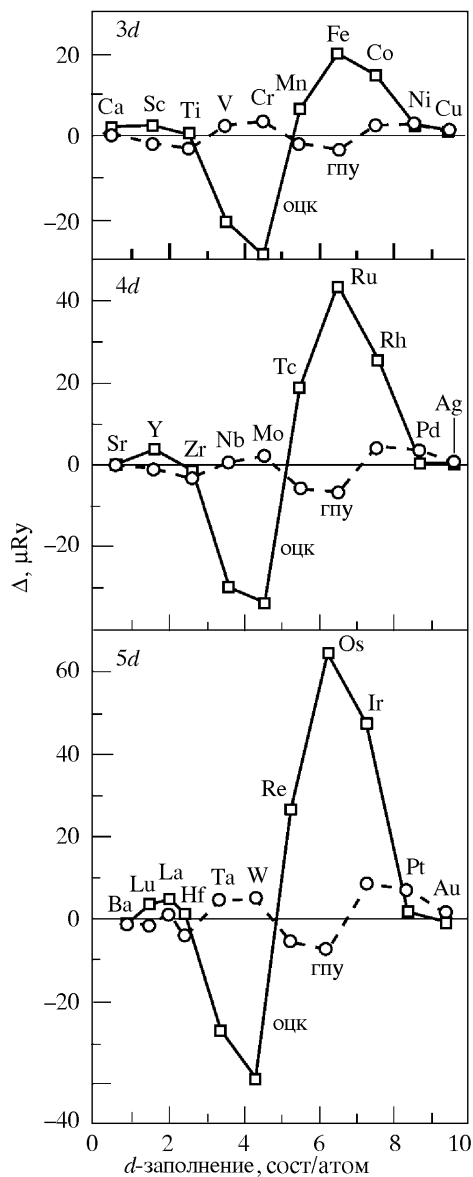


Рис. 3.15. Разности структурных энергий для 3d-, 4d- и 5d-рядов, вычисленные при экспериментально наблюдаемых равновесных объемах, как функция d -заполнения [245]

удовлетворительные результаты получены только для простых металлов. Расчетные энергетические разности для d -металлов [245] оказываются в 3–5 раз больше, чем разности энтальпии, полученные путем изучения бинарных диаграмм состояния (рис. 3.16).

Структура и энергия связи $5d$ -элементов рассчитаны в [254] в рамках линейного метода с орбиталями слэтеровского типа. Недавнее вычисление полных энергий для $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -металлов [255] выполнено скалярным

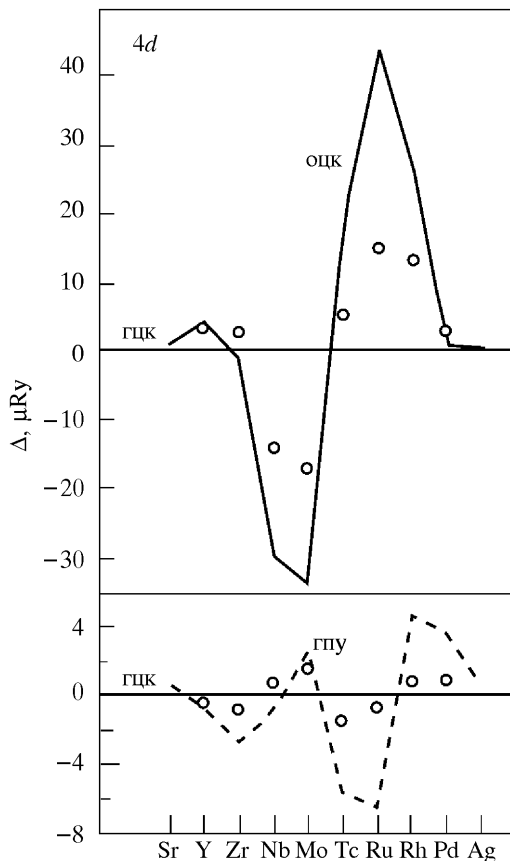


Рис. 3.16. Вычисленные разности структурных энергий оцк–гцк и гпу–гцк (сплошные и штриховые линии) для $4d$ -металлов [245] в сравнении с разностью энтальпий, полученных из фазовых диаграмм (кружочки)

(полурелятивистским) РППВ-методом (в отличие от вычисления Скривера [245], приближение замороженного потенциала не использовалось). Выводы согласуются с результатами по решеточным параметрам и объемным модулям [24] и стабильности кристаллических структур [245], так что релятивистские поправки оказываются не слишком важны. Экспериментальная структура Au также получена в этом расчете.

Вычисления стабильности кристаллических структур, равновесного объема и объемного модуля для легких актинидов Th, Pa и U в рамках метода полного потенциала [256] дают хорошее согласие с экспериментальными данными.

3.3. Теплоемкость

В предыдущих разделах этой главы мы рассматривали энергетические характеристики кристалла, которые дают общее описание электронных и ионных систем. Здесь обсуждается удельная теплоемкость, которая позволяет получить более детальную информацию относительно электронного и решеточного спектра.

3.3.1. Решеточная теплоемкость

Исследование удельной теплоемкости сыграло важную роль в развитии квантовой теории твердого тела. Кратко напомним основные результаты. Теплоемкость при постоянном объеме определяется через среднюю энергию

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial T} \right)_V. \quad (3.19)$$

В классической картине каждая степень свободы частицы вносит вклад $k_B T/2$ в тепловую энергию. Тогда энергия трехмерного кристалла, который содержит N ионов и n электронов, равна

$$\bar{\mathcal{E}} = 3Nk_B T + \frac{3}{2}nk_B T \quad (3.20)$$

(средняя энергия ионов, которые рассматриваются как осцилляторы, удваивается из-за потенциальной энергии). Таким образом, решеточная удельная теплоемкость одноатомного кристалла должна быть равна $3R$ ($R = k_B N_A = 8,3$ Дж/(моль · К) — газовая постоянная, N_A — число Авогадро). Этот результат соответствует закону Дюлонга и Пти, который установлен для большого числа твердых тел. Однако экспериментально он выполняется, как правило, в не слишком широкой области вблизи комнатной температуры. При понижении температуры C_V уменьшается и, в согласии с общей теоремой Нернста, стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Вместе с тем, C_V сильно увеличивается при высоких T .

Квантовая теория решеточного вклада в теплоемкость была развита Эйнштейном (1906 г.) и Дебаем (1910 г.). Эйнштейн рассматривал кристалл как систему независимых осцилляторов с постоянными частотами ω_E . Применение статистики Бозе дает

$$\bar{\epsilon} = 3N\hbar\omega_E \left[N_B(\omega_E) + \frac{1}{2} \right], \quad (3.21)$$

где

$$N_B(\omega) = \left(\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1 \right)^{-1}.$$

Тогда

$$C_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \exp \left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right) \left[\exp \left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-2}. \quad (3.22)$$

Таким образом, удельная теплоемкость равняется $3R$ при высоких температурах и экспоненциально мала при низких температурах. Экспериментальные данные демонстрируют более медленное уменьшение теплоемкости. Это происходит из-за того, что модель Эйнштейна хорошо подходит только для оптических ветвей решеточных колебаний (фононов), частоты которых слабо зависят от волнового вектора. Вычисление акустического вклада ветви с модельным дисперсионным законом

$$\omega_{\mathbf{q}} = sq \quad (q < q_D), \quad \omega_D = sq_D = \frac{k_B \theta_D}{\hbar} \quad (3.23)$$

выполнено Дебаем. Его результат имеет вид

$$C_V = 3R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^z z^4}{(e^z - 1)^2} dz. \quad (3.24)$$

При высоких температурах мы снова приходим к закону Дюлонга и Пти. При $T \ll \theta_D$ теплоемкость удовлетворяет дебаевскому закону T^3 :

$$C_V = 12 \frac{\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (3.25)$$

Более точное вычисление фононного вклада в теплоемкость в широкой температурной области требует использования более реалистического закона дисперсии фононов, который может быть очень сложным. Например из рис. 3.17 видно, что зависимость $\omega(\mathbf{q})$ для Mo оказывается немонотонной. Аномалии в кривых $\omega(\mathbf{q})$ связаны с сильным электрон-фононным взаимодействием в переходных металлах.

Данные по удельной теплоемкости простых и переходных металлов в широкой температурной области представлены в справочнике [239], где

обсуждаются закономерности в поведении $C(T)$ для различных столбцов периодической таблицы. Зависимости $C(T)$ в пределах одного столбца оказываются подобными и отличаются главным образом особенностями вследствие структурных и магнитных переходов. Например, зависимость $C(T)$ для ванадия (у которого нет таких фазовых переходов) имеет простую форму (см. рис. 3.18). Видно, что закон Дюлонга и Пти справедлив в не слишком широкой температурной области и нарушается как при низких, так и при высоких температурах. Более сложное поведение имеет место для Zr (см. рис. 3.19), где присутствует структурное α - β -превращение, и в тяжелых редкоземельных элементах (см. рис. 3.20), имеющих сложную магнитную диаграмму состояния.

Скачок удельной теплоемкости в точке плавления $\Delta C_m = C(T > T_m) - C(T < T_m)$ является, как правило, положительным для переходных металлов, которые имеют фазовые переходы (включая легкие редкоземельные элементы, Fe, Co, Ni) и отрицательным для металлов, у которых фазовые переходы не наблюдаются (например, для Nb и Ta, хотя малый положительный скачок ΔC_m отмечается для ванадия). Нужно сказать, что ситуация для простых металлов отличается: $\Delta C_m > 0$ для Zn, Cd, Al, Ga, In, Pb, несмотря на отсутствие структурных фазовых переходов.

В жидкой фазе удельная теплоемкость d -металлов может достигать значений $(4 \div 9)R$, что значительно больше, чем для простых металлов (см., напр., обсуждение в [258]).

Увеличение C по сравнению с $3R$, наблюдаемое при температуре выше комнатной в большинстве веществ, обычно приписывается ангармоническим эффектам, приводящим к линейным по T членам в высокотемпе-

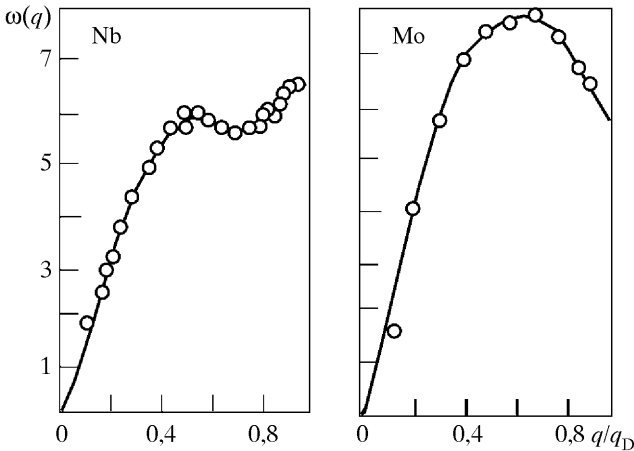


Рис. 3.17. Кривые фононной дисперсии для Nb и Mo [257]

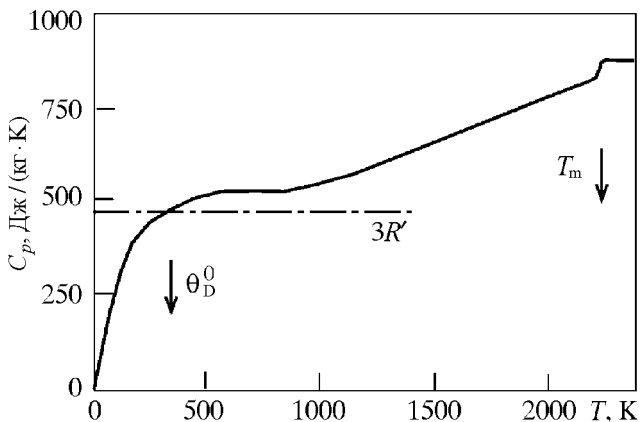


Рис. 3.18. Экспериментальная теплоемкость V. Штрих-пунктирная кривая соответствует закону Дюлонга и Пти ($R' = R/M$, M – атомная масса) [239]

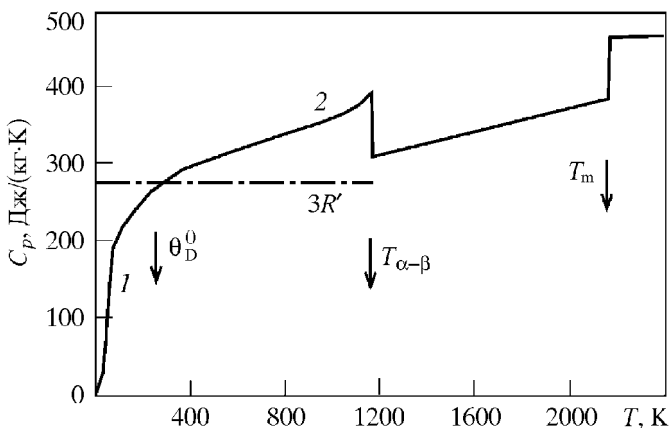


Рис. 3.19. Экспериментальная теплоемкость Zr [239]

ратурной решеточной теплоемкости. Мы проиллюстрируем это явление в простой одномерной модели с потенциалом (3.10) (более детальное обсуждение дается в [4]). Запишем статистическую сумму для иона в виде

$$Z(T) = \int \exp \left(\left[-\frac{p^2}{2M} + V(u) \right] \frac{1}{k_B T} \right) dp du. \quad (3.26)$$

Интегрируя по импульсу p и разлагая по параметрам ангармонизма до b^2 и c , получаем

$$Z(T) = (2\pi k_B T M)^{1/2} \int \exp\left(-\frac{au^2}{2k_B T}\right) \left[1 + \frac{bu^3}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{bu^3}{k_B T}\right)^2 + \frac{cu^4}{k_B T}\right] du. \quad (3.27)$$

Интегрирование по u дает

$$Z(T) = 2\pi \left(\frac{M}{a}\right)^{1/2} k_B T \left[1 - \left(\frac{3c}{a^2} - \frac{15b^2}{a^3}\right) k_B T\right]. \quad (3.28)$$

Тогда удельная теплоемкость определяется выражением

$$C(T) = -3N_A \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial \ln Z(T)}{\partial T}\right) = 3R \left[1 + \frac{6}{a} \left(\frac{5b^2}{2a^2} - \frac{c}{a}\right) k_B T\right]. \quad (3.29)$$

Так как $a/b \sim b/c \sim d$ и среднее смещение дается выражением (3.11), линейные по T поправки, обусловленные ангармоническими членами третьего и четвертого порядка, имеют одинаковые по порядку величины и могут быть оценены как $(\bar{u}/d)3R$. Поэтому ангармонизм вряд ли способен объяснить увеличение удельной теплоемкости при высоких температурах в d -металлах, которое может быть порядка 100%, так что эта проблема нуждается в дальнейших исследованиях.

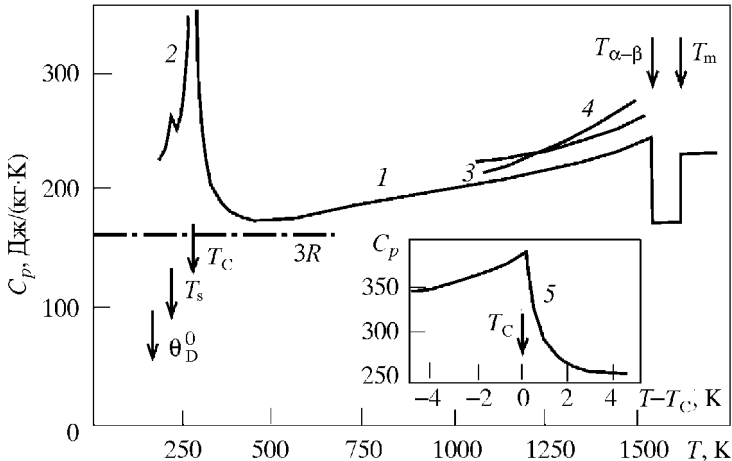


Рис. 3.20. Экспериментальная теплоемкость Gd. На вставке показано поведение около точки Кюри. Зависимость около точки плавления T_m типична для всех тяжелых редкоземельных металлов [239]

3.3.2. Электронная теплоемкость

Помимо нарушения закона Дюлонга и Пти при низких температурах, вторая трудность классической теории теплоемкости касается электронного вклада в эту величину. Согласно (3.20), такой вклад должен быть равен $3R/2$ для металла с одним электроном на атом. Однако подобные большие вклады не обнаружены в эксперименте (в теплоемкости наблюдается только малый линейный электронный член).

Данное противоречие было разрешено только в двадцатых годах XX столетия после формулировки статистики Ферми—Дирака для электронов. Соответствующая функция распределения имеет вид

$$f(E) = \left(\exp \frac{E - \zeta}{k_B T} + 1 \right)^{-1}, \quad (3.30)$$

где $\zeta = \zeta(T)$ — химический потенциал, $\zeta(0)$ равно максимальной энергии занятых состояний — энергии Ферми E_F . Последняя величина определяется, согласно принципу Паули, числом электронов:

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(E) N(E) dE \quad (3.31)$$

(в данном разделе плотность состояний $N(E)$ определена для обеих проекций спина). В металлах E_F/k_B велико и составляет около 10^4 – 10^5 К, что качественно объясняет малое значение электронной теплоемкости. Действительно, только электроны в узком слое с шириной примерно $\pi k_B T$ около уровня Ферми могут изменять свою энергию и принимать участие в тепловых возбуждениях, а большинство электронов заморожено. Число «тепловых» электронов оценивается как

$$\frac{n^*}{n} \sim k_B T N(E_F) \sim \frac{k_B T}{E_F}, \quad (3.32)$$

так что

$$\delta \bar{E}_e(T) \sim \frac{3}{2} n^* k_B T \sim k_B^2 T^2 N(E_F), \quad (3.33)$$

и

$$C_e \sim k_B^2 N(E_F) T.$$

Более точное вычисление (см. ниже (3.40)) дает

$$C_e = \gamma T, \quad \gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F). \quad (3.34)$$

Следовательно, электронная удельная теплоемкость должна быть линейной в широком температурном интервале $0 < T < E/k_B$ (фактически до температур, которые превышают температуру плавления). Электронный

вклад может быть обнаружен при низких T , где вклад решетки быстро уменьшается. С этой целью можно записать

$$C_V/T = \gamma + \alpha T^2 \quad (3.35)$$

и экстраполировать экспериментальную зависимость C_V/T от T^2 к нулевой температуре.

Согласно (3.34), значение γ определяется наиболее важной характеристикой электронной системы в металле — плотностью состояний на уровне Ферми. Поскольку переходные металлы характеризуются большими значениями $N(E_F)$, соответствующие им величины γ (табл. 3.5) значительно больше, чем для простых металлов. Особенно большие значения наблюдаются в d -соединениях с пиками $N(E)$ на уровне Ферми. Сюда относятся сверхпроводники со структурой A15 (например, $\gamma = 33$ мДж/(моль · К²) для V₃Ga, см. также рис. 6.1).

Таблица 3.5

Теоретические (полученные из зонных расчетов) и экспериментальные значения коэффициента линейной теплоемкости в d -металлах [78]

$3d$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$4d$	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
$5d$	La	Nb	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
γ_{theor} мДж/(моль · К ²)	5,25	1,40	4,31	1,67	6,49	2,63	2,08	4,13	0,70
	5,46	1,37	3,44	1,40	—	2,00	3,24	5,58	0,62
	—	1,15	2,96	0,99	1,91	1,65	2,20	5,18	0,69
γ_{exp} мДж/(моль · К ²)	10,7	3,35	9,26	1,40	9,20	4,98	4,73	7,02	0,69
	10,2	2,80	7,79	2,0	—	3,3	4,9	9,42	0,65
	10,1	2,16	5,90	1,3	2,3	2,4	3,1	6,8	0,73

Экспериментальные значения γ можно сравнить с результатами расчетов зонной структуры по формуле

$$\gamma \text{ (мДж/(моль} \cdot \text{К}^2\text{))} = 0,1734 \cdot N(E_F) \text{ (сост/Ry)}.$$

Из табл. 3.5 видно, что имеет место явная корреляция между обеими величинами. Так же как $N(E_F)$, γ_{exp} как функция числа d -электронов демонстрирует «зубчатое» поведение — большие значения для конфигураций d^n с нечетным n и малые значения для четных n (отношение $\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{theor}}$ не показывает такого поведения). В середине d -ряда $\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{theor}}$ несколько меньше, чем в начале или в конце.

Теоретические значения γ оказываются, как правило, меньше, чем экспериментальные. Эта разница является большой для переходных элементов. Так, для Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb, Hf, Ta имеем $\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{theor}} \sim 2$, а для соседних простых металлов Ca, Ba, Cu, Ag, Au отношение близко

к единице. Таким образом, отклонение может быть частично приписано эффектам корреляции, которые являются более важными в переходных металлах. В этой связи упомянем расчет зонной структуры из первых принципов без использования метода функционала плотности [259], где получено существенное изменение значения $N(E_F)$ и улучшение согласия с экспериментальными данными для величины γ .

Кроме того, нужно иметь в виду погрешность в расчетах зонной структуры. Так как плотность состояний в ПМ имеет резкую энергетическую зависимость, малые ошибки в положении уровня Ферми могут сильно повлиять на значение $N(E_F)$. Соотношение $\gamma_{\text{exp}} < \gamma_{\text{theor}}$ для хрома, вероятно, связано с влиянием антиферромагнитного упорядочения, которое не учитывается в расчетах зонной структуры, но может значительно нарушить электронную структуру вблизи уровня Ферми (формирование антиферромагнитной щели).

Увеличение γ_{exp} по сравнению с γ_{theor} можно объяснять эффектами взаимодействия электронов проводимости с различными элементарными возбуждениями в кристалле. Обычно учитывают электрон-фононное взаимодействие, которое приводит к появлению фактора усиления $(1 + \lambda)$

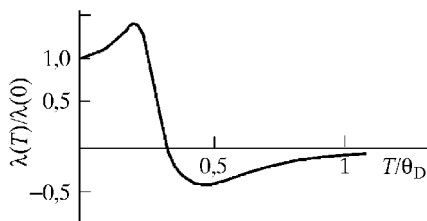


Рис. 3.21. Температурная зависимость электрон-фононного усиления $(C_e(T) = \gamma_0[1 + \lambda(T)]T)$ в модели Дебая [262]

в электронной эффективной массе и, следовательно, в γ . Теоретическое вычисление λ — очень трудная задача, которая требует детальной информации относительно характеристик электронных и фононных подсистем. В переходных металлах электрон-фононное взаимодействие велико из-за сильной зависимости полной энергии от параметра решетки. Большое значение λ ведет также к сверхпроводимости с до-

вольно высокой T_c [257]. Следует отметить, что величина λ при этом будет иметь заметную температурную зависимость. Вычисление $\lambda(T)$ выполнено как в модели Эйнштейна, так и в модели Дебая в работах [260, 261]. Результаты [261] показаны на рис. 3.21. Можно видеть, что $\lambda(T)$ быстро уменьшается при $T > 0,2\theta_D$.

Другой важный механизм усиления теплоемкости — взаимодействие со спиновыми флуктуациями, особенно важный для слабых магнетиков и почти магнитных переходных металлов и их соединений (например $\gamma = 56$ мДж/(моль·К²) для почти антиферромагнитной системы TiBe₂ [507]), обсуждается в разд. 4.4 и приложении G.

Интересный пример представляет собой металлический празеодим, где взаимодействие с возбуждениями в кристаллическом электрическом поле, как предполагается, обеспечивает усиление $m^*/m \approx 4$ [263]. Подоб-

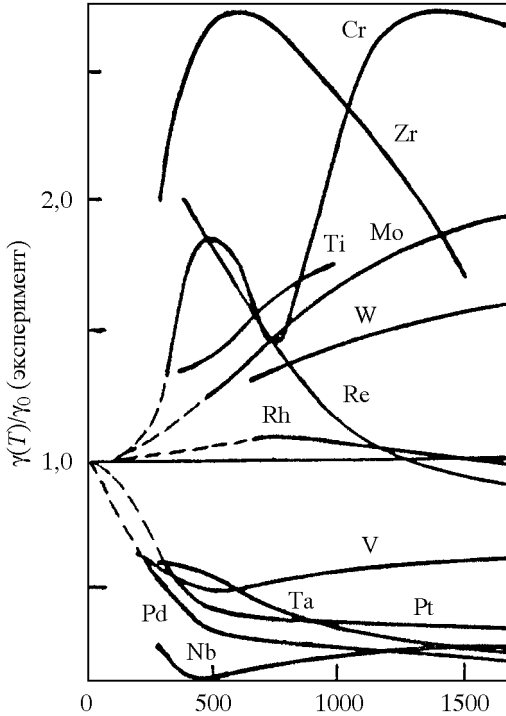


Рис. 3.22. Экспериментальная температурная зависимость $\gamma(T)/\gamma_0$ [262]

ные эффекты спиновых и зарядовых флуктуаций в аномальных редких землях и системах с актинидами рассматриваются в разд. 6.3.

Температурная зависимость электронной теплоемкости в переходных металлах оказывается достаточно сильной. Соответствующие экспериментальные данные показаны на рис. 3.22. Отметим, что выделение электронного вклада на фоне решеточного выполнено в [262] в рамках дебаевского приближения. Последнее не вполне удовлетворительно при высоких T , где C_e составляет приблизительно 10% от полной удельной теплоемкости.

Наиболее простая причина зависимости $\gamma(T)$ — размытие функции Ферми с температурой. Чтобы исследовать этот эффект, рассмотрим выражения для числа частиц (3.31) и средней энергии

$$\bar{\epsilon}_e = \int_{-\infty}^{\infty} E f(E) N(E) dE. \quad (3.36)$$

Далее используем разложение интегралов Зоммерфельда

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(E)F(E) dE = \int_{-\infty}^{\zeta} F(E) dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 F'(\zeta) + \frac{7\pi^4}{360}(k_B T)^4 F''(\zeta) + \dots, \quad (3.37)$$

которое получается с использованием интегрирования по частям. Тогда

$$\zeta(T) = E_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{N'(E_F)}{N(E_F)} + \dots, \quad (3.38)$$

$$\bar{E}_e = \int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE + \gamma(T)T, \quad (3.39)$$

где

$$\gamma(T) = \frac{\pi^2}{3} k_B N(E_F) \left\{ 1 + \frac{1}{2} (\pi k_B T)^2 \left[\frac{7}{5} \frac{N''(E_F)}{N(E_F)} - \left(\frac{N'(E_F)}{N(E_F)} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3.40)$$

Температурные поправки, хотя и являются формально малыми, особенно важны в случае сильной зависимости $N(E)$, типичной для переходных металлов. Первый член в квадратных скобках означает, что удельная теплоемкость при конечных температурах определяется плотностью состояний, усредненной по энергетическому интервалу порядка $\pi k_B T$ вблизи E_F . В частности, при $N'(E_F) = 0$, $N''(E_F) > 0$ (минимум функции $N(E)$) величина γ возрастает с T , а при $N''(E) < 0$ — убывает с T . Этот результат качественно согласуется с результатами вычислений зонной структуры и экспериментальными данными относительно знака T -зависимости (см. рис. 3.22): для нечетных d^n -конфигураций (V, Ta, Nb, Pt, Pd) большие значения γ соответствуют максимуму $N(E)$ и убывают с T , а для четных конфигураций (Zr, Ti, Cr, Mo, W) малые значения γ соответствуют минимуму $N(E)$ и возрастают с T . Второй член в квадратных скобках (3.40) появляется из-за температурной зависимости химического потенциала (3.38).

Шмицу [262] выполнил численные расчеты, чтобы сравнить экспериментальные зависимости $\gamma(T)$ со следующими из первопринципных (рис. 3.23) и эмпирических (рис. 3.24) плотностей состояний. Хотя имеет место качественное согласие, теоретические зависимости оказываются более слабыми и сдвинутыми к высоким температурам.

При условии, что функция $N(E)$ обладает сингулярным поведением вблизи E_F (узкие пики), разложение (3.37) несправедливо и необходимо более сложное аналитическое вычисление. Расчет зависимости $\gamma(T)$ в присутствии пиков плотности состояний выполнен в [264]. Использовалась простая модель $N(E)$ с треугольными пиками при $E = E_i$:

$$\delta N(E) = \sum_i \delta N_i(E), \quad \delta N_i(E) = \begin{cases} A_i(E - E_i), & E < E_i, \\ B_i(E_i - E), & E > E_i. \end{cases} \quad (3.41)$$

Относительное изменение с температурой равно

$$\gamma(T) = \frac{1}{T^2} \left(I_2 - \frac{I_1^2}{I_0} \right), \quad (3.42)$$

где

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F)^n N(E) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE. \quad (3.43)$$

В отличие от выражения (3.40), оно может быть большим. Используя положения пиков E_i и скачков $N'(E)$ в этих точках как параметры, плотность состояний можно восстановить по экспериментальной зависимости γ и сравнить ее с расчетной. Такой анализ выполнен в [264] для сверхпроводников Nb_3Sn и V_3Si со структурой A15.

Помимо одноэлектронного механизма, зависимость $\gamma(T)$ определяется обсужденными выше температурными зависимостями электрон-

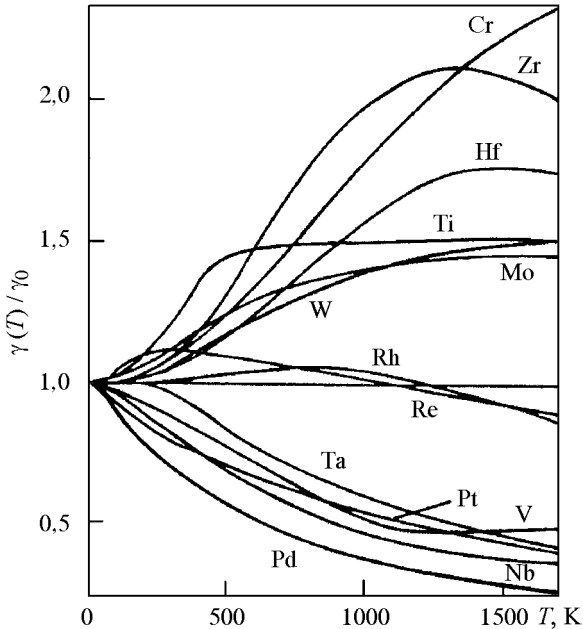


Рис. 3.23. Температурная зависимость $\gamma(T)/\gamma_0$, вычисленная из эмпирической плотности состояний, которая получена в модели жесткой полосы из экспериментальной γ_0 для сплавов [262]

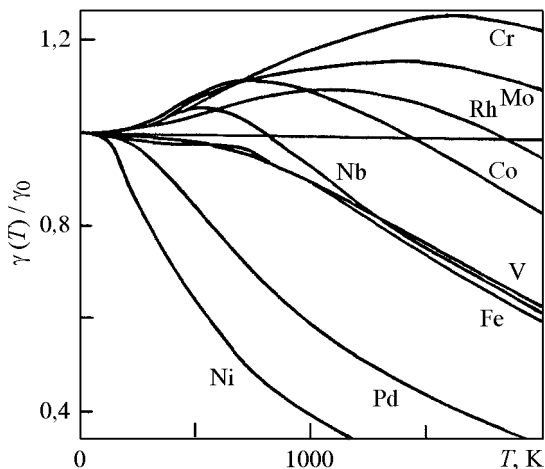


Рис. 3.24. Температурная зависимость $\gamma(T)/\gamma_0$, полученная из вычисленной плотности состояний [262]

фононного усиления и корреляционных механизмов, которые, как ожидается, будут довольно сильны для d -зон. Относительная роль данных эффектов для переходных металлов пока в деталях не исследована.

3.3.3. Теплоемкость магнитных металлов

В магнитоупорядоченных кристаллах появляются вклады в энтропию и теплоемкость, которые обусловлены разрушением магнитного порядка с увеличением температуры. Экспериментальное разделение магнитной энтропии может быть выполнено с использованием магнитокалорического эффекта (изменение температуры при адиабатическом намагничивании внешним магнитным полем) [265].

В модели локализованных спинов с величиной S полное изменение магнитной энтропии имеет вид

$$S_{\text{mag}}(T \rightarrow \infty) = \int_0^{\infty} \frac{C_{\text{mag}}(T)}{T} dT = R \ln(2S + 1). \quad (3.44)$$

Магнитная теплоемкость C_{mag} особенно важна в точках магнитных фазовых переходов $T_M = T_C(T_N)$, где она имеет особенность. В простейшем приближении среднего поля C_{mag} экспоненциально мала при низких температурах, испытывает скачок при пересечении T_M и исчезает в парамагнитной области, так что выражение (3.44) справедливо для произвольной $T > T_M$. Фактически наличие ближнего порядка, которым пренебрегают

в теориях среднего поля, приводит к конечности C_{mag} выше T_M из-за взаимодействия со спиновыми флуктуациями. Кроме того, флуктуации приводят к слабой степенной расходимости C_{mag} при T_M . Экспериментальные температурные зависимости удельной теплоемкости в ферромагнитных переходных металлах показаны на рис. 3.25, 3.26.

При низких температурах (значительно ниже T_M) существуют вклады от спиновых волн (магнонов) (приложение Е). Соответствующая средняя энергия запишется как

$$\bar{\mathcal{E}}_{\text{sw}}(T) = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}}, \quad (3.45)$$

где $\omega_{\mathbf{q}}$ — закон дисперсии магнонов. Так как в ферромагнетиках $\omega_{\mathbf{q}} \sim q^2$ при $q \rightarrow 0$, имеем

$$\bar{\mathcal{E}}_{\text{sw}}(T) \sim \frac{T^{5/2}}{T_C^{3/2}}, \quad C_{\text{sw}} \sim \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}. \quad (3.46)$$

В то же время для антиферромагнетиков дисперсионный закон линейен и мы получаем

$$\bar{\mathcal{E}}_{\text{sw}}(T) \sim \frac{T^4}{T_N^3}, \quad C_{\text{sw}} \sim \left(\frac{T}{T_N}\right)^3. \quad (3.47)$$

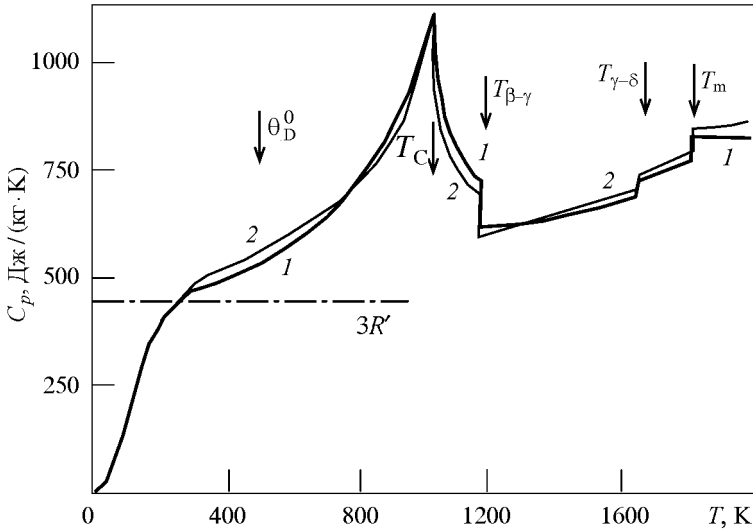


Рис. 3.25. Экспериментальная теплоемкость железа [239]

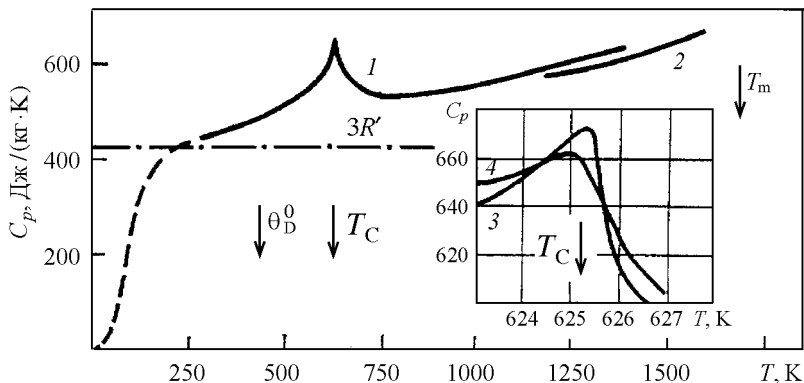


Рис. 3.26. Экспериментальная теплоемкость никеля согласно данным различных авторов [239]

Вклады от спиновых волн присутствуют как в магнитных изоляторах, так и в металлах. В последних линейная электронная теплоемкость доминирует при низких температурах, а спин-волновые поправки менее важны. Однако на электронный вклад заметно влияет магнитный порядок. Поскольку усиление линейного γT -члена происходит из-за взаимодействия со спиновыми флуктуациями (см. разд. 4.4), строгое разделение магнитного и электронного вкладов, вообще говоря, невозможно. Некоторые специфические члены в удельной теплоемкости ферромагнитных металлов, которые появляются из-за некогерентных (неквазичастичных) вкладов, обсуждаются в приложении G.

Электронная плотность состояний в упорядоченной фазе ферромагнитных металлов (ниже точки Кюри T_C) значительно отличается от плотности в парамагнитной фазе из-за спинового расщепления. Как правило, полная $N(E_F) = N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)$ меньше в ферромагнитном состоянии, так что упорядочение приводит к сдвигу пика, который ответственен за стонеровскую неустойчивость, с уровня Ферми. В то же время в никеле значение $\gamma(T < T_C) = 7,0$ мДж/(моль \cdot К²) [266] больше, чем $\gamma(T > T_C) = 5,8$ мДж/(моль \cdot К²) [267]. Это позволяет сделать вывод о важной роли эффектов корреляции.

Рассмотрим простейшую теорию магнитной теплоемкости. В приближении среднего поля магнитная (обменная) энергия записывается через намагниченность:

$$\mathcal{E}_{\text{mag}} = -IM^2, \quad (3.48)$$

где I — обменный параметр. Тогда магнитная теплоемкость имеет вид

$$C_{\text{mag}} = -2IM \frac{dM}{dT}. \quad (3.49)$$

В металлах, помимо обменной энергии, нужно принять во внимание кинетическую энергию электронов проводимости, которая зависит от намагниченности через обменное расщепление. Полная энергия в модели Стонера (см. разд. 4.3) может быть преобразована следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + I n_{\uparrow} n_{\downarrow} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} - I n_{\uparrow} n_{\downarrow} = \\ &= \sum_{\sigma} \int E f(E) N_{\sigma}(E) dE - I \left(\frac{n^2}{4} - M^2 \right), \end{aligned} \quad (3.50)$$

где

$$n_{\sigma} = \frac{n}{2} + \sigma M, \quad E_{\mathbf{k}\sigma} = E_{\mathbf{k}} - \sigma IM, \quad N_{\sigma}(E) = \frac{1}{2} N(E + \sigma IM). \quad (3.51)$$

Дифференцируем по T , легко получить

$$C(T) = C_{\uparrow}(T) + C_{\downarrow}(T) + \frac{\pi^2}{6} \left[\frac{N'_{\uparrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F)} - \frac{N'_{\downarrow}(E_F)}{N_{\downarrow}(E_F)} \right] T^2 I \frac{dM}{dT}, \quad (3.52)$$

где $C_{\sigma}(T)$ — обычная электронная теплоемкость, соответствующая плотности состояний $N_{\sigma}(E)$. Можно видеть, что член типа (3.49) сокращается с соответствующим вкладом от кинетической энергии, а магнитная теплоемкость определяется вторым членом в (3.52). Вклад в C_{mag} вносят только электроны в энергетическом слое порядка T вблизи уровня Ферми, так что она содержит малый множитель порядка $(k_B T / E_F)^2$ и сильно зависит от формы ПС. Скачок удельной теплоемкости в точке Кюри равняется [26]

$$\Delta C = \frac{2}{3} (\pi T_C)^2 \left[N'(E_F) \frac{\partial \zeta}{\partial M} + I^2 M N''(E_F) \right]_{T=T_C} \quad (3.53)$$

Ситуация может несколько измениться в присутствии пиков плотности состояний. Рассмотрение удельной теплоемкости Ni с учетом реалистической структуры ПС выполнено в [268]. Так же как в гейзенберговских магнетиках, спиновые флуктуации приводят к значительной модификации поведения $C_{\text{mag}}(T)$ при высоких температурах [26, 268].

ГЛАВА 4

Магнитные свойства

Сильный магнетизм — одна из наиболее важных особенностей переходных d - и f -элементов. Металлы группы железа (Fe, Co и Ni) являются ферромагнетиками с большой самопроизвольной намагниченностью, хром и марганец — антиферромагнетиками, т. е. магнетиками с упорядоченными магнитными моментами, но с нулевой результирующей намагниченностью. Ферро- и антиферромагнетизм характерен для большинства редкоземельных металлов. Многие сплавы и соединения переходных металлов также проявляют сильные магнитные свойства и имеют широкое промышленное применение.

Основные магнитные характеристики сильно магнитных материалов следующие:

- магнитный момент в основном состоянии;
- поведение спонтанной намагниченности в зависимости от температуры и магнитного поля; значения температуры упорядочения T_C (T_N) и констант магнитной анизотропии; поле насыщения H_a ;
- вид температурной зависимости магнитной восприимчивости (паулиевский или юри-вейссовский) и анизотропии; присутствие локальных моментов выше T_C ; значения эффективного момента (константа Кюри) и парамагнитная точка Кюри.

Все эти характеристики описываются некоторыми микроскопически параметрами (значение атомного магнитного момента в локализованной модели магнетизма или обменное расщепление в коллективизированной модели; обменные параметры, спин-орбитальная константа взаимодействия). Главная цель теории — сравнение указанных параметров с наблюдаемыми физическими свойствами. В настоящее время существуют альтернативные и в некоторых отношениях противоречивые объяснения магнитных свойств переходных металлов, и проблема объяснения их сильного магнетизма далека от заключительного решения.

4.1. Обменные взаимодействия и модель Гейзенберга для локализованных спинов

История теоретического исследования ферромагнетизма довольно драматична. Первые попытки объяснить это явление вызвали развитие теории обменных взаимодействий в рамках модели Дирака—Гейзенберга для ло-

кализованных спинов. Мы начнем с обсуждения именно этой модели, хотя дальнейшие теоретические исследования продемонстрировали ее неприменимость к металлическим магнетикам.

Обычному релятивистскому магнитному взаимодействию между локализованными моментами, расположенными в различных узлах решетки, соответствует энергия

$$\mu_B^2/a^3 \sim 10^{-17} \text{ эрг/см}^3 \sim 10^{-1} \text{ К},$$

откуда следует, что магнитное упорядочение будет разрушено тепловым движением при очень низких температурах. Однако переходные металлы группы железа и большое число их сплавов обладают высокими значениями температуры упорядочения (точки Кюри T_C) порядка 10^2 – 10^3 К. Такое сильное взаимодействие между магнитными моментами не объясняется с позиций классической электродинамики и требует квантово-механического подхода.

В отсутствие спин-орбитального взаимодействия волновая функция двухэлектронной системы имеет форму произведения спиновой и координатной функций:

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2) = \Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \chi(s_1 s_2), \quad (4.1)$$

и, согласно принципу Паули, должна быть антисимметричной относительно перестановки электронов. Для симметричной (антисимметричной) спиновой функции, которая отвечает полному спину $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$, равному единице (нулю), пробная координатная волновая функция может быть записана в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \mp \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)] \quad (4.2)$$

соответственно. При вычислении поправки первого порядка теории возмущений к полной энергии от электростатического взаимодействия получаем

$$\mathcal{E} = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = Q \mp J, \quad (4.3)$$

где мы ввели кулоновский интеграл

$$Q = \int \rho_1(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad \rho(\mathbf{r}) = -e\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

и обменный интеграл, который отличается от (4.4) перестановкой (обменом) электронов:

$$J = \int \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (4.5)$$

В отличие от релятивистского магнитного взаимодействия, обменное взаимодействие имеет электростатическую природу и значительно больше.

В то же время, обменное взаимодействие между электронами на различных узлах решетки сильно уменьшается из-за квадрата перекрытия соответствующих волновых функций. Оценка дает

$$J \sim (10^{-2} \div 10^{-3})Q \sim 10^{-3} \text{ эВ} \sim 10 \text{ К.}$$

Выражение (4.3) может быть записано в форме спинового гамильтониана:

$$\mathcal{H} = Q - J \left(\frac{1}{2} + 2\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2 \right) = \begin{cases} Q - J, & S_{\text{полн}} = 1, \\ Q + J, & S_{\text{полн}} = 0, \end{cases} \quad (4.6)$$

где

$$2\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2 = S_{\text{полн}}^2 - 2s^2 = S_{\text{полн}}(S_{\text{полн}} + 1) - \frac{3}{2}. \quad (4.7)$$

Помимо «потенциального» обменного взаимодействия (4.5), существует другой обменный механизм, который возникает благодаря кинетической энергии электронов. В самом простом случае s -полосы получаем (см. приложение D)

$$\mathcal{H}' = -\frac{2t^2}{U} \left(2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 - \frac{1}{2} \right), \quad (4.8)$$

где t — интеграл переноса, U — внутриатомное кулоновское отталкивание. Этот механизм приводит к антиферромагнитному взаимодействию, так как выигрыш в кинетической энергии достигается при антипараллельной ориентации спинов электронов. Численные расчеты (см., напр., [265]) показывают, что при реалистических межатомных расстояниях данный вклад, как правило, преобладает над ферромагнитным потенциальным обменом. Таким образом, модель локализованных спинов не объясняет ферромагнетизм металлов группы железа. Вывод модели Гейзенберга для орбитально вырожденных атомных оболочек и при произвольных значениях спина представлен в приложении D. Оказывается, что в этом случае обменный гамильтониан содержит взаимодействие не только спиновых, но и орбитальных моментов. Механизмы обмена в редкоземельных элементах вследствие косвенного взаимодействия через электроны проводимости обсуждены в приложении K. В большинстве случаев реальные механизмы обмена сложны, так что мы должны использовать гамильтониан Гейзенберга как эффективный.

Рассмотрим систему взаимодействующих магнитных моментов, которая описывается гамильтонианом Гейзенберга в магнитном поле H :

$$\mathcal{H} = -g\mu_B H \sum_i S_i^z - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (4.9)$$

с $J_{ij} > 0$ для ближайших соседей. Прямое вычисление намагниченности $M = g\mu_B \langle S^z \rangle$ (далее считаем, что $g\mu_B = 1$) в модели (4.9) невозможно из-за нелинейности обменного взаимодействия по операторам спина. Чтобы

упростить задачу, можно линеаризовать гамильтониан, вводя эффективное среднее поле H^* , которое выражается через намагниченность

$$\mathcal{H} = -\tilde{H}S^z = -(H + H^*)S^z, \quad S^z = \sum_i S_i^z, \quad (4.10)$$

где

$$H^* = \lambda \langle S^z \rangle, \quad \lambda = 2 \sum_i J_{ij} = 2J_0, \quad J_0 = J_{q=0} \quad (4.11)$$

(в приближении ближайших соседей $J_0 = zJ$, где z — число соседних спинов). В случае спина $S = 1/2$ имеем

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2}(n_\uparrow - n_\downarrow), \quad n_\uparrow + n_\downarrow = 1. \quad (4.12)$$

Используя распределения Гиббса

$$n_\sigma = \exp \frac{\sigma \tilde{H}}{T} \left[\exp \frac{\tilde{H}}{T} + \exp \left(-\frac{\tilde{H}}{T} \right) \right]^{-1}, \quad (4.13)$$

находим самосогласованное уравнение для намагниченности в приближении среднего поля

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{H + \lambda \langle S^z \rangle}{2T}. \quad (4.14)$$

Результат (4.14) легко обобщается для случая произвольного S

$$\langle S^z \rangle = S B_S \left(\frac{S \tilde{H}}{T} \right), \quad (4.15)$$

где функция Бриллюэна

$$B_S(x) = \frac{d}{dx} \ln \sum_{m=-S}^S e^{-mx/S} = \left(1 + \frac{1}{2S} \right) \operatorname{cth} \left(1 + \frac{1}{2S} \right) x - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \frac{x}{2S}. \quad (4.16)$$

В частности

$$B_{1/2}(x) = \operatorname{th} x, \quad B_\infty(x) = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x}. \quad (4.17)$$

Уравнение (4.15) имеет нетривиальные решения в нулевом магнитном поле при условии, что $T < T_C$, где температура Кюри определяется как

$$T_C = S(S+1)\lambda = \frac{2}{3}S(S+1)J_0. \quad (4.18)$$

Используя разложение

$$\operatorname{cth} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots,$$

получаем около точки Кюри

$$\langle S^z \rangle = \sqrt{\frac{5}{3}} \frac{S(S+1)}{(S^2 + S + 1/2)} \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}. \quad (4.19)$$

При низких $T \ll T_C$ уравнение (4.15) может быть решено итерациями, что приводит к экспоненциальному поведению намагниченности:

$$\langle S^z \rangle = S \left[1 - \frac{1}{S} \exp\left(-2\frac{T_C}{T}\right) \right]. \quad (4.20)$$

Более точное описание низкотемпературного поведения получается в спин-волновой теории (см. приложение Е).

Рассмотрим случай высоких температур $\mu_B H \ll T$. Разложение (4.15) по H дает

$$\langle S^z \rangle = \frac{S(S+1)H}{3T[1 - \lambda S(S+1)/(3T)]}.$$

Таким образом, мы получили закон Кюри–Вейсса для парамагнитной восприимчивости $\chi = M/H$:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta}. \quad (4.21)$$

Константа Кюри C выражается через эффективный атомный момент:

$$C = \frac{1}{3} \mu_{\text{eff}}^2, \quad \mu_{\text{eff}} = g \mu_B \sqrt{S(S+1)}. \quad (4.22)$$

Парамагнитная точка Кюри в простой модели оказывается совпадающей с T_C :

$$\theta = \lambda C = \frac{2}{3} S(S+1)J_0. \quad (4.23)$$

Случай антиферромагнитного обменного взаимодействия $J < 0$ рассматривается аналогичным способом. В этом случае соседние спины упорядочены антипараллельно, а уравнение для намагниченности подрешетки имеет такую же форму (4.15) с $J \rightarrow -J$. Поведение магнитной восприимчивости удовлетворяет закону Кюри–Вейсса с отрицательным значением θ . В приближении ближайших соседей температура Нееля T_N , при которой исчезает магнитное упорядочение, равняется $|\theta|$.

4.2. Магнитная восприимчивость парамагнитных переходных металлов

Вернемся к обсуждению ситуации в переходных металлах. У большинства d -элементов ($3d$ -металлы Sc, Ti, V и все $4d$ - и $5d$ -металлы) магнитное упорядочение отсутствует. Однако их магнитные свойства значительно отличаются от свойств простых (например щелочных) металлов, которые демонстрируют слабый парамагнетизм Паули с $\chi \sim 10^{-4}$ эме/моль.

Значения парамагнитной восприимчивости d -металлов, представленные в табл. 4.1, 4.2, имеют на порядок большую величину.

Существуют некоторые закономерности в поведении χ в рядах переходных металлов. Для металлов одной группы в периодической системе элементов Менделеева восприимчивость уменьшается с увеличением атомного номера. Изменение величины χ внутри периода немонотонное: как правило, металлы с четным числом d -электронов имеют более низкую восприимчивость, чем металлы с нечетным числом d -электронов (рис. 4.1, см. табл. 4.1, 4.2). Таким образом, имеет место корреляция с электронной теплоемкостью. Температурные зависимости χ (рис. 4.2—4.6) заметно более сильные, чем в простых металлах. Знак $d\chi/dT$ изменяется, как правило, при переходе к соседним элементам. Так, для металлов IV группы (Ti, Zr и Hf), которые имеют малую восприимчивость, величина χ возрастает с повышением температуры, а для металлов группы V (V, Nb, Ta) $d\chi/dT < 0$. Представленные данные для $d\chi/dT$ соответствуют не слишком низким температурам, так как при низких T поведение χ может быть замаскировано вкладом Кюри—Вейсса от магнитных примесей. Однако для Pd собственная восприимчивость имеет максимум при 80 К, а для Y—при 300 К.

Таблица 4.1

Магнитная восприимчивость (10^{-6} эме/моль) парамагнитных d -металлов с кубической решеткой. Чтобы исключить влияние магнитных примесей, знаки $d\chi/dT$ даны при не слишком низких температурах. Ссылки можно найти в обзоре [270]

	V	Nb	Mo	Tc	Rh	Pd	Lu	Ta	W	Ir	Pt
	$d^3 s^2$	$d^3 s^2$	$d^5 s^1$	$d^5 s^2$	$d^8 s^1$	d^{10}	$d^1 s^2$	$d^3 s^2$	$d^4 s^2$	$d^7 s^2$	$d^9 s^1$
χ	300	212	89,2	270	107	550	336	162	53,3	24,1	192
$d\chi/dT$	—	—	+	—	+	—	—	—	+	+	—

Таблица 4.2

Продольная ($H \parallel c$) и поперечная ($H \perp c$) магнитная восприимчивость (10^{-6} эме/моль) парамагнитных d -металлов с гпу-решеткой. Восприимчивости поликристалла равны $\chi = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$. Два набора данных соответствуют результатам разных авторов (см. [270])

	Sc	Y	Ti	Zr	Hf	Re	Ru	Os
	$d^1 s^2$	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^2 s^2$	$d^2 s^2$	$d^4 s^2$	$d^7 s^1$	$d^6 s^2$
χ_{\parallel}	294, 281	174, 270	169	147, 151	95	68,3	35,2	5,4
χ_{\perp}	232, 298	220, 445	145	86, 100	63	73,0	44,2	12,6
$d\chi/dT$	—	+	+	+	+	+	+	+

Теперь обсудим различные вклады в магнитную восприимчивость переходных металлов. Для вычисления парамагнитной восприимчивости запишем намагниченность зонных электронов в магнитном поле H :

$$M = \mu_B \int N(E)[f(E - \mu_B H) - f(E + \mu_B H)] dE \quad (4.24)$$

(плотность состояний $N(E)$ взята для одной проекции спина). Разложив (4.24) в ряд по H , имеем

$$\chi = \frac{M}{H} = -2\mu_B^2 \int N(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE = 2\mu_B^2 \left[N(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} N''(\zeta) (k_B T)^2 \right]. \quad (4.25)$$

Выполнив разложение в ряд по $\zeta - E_F$ и приняв во внимание температурную зависимость химического потенциала (3.38), получим

$$\chi(T) = 2\mu_B^2 N(E_F) \left\{ 1 + \frac{1}{6} (\pi k_B T)^2 \left[\frac{N''(E_F)}{N(E_F)} - \left(\frac{N'(E_F)}{N(E_F)} \right)^2 \right] \right\}. \quad (4.26)$$

Следовательно, спиновая восприимчивость электронов проводимости, так же как и удельная теплоемкость, определяется плотностью состояний на уровне Ферми и в первом приближении не зависит от температуры (парамагнетизм Паули). Такое поведение, сильно отличающееся от закона

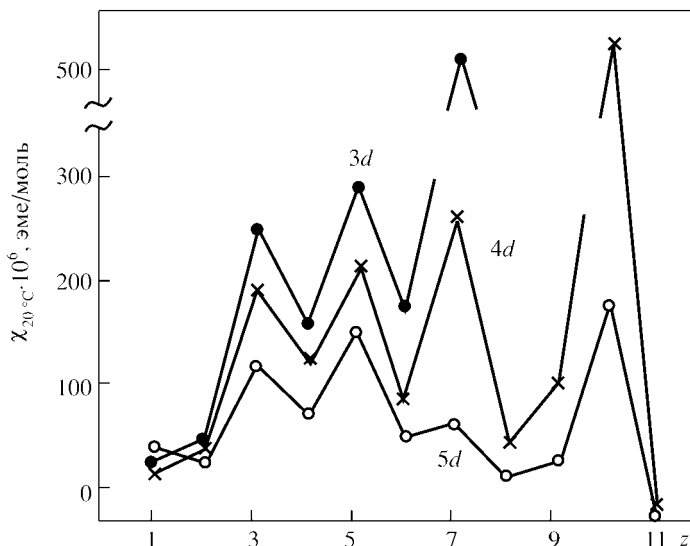


Рис. 4.1. Парамагнитная восприимчивость при 293 К в 3d, 4d и 5d как функция числа валентных электронов $z = n_s + n_d$ [269]

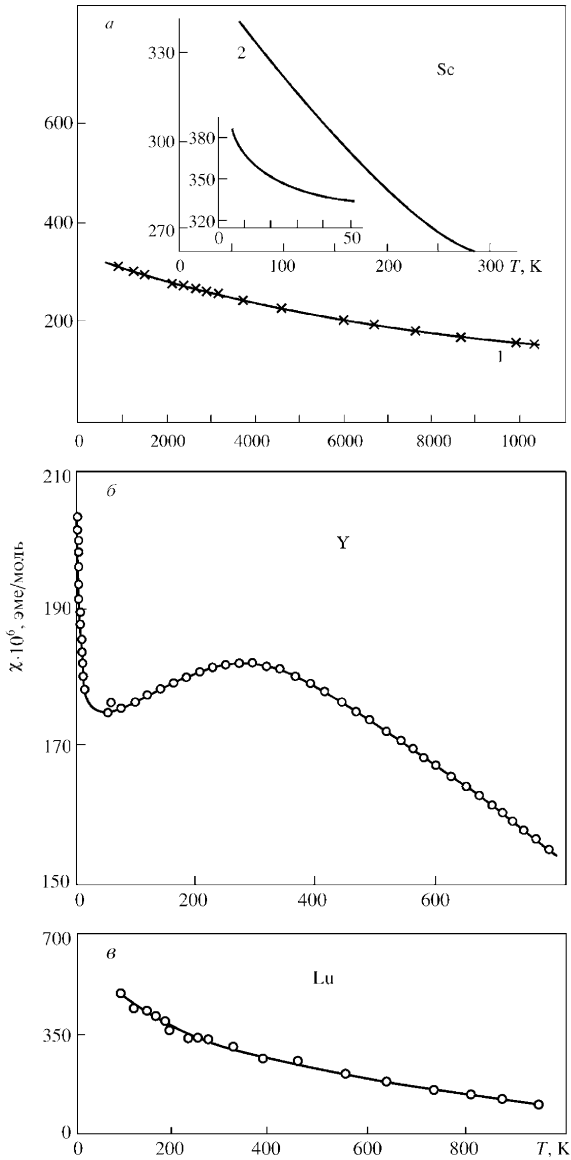


Рис. 4.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для переходных металлов третьей группы [270]: (а) — скандий, (б) — иттрий, (в) — лютеций

Кюри–Вейсса для локализованных электронов, объясняется принципом Паули: только малая часть (порядка $k_B T/E_F$ электронов вносит вклад в χ . Зависимость $\chi(T)$, которая получается после учета следующих по порядку членов в разложении по T/E_F , оказывается слабой.

Видно, что знак $d\chi/dT$ должен определяться формой плотности состояний. Таким образом, большие значения и сильная T -зависимость χ в d -металлах могут быть связаны с наличием узких d -зон около уровня Ферми.

Из-за присутствия частично заполненных вырожденных зон в d -металлах орбитальные вклады в восприимчивость играют важную роль, аналогично вкладу ван Флека для локализованных магнитных ионов. Полная парамагнитная восприимчивость для вырожденной зоны может быть представлена в форме [270, 271]:

$$\chi = \chi_S + \chi_L + \chi_{SL}, \quad (4.27)$$

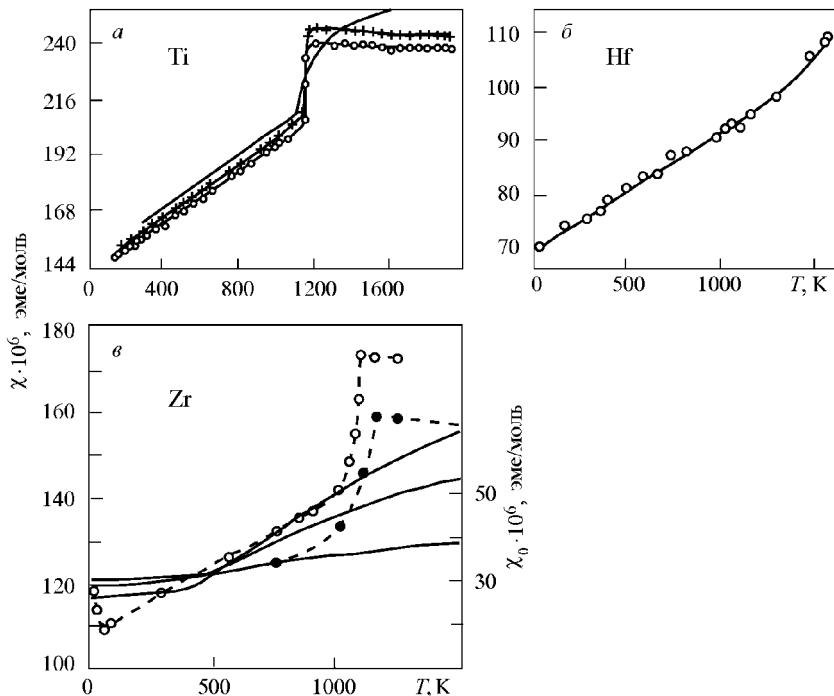


Рис. 4.3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для переходных металлов четвертой группы согласно данным различных авторов [270]: (а) — титан, (б) — гафний, (в) — цирконий

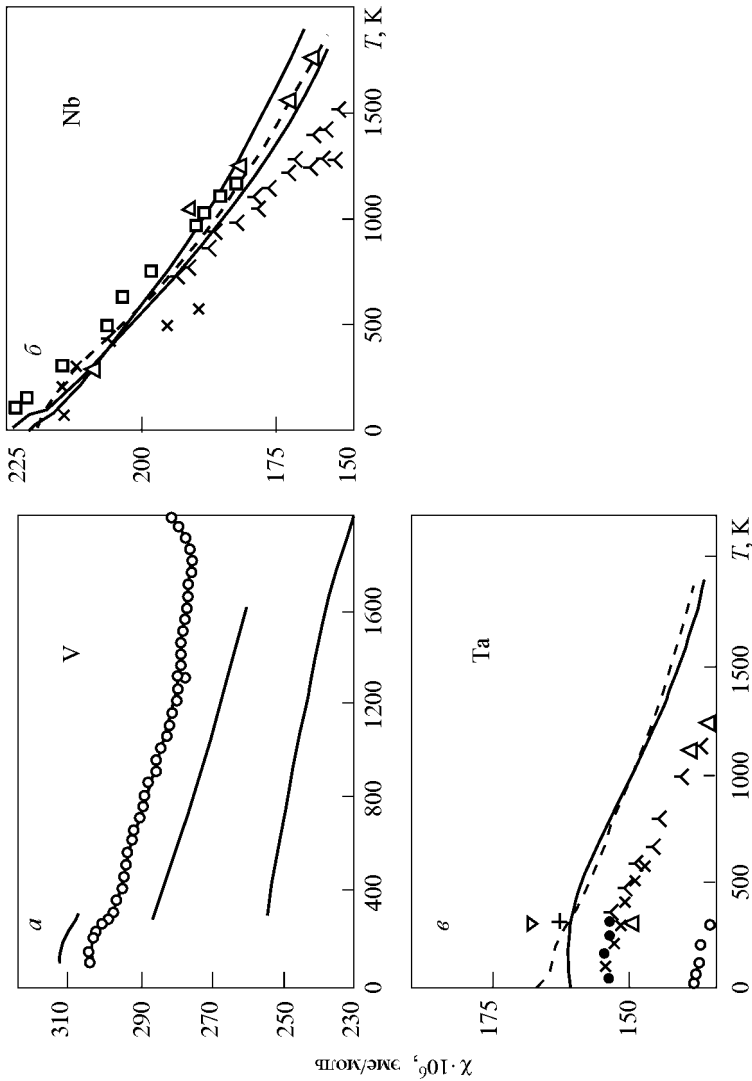


Рис. 4.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для переходных металлов пятой группы [270]: (а) — ванадий, (б) — ниобий, (в) — тантал

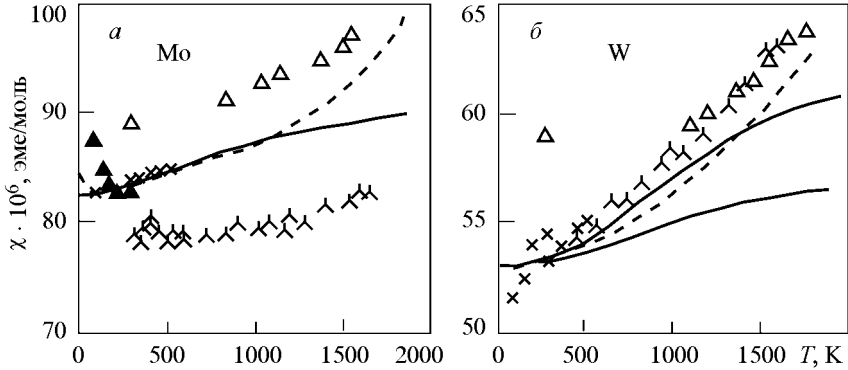


Рис. 4.5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для переходных металлов шестой группы [270]: (а) — молибден, (б) — вольфрам

где

$$\chi_S = 2\mu_B^2 \sum_{m,m',k} \frac{f(E_{mk}) - f(E_{m'k})}{E_{m'k} - E_{mk}} |\langle mk | 2S | m'k \rangle|^2, \quad (4.28)$$

$$\chi_L = 2\mu_B^2 \sum_{m,m',k} \frac{f(E_{mk}) - f(E_{m'k})}{E_{m'k} - E_{mk}} |\langle mk | L | m'k \rangle|^2, \quad (4.29)$$

$$\chi_{SL} = 2\mu_B^2 \sum_{m,m',k} \frac{f(E_{mk}) - f(E_{m'k})}{E_{m'k} - E_{mk}} \langle mk | L | m'k \rangle \langle mk | 2S | m'k \rangle \quad (4.30)$$

и m — зонный индекс. Простая оценка орбитального вклада через число d -электронов n дает

$$\chi_L \sim 2\mu_B^2 \frac{n(10-n)}{5W}, \quad (4.31)$$

где W — характерная разность энергий между занятыми и пустыми состояниями, которая приблизительно равна ширине d -полосы. Разделение спиновых и орбитальных вкладов может быть выполнено совместным изучением зависимостей $\chi(T)$ (с учетом усиления Стонера) и электронной теплоемкости $C_e(T)$; предполагается, что орбитальный вклад слабо зависит от температуры [270]. Спиновая восприимчивость может быть также получена через измерения сдвига Найта.

Согласно обзору [270], расчетные орбитальные и спиновые восприимчивости d -металлов имеют тот же самый порядок величины, причем орбитальная восприимчивость d -электронов превышает спиновую восприимчивость s -электронов. Спин-орбитальным вкладом можно пренебречь, за исключением ситуации $5d$ -металлов. Зонные вычисления орбитальной и спин-орбитальной восприимчивости в переходных окк-металлах представлены в [272].

Данные о величине орбитальных вкладов также могут быть получены через измерения гиромангнитного (магнитомеханического) отношения с использованием эффекта Эйнштейна—де Гааза [273]:

$$g' = \frac{M_L + M_S}{M_L + \frac{1}{2}M_S}. \quad (4.32)$$

Эта величина несколько отличается от g -фактора

$$g = \frac{M_L + M_S}{\frac{1}{2}M_S}, \quad (4.33)$$

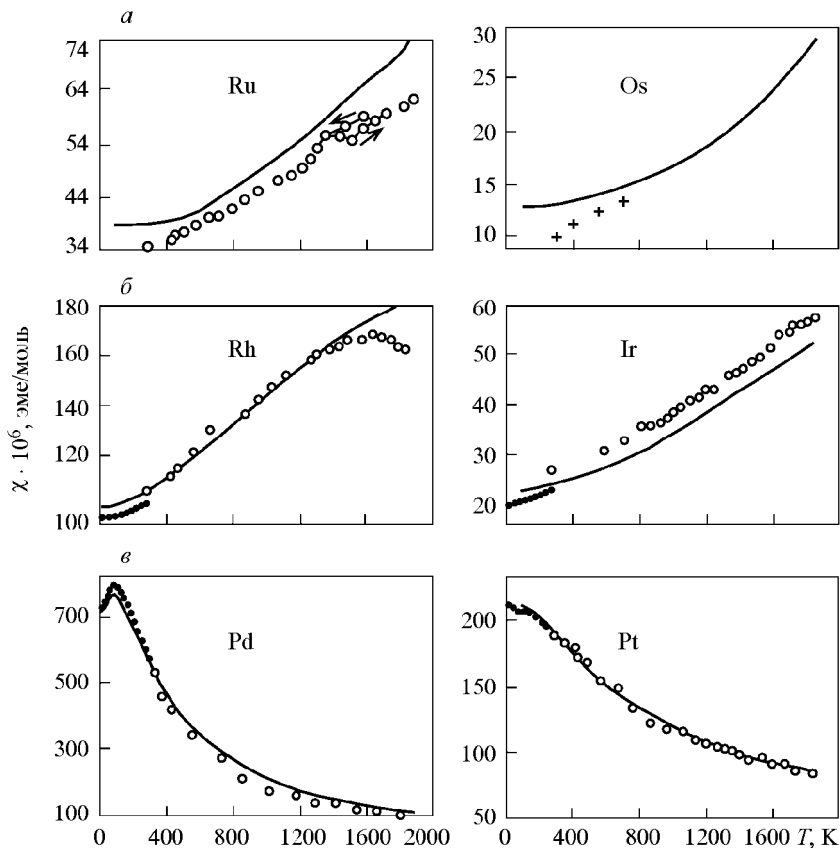


Рис. 4.6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости парамагнитных металлов восьмой группы [270]: (а) — рутений и осмий, (б) — родий и иридий, (в) — палладий и платина

который измеряется в экспериментах по магнитному резонансу (в (4.33) принято во внимание, что орбитальный механический момент не сохраняется в решетке). Таким образом, факторы g и g' связаны соотношением

$$\frac{1}{g} + \frac{1}{g'} = 1, \quad g' = \frac{g}{g-1}. \quad (4.34)$$

В случае малой орбитальной намагниченности

$$g = 2 \left(1 + \frac{M_L}{M_S} \right), \quad g' = 2 \left(1 - \frac{M_L}{M_S} \right). \quad (4.35)$$

Исследования гиромагнитного отношения в парамагнитных металлах намного труднее, чем у ферромагнетиков, так как приходится измерять очень малые углы поворота. В работе [274] получены следующие значения для g' : V — 1,18; Nb — 1,05; Ta — 1,02; Pd — 1,77; Pt — 1,62. Сильные отклонения значений от 2 показывают присутствие заметных орбитальных вкладов. Измерения для металлов группы железа и ферромагнитных сплавов дают $g - 2 \sim 2 - g' \sim (5 \div 10)\%$ [273].

Наконец, диамагнитный вклад в χ в приближении одной зоны имеет вид [275]:

$$\chi_{\text{диа}} = \frac{e^2}{6c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}} \left[\frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_y^2} - \left(\frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \right] \quad (4.36)$$

(магнитное поле направлено вдоль оси z , c — скорость света). В приближении эффективной массы, где $E_{\mathbf{k}} = k^2/2m^*$,

$$\chi_{\text{диа}} = -\frac{2}{3} \mu_B^2 N(E_F) \left(\frac{m}{m^*} \right)^2. \quad (4.37)$$

В отличие от парамагнитного вклада, диамагнитная восприимчивость обратно пропорциональна эффективной массе электрона m^* , так как влияние магнитного поля на орбитальное движение прямо пропорционально скорости электрона; для свободных электронов $\chi_{\text{диа}} = -\chi_{\text{пара}}/3$. Поскольку эффективная масса d -электронов большая, то диамагнитным вкладом, как правило, можно пренебречь.

Исследования монокристаллов парамагнитных d -металлов со структурой гпу показали значительную анизотропию χ (см. табл. 4.2). В Y, Re, Ru, Os имеем $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} < 0$, причем типичная разность составляет десятки процентов (однако для осмия $\Delta\chi/\chi \approx 3$). Для Ti, Zr и Hf $\Delta\chi > 0$ и анизотропия также большая. Как правило (за исключением Os), знак $\Delta\chi$ одинаков для элементов одного ряда, $\Delta\chi$ положительно для атомной конфигурации d^n с четным n и отрицательно для нечетного n , что может указывать на частичную адекватность атомной картины.

Важная теория анизотропии восприимчивости отсутствует. Анизотропные вклады могут иметь орбитальное, спин-орбитальное и диамагнитное происхождение. Оценки орбитального вклада в анизотропию χ

в зонной теории для гексагональных металлов ($\Delta\chi \sim \sqrt{8/3} - c/a = 1,633 - c/a$) [276] дали значения $\Delta\chi/\chi \sim 0,02$, которые слишком малы, чтобы объяснить экспериментальные данные. В [277] предпринята попытка вычислить $\Delta\chi$ для Sc и Y в релятивистском расчете. При учете релятивистских взаимодействий получена анизотропная часть спиновой восприимчивости с $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, что не соответствует экспериментальным данным. Согласно [277], соответствие эксперименту должно быть восстановлено после учета поправок на вклады ван-флековского типа. Эти заключения в целом находятся в согласии с результатами более ранних вычислений [278, 279].

4.3. Ферромагнетизм коллективизированных электронов и теория Стонера

Магнитные характеристики (значения парамагнитных и ферромагнитных точек Кюри и соответствующих магнитных моментов) для некоторых ферромагнитных *d*- и *f*-металлов и их сплавов представлены в табл. 4.3. Корреляция между значениями точек Кюри и отношениями парамагнитных и ферромагнитных моментов p_C/p_s иллюстрируется кривой Ройдса—Вольфарта (рис. 4.7). В модели Гейзенберга со спином *S* имеем, $p_C = p_s = 2S$, так что отношение p_C/p_s равно единице. Это условие хорошо удовлетворяется для ферромагнитных изоляторов с локализованными

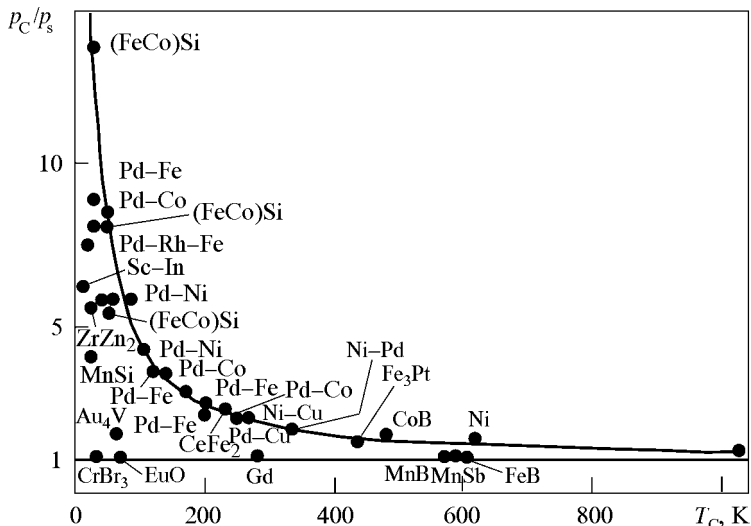


Рис. 4.7. Зависимость отношения p_C/p_s от температуры Кюри (кривые Ройдса—Вольфарта) [26]

Таблица 4.3

Значения момента в основном состоянии p_s , определенного из намагниченности насыщения ($M_0 = p_s \mu_B$), ферромагнитная и парамагнитная температуры Кюри T_C и Θ и парамагнитный момент p_C , определенный из постоянной Кюри ($C = \mu_{\text{эф}}^2/3 = p_C(p_C + 2)\mu_B^2/3$), для некоторых d - и f -металлов, их сплавов и соединений. Представлены также грубые оценки для парамагнитных металлов Pd и Pt, где приблизительно выполняется закон Кюри–Вейсса

	p_s	T_C , К	p_C	Θ , К	Ссылка
Fe	2,22	1044	2,3	1101	
Co	1,71	1388	2,3	1411	
Ni	0,62	627	0,9	649	
CrBr ₃	3,0	37	3,0	37	[280]
CoS ₂	0,84	116	1,00		
CrO ₂	4,0	400			
Pd	—	—	0,6	–200	
Pd +1% Fe	0,084	50	0,72		[280]
Pt	—	—	0,6	–1000	
ZrZn ₂	0,12	21	0,66	35	[280]
Sc ₃ In	0,045	5,5	0,22	16	[280]
Ni ₃ Al	0,075	41	0,64		[280]
Co ₂ MnSi	5,10	1034	2,03	1044	[281]
Co ₂ MnSn	5,37	826	3,35	870	[281]
NiMnSb	4,2	728	2,06	910	[282]
PtMnSb	3,96	572	3,56	670	[282]
Pd ₂ MnSn	4,22	189	4,05	201	[283]
PtMnSn	3,5	330	4,2	350	[282]
Gd	7,13	289	7,05	316	
Tb	9,34	221	8,2	232	
EuO	6,80	69,4	6,8	76	[280]
EuRh ₃ B ₂	0,56	46	3,5	–40	[284]
CeRh ₃ B ₂	0,38	115	2,2	–373	[284]

спинами EuO и CrBr₃, а также для f -металлов (некоторые отклонения в редкоземельных металлах можно объяснить поляризацией электронов проводимости). Видно, что для Fe и Ni p_C/p_s несколько превышает единицу, а значения p_C и p_s не соответствуют никаким значениям S ; таким образом, магнитный момент оказывается нецелым.

В металлических d -магнетиках отношение p_C/p_s , грубо говоря, обратно пропорционально T_C . Для интерметаллических соединений с очень

малым моментом насыщения M_s ($ZrZn_2$, Sc_3In , Ni_3Al), которые называются слабыми коллективизированными ферромагнетиками, p_C/p_s принимает очень большое значение, так что ситуация резко отличается от картины локализованного магнетизма. Напротив, для сплавов Гейслера T_2MnZ , $TMnZ$ имеем $p_C/p_s < 1$. Последний случай обсуждается в разд. 4.4.

Из данных табл. 4.3 видно, что значения T_C и θ в некоторых системах сильно различаются. (Особенно странная ситуация для соединения $CeRh_3B_2$, относящегося к аномальным редкоземельным системам, где важную роль играет эффект Кондо, — см. гл. 6.) В рамках модели Гейзенберга можно объяснить только небольшую разность этих величин, учитывая обменные взаимодействия между более далекими соседями или флуктуационные эффекты (см. приложение E).

Таким образом, модель локализованных спинов адекватна для некоторых неметаллических d - и f -соединений и для f -подсистемы в редкоземельных элементах, но не описывает магнитные свойства переходных d -металлов. В частности, модель Гейзенберга не объясняет нецелые значения магнитных моментов, а в случае магнитного упорядочения — разность между значениями моментов в основном состоянии и при высоких температурах (определенные из константы Кюри).

Для решения этих проблем Стонер [285] выдвинул модель коллективизированного магнетизма, основанную на обменном взаимодействии между зонными электронами, которое рассматривалось в приближении среднего поля. Фермиевская статистика зонных электронов (вместо атомной статистики локализованных электронов в модели Гейзенберга) приводит к радикальному изменению магнитных свойств. Магнитное упорядочение вызывает увеличение кинетической энергии, но уменьшение потенциальной (обменной) энергии, так что условия существования ферромагнетизма оказываются сильно ограниченными.

В своих первых вычислениях Стонер [285] использовал модель свободных электронов и не принял во внимание корреляционные эффекты. Система уравнений для намагниченности и числа электронов в молекулярном поле $\tilde{H} = H + 2IM$ (I — параметр обмена для коллективизированных электронов) имеет вид

$$M = \frac{1}{2}(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}), \quad n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad n_{\sigma} = \int N(E)f\left(E - \frac{1}{2}\sigma\tilde{H}\right) dE. \quad (4.38)$$

Эта система — аналог уравнений (4.13). В случае плотности состояний свободных электронов

$$N(E) = \frac{3}{4}n \frac{E^{1/2}}{E_F^{3/2}}$$

получаем

$$n_{\uparrow,\downarrow} = \frac{3}{4} \left(\frac{T}{E_F}\right)^{3/2} F \left[\zeta \pm \frac{1}{2} \frac{H + 2IM}{T} \right], \quad (4.39)$$

где

$$F(y) = \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2}}{e^{z-y} + 1} dz.$$

При высоких температурах можно разложить фермиевские интегралы по

$$M = \frac{H + 2IM}{T} \frac{F'(\zeta)}{F(\zeta)} n. \quad (4.40)$$

Тогда восприимчивость имеет вид

$$\chi = \frac{\chi_p}{1 - 2I\chi_p}, \quad (4.41)$$

где

$$\chi_p = \frac{n}{T} \frac{F'(\zeta)}{F(\zeta)}.$$

Условие существования ферромагнетизма (критерий Стонера)

$$2I\chi_p > 1 \quad (4.42)$$

соответствует расходимости восприимчивости основного состояния, а точка Кюри оценивается следующим образом:

$$2I\chi_p(T_C) = 1, \quad T_C \sim (2I\chi_p(0) - 1)^{1/2} E_F. \quad (4.43)$$

Теперь рассмотрим величину F'/F . Если бы она слабо зависела от температуры, выражение (4.41) дало бы закон Кюри—Вейсса выше T_C

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta}, \quad C = n \frac{F'}{F}, \quad \theta = 2IC. \quad (4.44)$$

Однако такая ситуация имеет место только при очень высоких температурах $T > E_F$, которые фактически превышают температуру плавления. Напротив, при условии, что отношение T_C/E_F мало, т. е. величина $2I\chi(0)$ близка к единице, восприимчивость выше T_C имеет обычную (квадратичную) температурную зависимость Паули. Следовательно, теория Стонера фактически не объясняет закон Кюри—Вейсса.

Решение уравнений Стонера для параболической зоны (4.39) при $T = 0$ показывает, что при

$$I > 2^{2/3} \frac{E_F}{n} \quad (4.45)$$

существуют решения, описывающие насыщенное ферромагнитное состояние с $M_0 = n/2$. При

$$2^{2/3} \frac{E_F}{n} > I > \frac{4}{3} \frac{E_F}{n} \quad (4.46)$$

существует ненасыщенный ферромагнетизм с частично заполненной подзоной со спином вниз, а при меньшем значении I магнитное упорядочение

отсутствует. В пределе малой намагниченности основного состояния имеем отношение

$$\frac{2\sqrt{2}M_0}{3\pi n} \sim \frac{T_C}{E_F}. \quad (4.47)$$

Таким образом, величина M_0 примерно пропорциональна точке Кюри, что находится в согласии с корреляцией Роудса—Вольфарта (см. рис. 4.7).

Температурная зависимость намагниченности при низких температурах в насыщенном состоянии экспоненциальная:

$$M = \frac{n}{2} \left[1 - \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{T}{E_F} \exp\left(-\frac{E_F}{T} \left(\frac{In}{E_F} - 2^{2/3}\right)\right) \right]. \quad (4.48)$$

В то же время поправки, которые пропорциональны T^2 , появляются в ненасыщенном состоянии вследствие электронно-дырочных процессов с переворотом спина (возбуждений Стонера):

$$M \simeq M_0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \right]. \quad (4.49)$$

Около точки Кюри поведение намагниченности имеет корневой вид, так же как и в приближении среднего поля в модели Гейзенберга:

$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^2 = 3 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \left[1 + \frac{2}{3} (2\pi)^{-1/2} \left(\frac{E_F}{T_C}\right)^{3/2} \right]. \quad (4.50)$$

Вообще говоря, результаты решения уравнений Стонера (4.38) оказываются довольно чувствительными к форме плотности состояний. В частности, для «прямоугольной» зоны с постоянной плотностью состояний, рассмотренной в [286], возможны только насыщенные ферромагнитные решения.

Рассмотрим результаты теории Стонера для произвольной зонной структуры. Критерий ферромагнетизма имеет вид

$$IN(E_F) > 1. \quad (4.51)$$

При условии, что величина $IN(E_F) - 1$ мала, намагниченность насыщения равна [26]:

$$M_0 = N(E_F) \left\{ \frac{2[IN(E_F) - 1]}{[N'(E_F)/N(E_F)]^2 - \frac{1}{3}N''(E_F)/N(E_F)} \right\}^{1/2}. \quad (4.52)$$

Согласно (4.41), значение T_C определяется из

$$T_C^2 = \frac{6}{\pi^2} \frac{IN(E_F) - 1}{IN(E_F)} \left\{ \left[\frac{N'(E_F)}{N(E_F)} \right]^2 - \frac{N''(E_F)}{N(E_F)} \right\}^{-1}. \quad (4.53)$$

Восприимчивость выше T_C записывается как

$$\frac{1}{\chi(T)} = \frac{1}{\chi_p(T)} - \frac{1}{\chi_p(T_C)} = \frac{2I}{[N(E_F) - 1]^2} \left(\left(\frac{T}{T_C} \right)^2 - 1 \right). \quad (4.54)$$

Конечно, разложение фермиевских интегралов (3.37), использованное при выводе (4.52)–(4.54), возможно только для $T_C \ll E_F$ и гладкой (около уровня Ферми) плотности состояний.

Современные численные расчеты, учитывающие корреляционные эффекты (см., напр., [287]) показывают, что ферромагнитное упорядочение в системе свободных электронов возможно при нереально больших значениях r_s (малых плотностях). Таким образом, существование ферромагнетизма тесно связано с потенциалом кристаллической решетки, который существенно изменяет форму электронной плотности состояний. В частности, малая ширина d -зоны приводит к значительной локализации d -электронов и уменьшению кинетической энергии, а следовательно способствует магнитному упорядочению. Первопринципные зонные вычисления [24] показывают, что значения параметра Стонера I изменяются в периодической системе плавно и не слишком сильно. В то же время значения $N(E_F)$ изменяются на порядки из-за наличия пиков плотности состояний для d -электронов. Как правило, такие пики связаны с особенностями ван Хова в электронном спектре (см. разд. 2.5). В частности, для немагнитного железа (рис. 4.8) пик появляется из-за слияния особенностей для e_g -состояний по линии $P-N$ [288]. Ситуация в Ni обсуждается в [289]. В слабом коллективизированном ферромагнетике $ZrZn_2$ выполнение критерия Стонера связано с присутствием пиков плотности состояний в кристаллической структуре C15 [290].

Расчетные значения параметра Стонера удовлетворительно описывают ферромагнетизм переходных металлов в основном состоянии. Вместе с тем экспериментальные данные, которые обсуждались в разд. 4.2, показывают, что теория Стонера для конечных температур плохо соответствует реальности. Во-первых, эта теория может дать только очень слабые зависимости $\chi(T)$. В то же время экспериментальные данные для переходных металлов демонстрируют, как правило, более сильные зависимости. Как видно из рис. 4.2–4.6, в рассматриваемом температурном интервале $\chi(T)$ изменяется на десятки процентов, тогда как выражение (4.41) дает изменение порядка $(T/E_F)^2 \ll 1$. В большинстве случаев (Fe, Co, Ni, Pt, Pd) приблизительно выполняется закон Кюри–Вейсса, т. е. линейная зависимость $\chi^{-1}(T)$. Во-вторых, экспериментальные значения T_C для металлов группы железа (порядка 10^3 К) значительно меньше, чем предсказываемые из (4.53).

Чтобы обсудить последнюю проблему подробнее, мы рассмотрим отклонение спинового расщепления в основном состоянии $\Delta_0 = 2IM_0$ к температуре Кюри, $\delta = \Delta_0/T_C$. В теории среднего поля Стонера эта величина оказывается довольно устойчивой, что напоминает ситуацию в теории

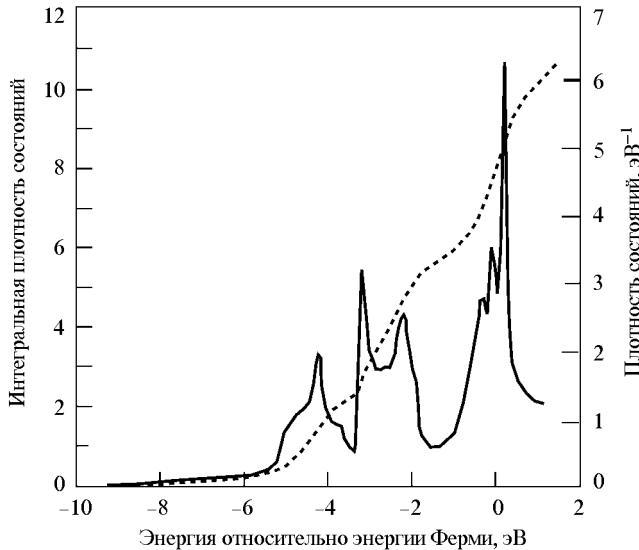


Рис. 4.8. Плотность состояний (эВ^{-1} , сплошная линия, правая ось) и интегральная плотность состояний (пунктирная линия, левая ось) для парамагнитного железа [24]. Энергия отсчитывается от уровня Ферми

сверхпроводимости БКШ, где отношение величины энергетической щели к критической температуре — универсальная константа $2\Delta/T_C = 3,52$. Отклонения от этого значения, которые возникают, например, в высокотемпературных сверхпроводниках, показывают неприменимость простой теории БКШ.

При вычислении δ для ферромагнетика с гладкой плотностью состояний можно использовать выражения (4.52), (4.53) и получить [291]

$$\delta = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left\{ \frac{[N'(E_F)/N(E_F)]^2 - \frac{1}{3}N''(E_F)/N(E_F)}{[N'(E_F)/N(E_F)]^2 - N''(E_F)/N(E_F)} \right\}^{1/2}. \quad (4.55)$$

Ограничив рассмотрение случаем $N'' < 0$, имеем

$$\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \leq \delta \leq 2\pi. \quad (4.56)$$

При $N'' > 0$ (когда ферромагнетизм, как правило, нестабилен, так как уровень Ферми находится около минимума плотности состояний) δ может стать еще меньше. Отклонения δ от результата (4.55) связаны с эффектами корреляции (флуктуаций). Соответствующие данные различных авторов представлены в табл. 4.4. Самое большое значение Δ получено

Таблица 4.4

Вычисленные и экспериментальные значения спинового расщепления Δ (эВ), температуры Кюри T_C (К) и отношение Δ/T_C для металлов группы железа согласно данным разных авторов [291, 304]

	Fe	Co	Ni
$\Delta^{(1)}$ [292]	2	1,54	0,58
$\Delta^{(2)}$ [293]	1,41	1,11	0,38
Δ^{exp} [104]	1,5	1,1	0,3
$T_C^{(1)}$	5300	4000	2900
$T_C^{(2)}$	2560	2240	1790
T_C^{exp}	1040	1390	630
$\delta^{(1)}$	4,38	4,47	2,32
$\delta^{(2)}$	6,39	5,75	2,46
δ^{exp}	16,7	9,16	5,5

Гуннарсоном [292]. Результат [293] заметно меньше из-за учета зависимости намагниченности от обменно-корреляционной энергии. Видно, что экспериментальные значения δ значительно превышают теоретические и только для никеля лежат в интервале (4.56). Однако значения Δ_0 и T_C не совпадают с экспериментальными также и в последнем случае. Помимо этого, фотоэмиссия с угловым разрешением и другие спектральные данные (см. разд. 2.6) демонстрируют заметный ближний порядок выше T_C , который не описывается теорией среднего поля.

Трудности теории Стонера требуют новых физических идей. Один из простых способов получить более сильную температурную зависимость парамагнитной восприимчивости и понизить точку Кюри состоит в изменении зависимости $\chi_p(T)$. Очевидно, присутствие линейного по T члена в последней дало бы (с учетом стонеровского усиления) закон Кюри–Вейсса для $\chi(T)$. Зависимость $\chi_p(T)$ для сложной электронной плотности состояний проанализирована в [294]. Разложение (4.26) является правильным для гладких функций $N(E)$. Однако ситуация может сильно измениться в случае резкой энергетической зависимости, например в присутствии особенности ван Хова.

Рассмотрим простую модель $N(E)$ с разрывом производной:

$$N(E) = \tilde{N}(E) + N'(E)(E - E_0), \quad N'(E) = \begin{cases} A_1, & E < E_0, \\ A_2, & E > E_0, \end{cases} \quad (4.57)$$

где $\tilde{N}(E)$ — гладкая функция. Тогда точное интегрирование в (4.25) дает

$$\chi_p(T) = \frac{1}{2} \left[N(\zeta) + (A_2 - A_1)T \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{|E_0 - \zeta|}{T} \right) \right) \right] + O \left(\frac{T^2}{\zeta^2} \right). \quad (4.58)$$

Отметим, что влияние особенности исчезает при $|E_0 - \zeta| \gg T$.

Согласно зонным расчетам для палладия, для него существует особенность ван Хова с $|E_0 - E_F| = 300$ К. Чтобы правильно описать экспериментальное поведение $\chi(T)$ в Pd (в частности положение максимума), необходимо сдвинуть особенность к уровню Ферми до $|E_0 - E_F| = 100$ К.

Присутствие пиков плотности состояний на уровне Ферми, которые, как обсуждалось выше, типичны как для сильных, так и для слабых коллективизированных ферромагнетиков, может заметно повлиять на поведение $\chi(T)$ и величину T_C даже в теории ферромагнетизма Стонера. В частности, треугольная модель пика использовалась, чтобы описать свойства слабых коллективизированных ферромагнетиков [280]. При условии линейной зависимости $\chi^{-1}(T)$ из-за особенности плотности состояний точка Кюри ферромагнитного металла оценивается как

$$T_C \sim (2I\chi_p(0) - 1)E_F \quad (4.59)$$

и может быть значительно меньше, чем (4.53).

4.4. Теория спиновых флуктуаций

Более радикальный способ улучшить результаты теории Стонера для температурных зависимостей магнитных свойств выходит за рамки одно-электронной теории среднего поля. Формально модель Стонера соответствует гамильтониану взаимодействия бесконечного радиуса действия

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = In_{\uparrow}n_{\downarrow} = I\left(\frac{n^2}{4} - \langle S^z \rangle^2\right), \quad n_{\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (4.60)$$

так что приближение среднего поля является точным. Более богатая физика описывается моделями, которые включают электронные корреляции. Самая простая из них — модель Хаббарда (G.1), учитывающая кулоновское отталкивание U на одном узле. Приближение Стонера для электронного спектра в этой модели соответствует простейшему расщеплению Хартри—Фока и оправданно только в пределе малого взаимодействия U , которое противоречит критерию существования ферромагнетизма. Поэтому корреляционные эффекты (спиновые флуктуации), вообще говоря, важны.

Как и для гейзенберговских магнетиков, низкотемпературная термодинамика коллективизированных магнетиков определяется спин-волновыми вкладами (см., напр., [295]). Спин-волновая теория металлических ферро- и антиферромагнетиков рассматривается в приложении G. Простейший спин-волновой подход позволяет также воспроизвести некоторые из результатов спин-флуктуационных теорий.

Теории спиновых флуктуаций, которые описывают термодинамику коллективизированных магнетиков в широком температурном диапазоне, были развиты в течение последних тридцати лет [26, 296–302]. Эти теории оказались особенно успешны для описания слабых коллективизированных ферромагнетиков, которые характеризуются чрезвычайно малыми

значениями магнитного момента насыщения M_0 и большими величинами отношений p_c/p_s (см. табл. 4.3, рис. 4.7). В них ферромагнетизм существует около неустойчивости Стонера и поэтому появляются большие спиновые флуктуации. Однако, в отличие от систем с локальными магнитными моментами, флуктуации возникают не в реальном, а в обратном пространстве (около волнового вектора $q = 0$).

Присутствие малого параметра $2I\chi - 1$ дает возможность аналитического рассмотрения слабого ферромагнетизма коллективизированных электронов. Простое выражение РРА для магнитной восприимчивости (G.12), которое следует из спин-волновой теории, оказывается противоречивым с точки зрения термодинамики. В теории Мория и Кавабата [296] выражение для парамагнитной восприимчивости взято в виде

$$\chi(T) = \frac{\chi_p(T)}{1 - 2I\chi_p(T) + \lambda(T)}, \quad (4.61)$$

где величина $\lambda(T)$ пропорциональна квадрату амплитуды спиновых флуктуаций. Вычисление λ самосогласованным образом с использованием выражения для свободной энергии дает в непосредственной близости T_C

$$\lambda(T) \sim \left(\frac{T}{E_F} \right)^{4/3}.$$

Таким образом, λ доминирует над $2I\chi$ в температурной зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$. С увеличением T зависимость $\chi^{-1}(T)$ становится практически линейной. Следует заметить, что кюри-вейссовское поведение в спин-флуктуационном подходе имеет происхождение, весьма отличное от модели Гейзенберга. Закон Кюри–Вейсса приблизительно выполняется не только для слабых ферромагнетиков, но также и для почти ферромагнитных металлов, где

$$0 < 1 - 2I\chi_p(0) \ll 1,$$

например для Pd, HfZr₂. Константа Кюри определяется только электронной структурой около уровня Ферми и, в отличие от гейзенберговских магнетиков, не зависит от намагниченности насыщения.

При $0 < 2I\chi_p(0) - 1 \ll 1$ флуктуации приводят к значительному уменьшению температуры Кюри по сравнению с теорией Стонера:

$$T_C \sim (2I\chi_p(0) - 1)^{3/4} E_F. \quad (4.62)$$

Вблизи T_C имеем

$$M(T) \sim (T_C^{4/3} - T^{4/3})^{1/2}. \quad (4.63)$$

Соответствующие результаты для слабого коллективизированного антиферромагнетика можно представить в виде

$$T_N \sim (2I\chi_Q - 1)^{2/3}, \quad M_Q(T) \sim (T_N^{3/2} - T^{3/2})^{1/2}. \quad (4.64)$$

Здесь χ_Q и M_Q — неоднородная восприимчивость невзаимодействующей системы и намагниченность подрешетки, которым соответствует волновой вектор антиферромагнитной структуры Q , $2I\chi_Q - 1 \ll 1$. Электронная теплоемкость слабо- и почти ферромагнитных металлов существенно увеличивается за счет спиновых флуктуаций:

$$C(T) \sim T \ln(\min[|1 - IN(E_F)|, T/E_F]) \quad (4.65)$$

(см. также приложение G). В случае слабого антиферромагнетика логарифмический фактор отсутствует и вклад спиновых флуктуаций в соответствии с [26] имеет вид

$$\delta C(T) \sim |1 - 2I\chi_Q|^{1/2} T. \quad (4.66)$$

Так устраняются главные трудности теории Стонера для слабых коллективизированных магнетиков. Попытки обобщить подход спиновых флуктуаций на сильные коллективизированные ферромагнетики (например на переходные металлы) были сделаны в [26, 297, 300–302]. В частности, интерполяционная теория в рамках метода интегрирования по траекториям рассматривается в [26]. Важный недостаток данных теорий заключается в том, что спин-флуктуационные эффекты принимаются во внимание только для конечных температур, однако основное состояние описывается в соответствии с теорией Стонера. Этот подход неприменим в случае сильных корреляций, который обсуждается в разд. 4.6.

Вообще говоря, уравнения спин-флуктуационных теорий довольно сложны и требуют численных расчетов. По указанным причинам представляют интерес простые подходы, которые дают аналитические выражения. Вариант такого подхода может быть основан на введении эффективной температуры T_{eff} , которая связана с эффектом размытия электронной плотности состояний спиновыми флуктуациями [303]. Эта величина может быть подставлена в функции распределения Ферми при вычислении термодинамических средних.

Рассмотрим локальное приближение для спиновых флуктуаций [300–303]. Для пятикратно вырожденной d -полосы среднее от квадрата амплитуды флуктуаций в парамагнитной области оценивается как

$$v^2 = \frac{3UT}{10(1 - 2U\chi_0)}, \quad (4.67)$$

где U — хаббардовское отталкивание на узле,

$$\chi_0 = -\frac{1}{2\pi} \int f(E) \text{Im}[G(E)]^2 dE \quad (4.68)$$

является локальной восприимчивостью, величина

$$G(E) = \int \frac{N(E')}{E - E' - \Sigma(E)} dE' \quad (4.69)$$

есть диагональная по узлам функция Грина, $\Sigma(E)$ — собственная энергия. Следует заметить, что в отличие от критерия Стонера $2U\chi_p > 1$ условие $2U\chi_0 > 1$, которое соответствует формированию локальных магнитных моментов (или возникновению расщепления Хаббарда, что означает перестройку основного состояния), в таких подходах обычно не удовлетворяется.

Эффективная размытая плотность состояний определяется следующим образом:

$$\tilde{N}(E) = -\frac{1}{\pi} \int \frac{N(E') \operatorname{Im} \Sigma(E)}{[E - E' - \operatorname{Re} \Sigma(E)]^2 + [\operatorname{Im} \Sigma(E)]^2} dE'. \quad (4.70)$$

В низшем порядке по флуктуациям

$$\operatorname{Im} \Sigma(E) = -\pi N(E) v^2, \quad (4.71)$$

так что флуктуации приводят к лоренцевскому размытию. При вычислении интегралов, которые включают функцию Ферми, это размытие можно принять во внимание введением эффективного размывания распределения Ферми:

$$\frac{\partial f(E)}{\partial E} \rightarrow -\frac{1}{\pi} \int \frac{\operatorname{Im} \Sigma(E')}{[E' - E - \operatorname{Re} \Sigma(E')]^2 + [\operatorname{Im} \Sigma(E')]^2} \frac{\partial f(E')}{\partial E'} dE'. \quad (4.72)$$

Используя около уровня Ферми линейное приближение

$$\operatorname{Re} \Sigma(E) = \Sigma' E, \quad f(E) \simeq \frac{1}{2} - \frac{E}{4T}, \quad (4.73)$$

получаем простой аналитический результат

$$\frac{\partial \tilde{f}(E)}{\partial E} = -\frac{1}{4\kappa T} = -\frac{1}{4T_{\text{eff}}}, \quad (4.74)$$

$$\kappa = \left[\frac{2}{\pi} (1 - \Sigma')^{-1} \operatorname{arctg} \frac{2T(1 - \Sigma')}{\pi v^2 N(E_F)} \right]^{-1}.$$

Эффективная температура $T_{\text{eff}} = \kappa T$, определенная в (4.74), может быть значительно больше, чем T . Тогда температура Кюри $T_C = T_S/\kappa$ заметно перенормирована по сравнению со стонеровским значением T_S . Эффект понижения температуры Кюри становится заметнее в присутствии особенностей плотности состояний.

Другой подход, основанный на введении температуры спиновых флуктуаций, развит Моном и Вольфартом [304]. Следуя [305], они использовали разложение Гинзбурга—Ландау для обратной восприимчивости

$$\frac{H}{M} = A + BM^2 + B(3\langle m_{\parallel}^2 \rangle + 2\langle m_{\perp}^2 \rangle), \quad (4.75)$$

где, так же как в теории Стонера,

$$A = -\frac{1}{2\chi(0)} \left(1 - \frac{T^2}{T_S^2} \right), \quad B = \frac{1}{2\chi(0)M_0^2}, \quad (4.76)$$

а $\chi(0)$ — усиленная восприимчивость, имеющая вид

$$\frac{1}{\chi(0)} = \frac{1}{N_{\uparrow}(E_F)} + \frac{1}{N_{\downarrow}(E_F)} - \frac{1}{2}. \quad (4.77)$$

Равновесный магнитный момент определяется как

$$M_0^2 = \left| \frac{A}{B} \right|_{T=0},$$

а $\langle m_{\parallel}^2 \rangle$ и $\langle m_{\perp}^2 \rangle$ — средние квадратичные величины продольных и поперечных локальных флуктуирующих моментов (коэффициенты в (4.75) определены условием обращения в нуль скалярных произведений (\mathbf{Mm}) в свободной энергии). Перенормировка коэффициентов A и B вследствие последнего члена в (4.75) рассматривалась путем разложения по степеням намагниченности

$$B(3\langle m_{\parallel}^2 \rangle + 2\langle m_{\perp}^2 \rangle) = a_1 - a_2 M^2 + a_3 M^4. \quad (4.78)$$

Выражение для a_1 может быть представлено через спин-флуктуационную восприимчивость

$$a_1(T) = \frac{1 - t_C^2}{\chi_{\text{sf}}(T)}, \quad t_C \equiv \frac{T_C}{T_S}, \quad (4.79)$$

где T_C — истинное значение температуры Кюри, перенормированное спиновыми флуктуациями. При $T = T_C$ получаем

$$\chi_{\text{sf}}(T_C) = \frac{\langle m^2 \rangle}{3T_C}, \quad \langle m^2 \rangle = \frac{1}{3}(3\langle m_{\parallel}^2 \rangle + 2\langle m_{\perp}^2 \rangle). \quad (4.80)$$

Амплитуда флуктуаций момента около T_C имеет вид

$$\langle m^2 \rangle_{T_C} = \frac{3}{5} M_0^2 (1 - t_C^2), \quad (4.81)$$

так что

$$a_1(T_C) = 5 \frac{T_C}{M_0^2}. \quad (4.82)$$

Уравнение для T_C , $A' = A + a_1 = 0$, запишется как

$$\left(\frac{T_C}{T_S} \right)^2 + \frac{T_C}{T_{\text{sf}}} - 1 = 0, \quad (4.83)$$

где характерная температура, описывающая влияние флуктуаций,

$$T_{sf} = \frac{M_0^2}{10\chi(0)}. \quad (4.84)$$

Выражение (4.83) несколько отличается от соответствующего результата более строгой теории для слабых коллективизированных ферромагнетиков, полученного Лонзаричем и Тайллефером [305]:

$$\left(\frac{T_C}{T_S}\right)^2 + \left(\frac{T_C}{T_{sf}}\right)^{4/3} - 1 = 0, \quad (4.85)$$

где зависимость $T^{4/3}$ возникает благодаря конечности волнового вектора обзона.

Парамагнитная восприимчивость в рамках подхода [304] определяется следующим образом:

$$2\frac{\chi(0)}{\chi(T)} = t_C^2 \left(\frac{T}{T_C}\right)^2 + (1 - t_C^2)\frac{T}{T_C} - 1. \quad (4.86)$$

Кривые $\chi(T)$ интерполируют между законом Кюри–Вейсса (флуктуации спина преобладают, $t_C = 0$) и квадратичным законом Стонера (одночастичные возбуждения играют главную роль). Константа Кюри полностью определяется ферромагнитной восприимчивостью $\chi(0)$.

Определяя T_S и $\chi(0)$ из зонных расчетов, Мон и Вольфарт получили значения температуры Кюри для металлов группы железа (табл. 4.5), находящиеся в хорошем согласии с экспериментальными данными (хотя следует отметить значительную неопределенность используемых параметров). Также выполнены вычисления для некоторых соединений Y–Co и Y–Fe и боридов. Результаты оказались близки к универсальной кривой, которая показывает зависимость T_C/T_{sf} как функцию T_S/T_{sf} (рис. 4.9).

Таблица 4.5

Стонеровское и перенормированное значения точки Кюри T_S и T_C , температура спиновых флуктуаций T_{sf} и флуктуирующий магнитный момент при T_C^{calc} для металлов группы железа; $t_C = T_C^{\text{exp}}/T_S$ [304]

	T_S	T_{sf}	T_C^{calc}	T_C^{exp}	$\langle m^2 \rangle^{1/2}$	t_C
Fe	2560	1293	1068	1043	1,52	0,41
Co	2240	2439	1436	1388	0,93	0,62
Ni	1790	759	656	631	0,42	0,35

Эти результаты позволяют оценить роль флуктуационных эффектов в различных металлах. Значение t_C может считаться количественной мерой таких эффектов: согласно [304], имеем $t_C > 0,5$ для стонеровских систем

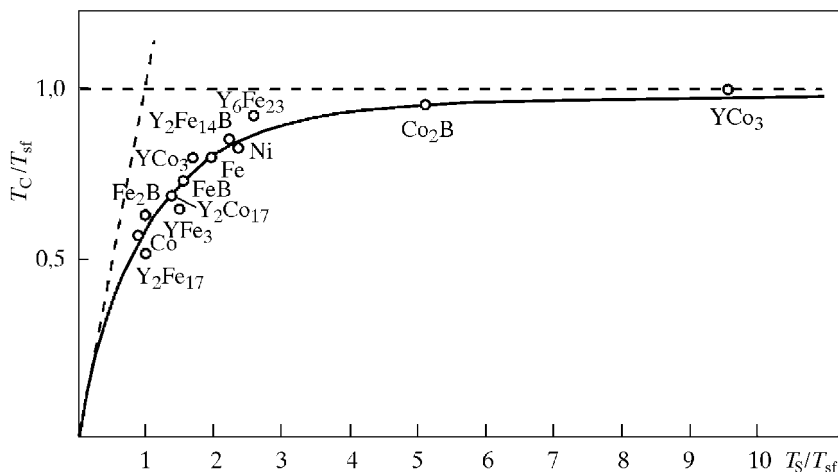


Рис. 4.9. Сравнение уравнения (4.86) и экспериментальной температуры Кюри для металлов группы железа и интерметаллических систем. Асимптоты соответствуют чисто флуктуационному и чисто стонеровскому поведению

и $t_C < 0,5$ для систем с флуктуациями. Большие значения M_0 подавляют флуктуации вследствие сильных молекулярных полей, а восприимчивость $\chi(0)$ в сильных полях работает в противоположном направлении, понижая T_{sf} и усиливая флуктуации магнитных моментов при низких температурах. Хотя значение M_0 в железе в 15 раз больше, чем в никеле, значение $\chi(0)$ в Ni меньше, поскольку он «более сильный» ферромагнетик, так как находится близко к пределу насыщения. Поэтому флуктуационные эффекты в обоих металлах оказываются сопоставимыми. В то же время большого значения M_0 в кобальте достаточно для подавления флуктуационных эффектов, так что T_{sf} даже больше, чем T_S , и T_C определяется главным образом одночастичными возбуждениями. Следует отметить, что эти выводы отличаются от результатов [291], согласно которым флуктуации играют важную роль в Fe и Co, тогда как Ni удовлетворительно описывается теорией Стонера с учетом особенностей плотности состояний.

4.5. Электронная структура и свойства полуметаллических ферромагнетиков

Противоположность слабым коллективизированным ферромагнетикам представляет собой предельный случай «сильного» ферромагнетизма с большим значением спинового расщепления. В старой теории Стонера (см. разд. 4.3) рассматривалось сильно ферромагнитное решение, в котором спиновое расщепление превышает уровень Ферми и одна спиновая

подзона пуста или полностью заполнена. Считалось, что такая ситуация (для дырочного случая) соответствует ферромагнитному никелю. Однако современные зонные вычисления в рамках метода функционала спиновой плотности [24] опровергли это предположение (плотность состояний на уровне Ферми со спином вверх оказалось малой, но конечной, см. рис. 2.25).

В то же время зонные расчеты привели к открытию реальных магнетиков, которые подобны сильным стонеровским ферромагнетикам. Расчеты де Гроота и др. зонной структуры для сплава Гейслера NiMnSb [306], PtMnSb [306–308] со структурой C_{1b} (MgAgAs) показывают, что уровень Ферми для одной из проекций спина находится в энергетической щели. Так как эти системы ведут себя как изоляторы лишь для одного значения σ , они были названы «полуметаллическими ферромагнетиками» (ПМФ). Позже подобная картина была получена для CoMnSb [309], ферримагнитного FeMnSb [310], антиферромагнитного CrMnSb [308]. Вычисления зонной структуры для большой группы ферро- и антиферромагнитных сплавов Гейслера из другого ряда T_2MnZ ($T = Co, Ni, Cu, Pb$) со структурой $L2_1$ показывают, что состояние, близкое к ПМФ ($N(E)$ практически равно нулю), имеет место в системах Co_2MnZ с $Z = Al, Sn$ [311] и $Z = Ga, Si, Ge$ [312]. (В структуре $L2_1$ все четыре подрешетки в гцк-решетке заполнены атомами T, Mn и Z, тогда как в структуре C_{1b} некоторые из позиций пусты, так что симметрия понижается до тетраэдрической.) Помимо этого, полуметаллическое состояние обнаружено в зонных расчетах для CrO_2 (структура рутила) [313, 314], UNiSn (C_{1b} -структура) [315, 316], Fe_3O_4 [317].

Ситуация резко различных состояний для спина вверх и для спина вниз, которая реализована в ПМФ, интересна для общей теории коллективизированного магнетизма [318, 737]. Схема формирования «полуметаллического» состояния в сплавах Гейслера может быть описана следующим образом [306, 308, 311, 316]. В пренебрежении гибридизацией атомных состояний T и Z d -зона марганца для упомянутых структур характеризуется широкой энергетической щелью между связывающими и антисвязывающими состояниями. Из-за сильного внутриатомного (хундовского) обмена для ионов марганца в ферромагнитном состоянии подзоны со спинами вверх и вниз значительно раздвинуты. Одна из спиновых подзон близко подходит к p -зоне лиганда, и поэтому соответствующая щель частично или полностью размыта p - d -гибридизацией. Энергетическая щель в другой подзоне сохраняется и может совпадать при известных условиях с уровнем Ферми, что дает ПМФ-состояние. Для структуры C_{1b} имеем истинную щель, а для структуры $L2_1$ — глубокую псевдощель. Это связано со значительным изменением в характере p - d -гибридизации (особенно между p - и t_{2g} -состояниями) в отсутствие центра инверсии, что имеет место для C_{1b} -структуры. Таким образом, последняя структура более благоприятна для состояния ПМФ.

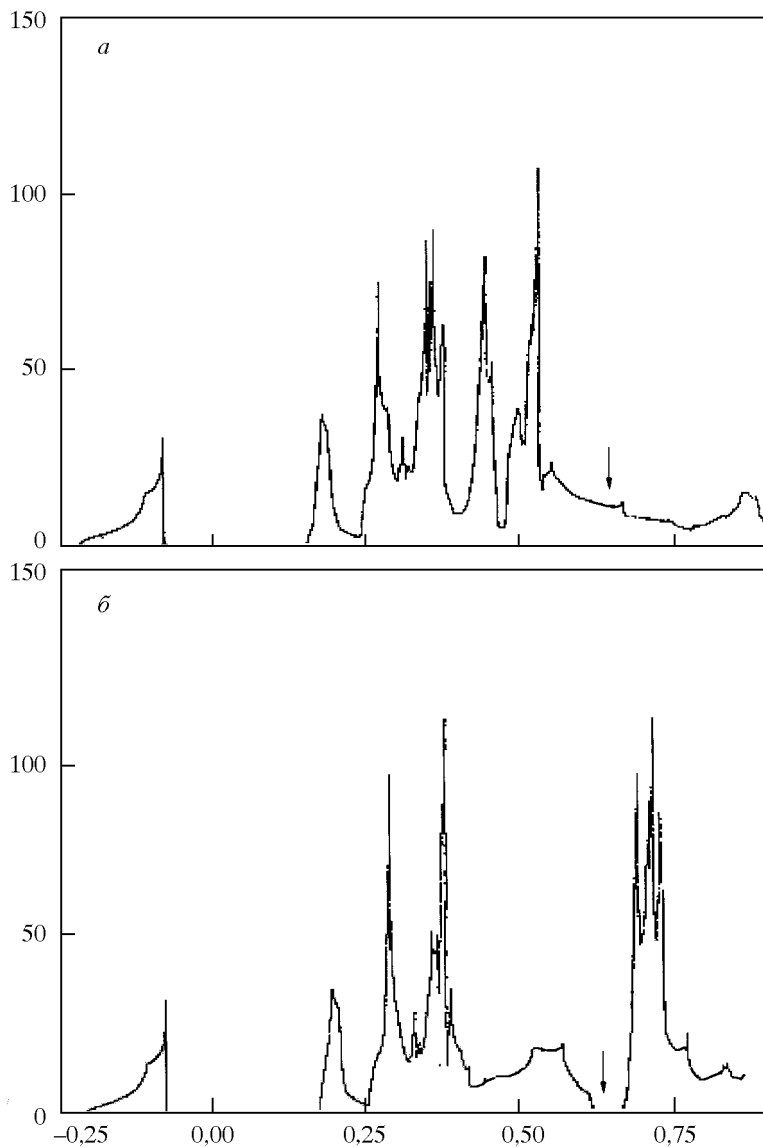


Рис. 4.10. Плотность состояний (Ry^{-1}) в PtMnSb [307]: (a) — спин вверх, (б) — спин вниз. Уровень Ферми — стрелка

Согласно [324], подобные факторы ответственны за щель в парциальной плотности состояний для одной из позиций марганца (Mn(I)) в соединении Mn_4N , структура которого получается из структуры T_2MnZ удалением некоторых атомов. Качественно близкий механизм, который основывается на сильном хундовском обмене и гибридизации между d -состояниями хрома и p -состояниями кислорода, рассматривается в [313] для CrO_2 . Как обсуждается в [311], стабильность ферромагнитного состояния является следствием различия в p - d -гибридизации для состояний с противоположными проекциями спина. Для описания такой ситуации авторы [311] ввели термин «ковалентный магнетизм», подчеркнув отличие картины спектра от модели Стонера, где плотность состояний с противоположными проекциями спина отличается на постоянную величину спинового расщепления. Результаты вычислений зонной структуры показаны на рис. 4.10–4.13.

Интерес к полуметаллическим ферромагнетикам вызван в первую очередь их уникальными магнитооптическими свойствами [307, 308], которые тесно связаны с электронной структурой около уровня Ферми (отсутствие состояний с одной проекцией спина), что приводит к сильной асимметрии оптических переходов (см. разд. 5.7.3). В частности, большой магнитооптический эффект Керра наблюдался в $PtMnSb$ (для других соединений этого ряда эффект меньше из-за малости релятивистских взаимодействий для легких атомов).

Кроме того, ПМФ важны в связи с проблемой получения большого магнитного момента насыщения, поскольку, очевидно, их электронный

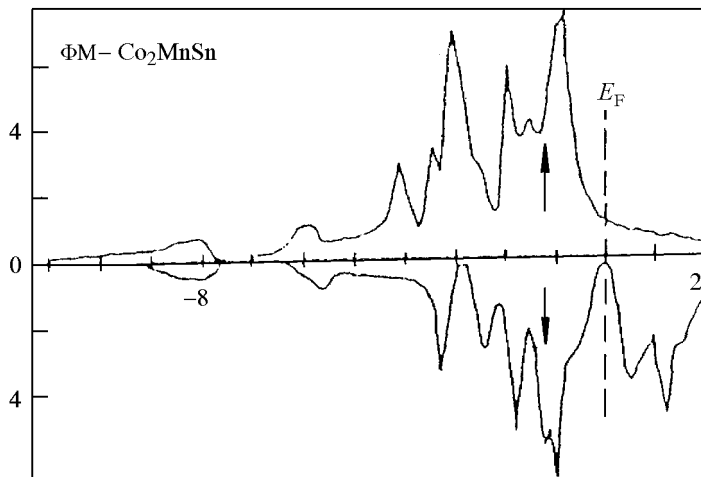


Рис. 4.11. Плотность состояний гейслеровых сплавов Co_2MnSn [311]

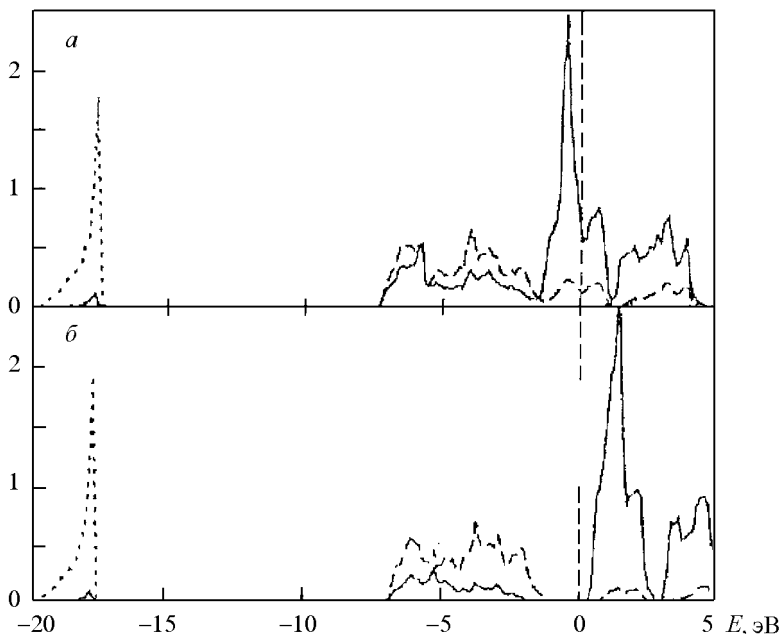


Рис. 4.12. Парциальная плотность состояний ($1/\text{эВ}$ на атом, энергия в эВ) для SrO_2 [313]. Сплошная линия соответствует $3d$ -состояниям Sr, пунктирная и штриховая линии — $2s$ и $2p$ состояниям кислорода; (а) — спин вверх, (б) — спин вниз

спектр благоприятен для максимальной спиновой поляризации (дальнейшее увеличение спинового расщепления в полуметаллическом состоянии не приведет к увеличению магнитного момента). Электронная структура, напоминающая полуметаллическую (глубокий минимум ПС на E_F для $\sigma = \downarrow$), обнаружена в системе сплавов Fe—Co [319] и в системах R_2Fe_{17} , $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с рекордным значением M_0 [320, 321]. Такой минимум типичен для систем с выраженными локальными магнитными моментами и возникает также в чистом железе (см. рис. 2.24). Отчетливые минимумы для состояний с $\sigma = \downarrow$ имеются в соединениях RCo_5 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [322]. Сравнение магнитных свойств большого ряда сплавов Y_nCo_m , Y_nFe_m с их электронной структурой, рассчитанной методом рекурсии, выполнено в [323]; состояние, близкое к ПМФ, получено для YCo_5 , YCo_7 , Y_2Co_{17} . Малые парциальные значения $N_{\uparrow}(E_F)$ также обнаружены в Mn_4N и Fe_4N для кристаллографической позиции Mn(I) [324–326].

Недавно интерес к полуметаллическому ферромагнетизму значительно увеличился в связи с открытием гигантского магнитосопротивления в ферромагнитных манганитах [688].

Магнитные свойства некоторых полуметаллических сплавов Гейслера представлены в табл. 4.3. Эти соединения обладают большим моментом в основном состоянии и высокой температурой Кюри. Сильный ферромагнетизм сплавов Гейслера связан главным образом с локальными моментами хорошо разделенных атомов Mn. Их интересная особенность состоит в том, что отношение Рудса—Вольфарта p_C/p_S может быть существенно меньше единицы. Кроме того, эффективный момент в парамагнитном состоянии, определенный из парамагнитной восприимчивости, заметно уменьшается с температурой.

Это поведение можно объяснить тем, что изменение электронной структуры в полуметаллических магнетиках при разрушении магнитного упорядочения особенно сильно — исчезает щель в электронном спектре. Температурная зависимость магнитного момента в парамагнитном состоянии может появиться из-за существования ближнего магнитного порядка (локальная плотность состояний подобна плотности состояний в ферромагнитном состоянии). С точки зрения многоэлектронной

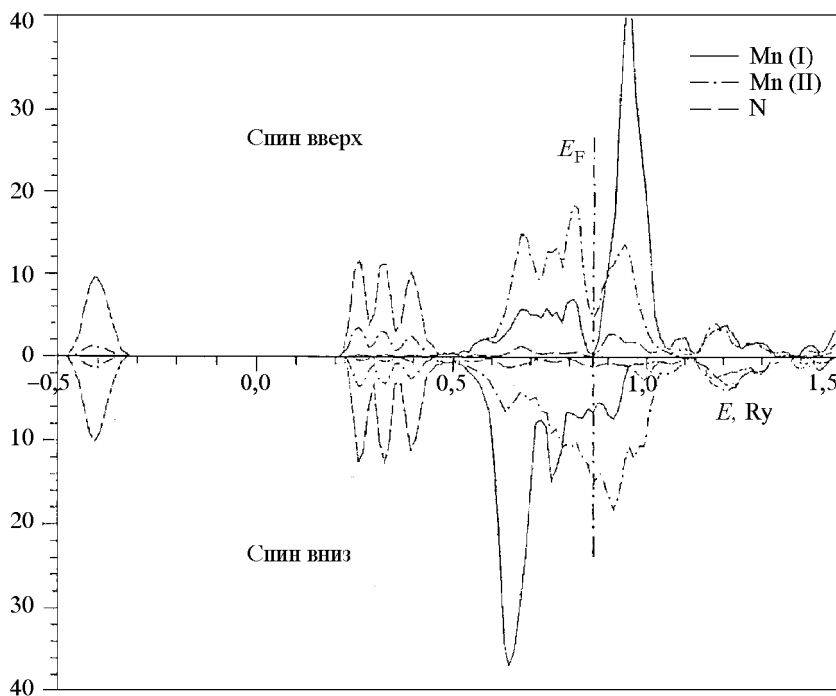


Рис. 4.13. Парциальная плотность состояний (1/Ry атом) для Mn_4N [324]

картины, уменьшение локального момента с увеличением температуры связано с отсутствием поправок к намагниченности основного состояния типа (G.49). Однако такие поправки имеют место при высоких температурах.

С теоретической точки зрения ПМФ также характеризуются отсутствием распада спиновых волн на электрон-дырочные пары с антипараллельными спинами (возбуждения Стонера). Таким образом, магноны существуют во всей зоне Бриллюэна, как и в гейзенберговских ферромагнетиках и вырожденных ферромагнитных полупроводниках. В отличие от обычных коллективизированных ферромагнетиков, эффекты электрон-магнонного взаимодействия (спин-поляронные эффекты) не замаскированы возбуждениями Стонера и могут изучаться в чистой форме.

В настоящее время имеются экспериментальные данные по нейтронному рассеянию в сплавах Гейслера Pd_2MnSn , Ni_2MnSn [327] и Cu_2MnAl [328]. Спиновые волны хорошо определены во всей зоне Бриллюэна, что составляет, согласно [26], критерий справедливости модели локализованных моментов. С точки зрения зонной теории, малость затухания магнонов можно объяснить тем, что парциальная плотность состояний атома Mn со спином вверх мала, так как соответствующая подзона почти пуста [311]. Можно ожидать, что затухание будет еще меньше при условии, что уровень Ферми для одной из проекций спина находится в энергетической щели. Поэтому целенаправленное исследование затухания спиновых волн при сравнении результатов для различных сплавов Гейслера из рядов T_2MnZ и TMnZ имеет большой интерес для проверки теории.

Как обсуждалось выше, p - d -гибридизация играет важную роль в сплавах Гейслера, так что они могут быть описаны обобщенной моделью решетки Андерсона (см. разд. 6.7). Однако эта модель сводится в предельных случаях к хаббардовской или s - d -обменной модели. В рамках последних моделей ПМФ описывается как насыщенный ферромагнетик, где величина спинового расщепления Δ превышает уровень Ферми.

Рассмотрим картину плотности состояний ПМФ в рамках s - d -обменной модели с учетом корреляционных эффектов [318, 329, 730]. Записывая

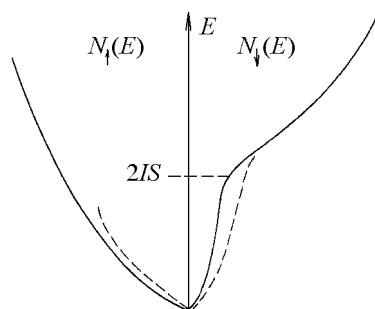


Рис. 4.14. Плотность состояний в s - d -модели для случая пустой полосы проводимости ($I > 0$). При $T = 0$ (сплошная линия) спин-поляронный хвост состояний со спином вниз достигает дна полосы. Штриховая линия соответствует конечной температуре [329]

разложение уравнения Дайсона (G.30), получаем

$$N_{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\sigma}(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - t_{\mathbf{k}\sigma}) - \sum_{\mathbf{k}} \delta'(E - t_{\mathbf{k}\sigma}) \operatorname{Re} \Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E) - \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\operatorname{Im} \Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E)}{(E - t_{\mathbf{k}\sigma})^2}. \quad (4.87)$$

Второй член в правой части (4.87) описывает перенормировку энергии квазичастиц. Третий член, который возникает из-за разреза собственной энергии $\Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E)$, описывает некогерентный (неквазичастичный) вклад вследствие рассеяния магнонов. Видно, что он не обращается

в нуль в энергетической области, соответствующей «чужой» спиновой подзоне с противоположной проекцией $-\sigma$. Картина плотности состояний для пустой зоны проводимости показана на рис. 4.14. $T^{3/2}$ -зависимость магнонного вклада в вычет (G.53), т. е. эффективной массы в нижней спиновой подзоне, и увеличение с температурой хвоста верхней подзоны приводят к сильным температурным зависимостям парциальных значений $N_{\sigma}(E)$ противоположного знака. Соответствующее поведение спиновой поляризации электронов проводимости $P(T) \simeq \langle S^z \rangle$ (см. (G.39)) подтверждается экспериментальными данными по полевой эмиссии из ферромагнитных

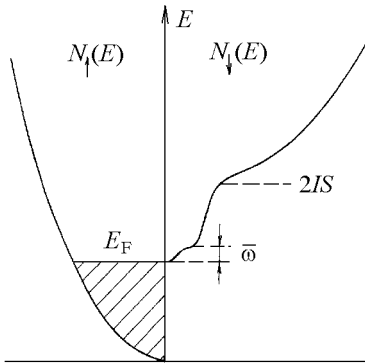


Рис. 4.15. Плотность состояний полуметаллического ферромагнетика с $I > 0$. Неквазичастичные состояния с $\sigma = \downarrow$ отсутствуют ниже уровня Ферми [329]

полупроводников [330] и кинетическим свойствам полуметаллических сплавов Гейслера [331].

Картина $N(E)$ около уровня Ферми в ПМФ (или вырожденных полупроводниках) оказывается также нетривиальной. Если пренебречь магнонными частотами в знаменателях (G.34), то парциальная плотность некогерентных состояний должна появляться скачком выше или ниже уровня Ферми для $I > 0$ и $I < 0$ соответственно из-за наличия функций распределения Ферми. Учет конечности магнонных частот $\omega_{\mathbf{q}} = Dq^2$ (D — константа спиновой жесткости) ведет к размытию этих особенностей на энергетическом интервале $\omega_{\max} \ll E_F$ (рис. 4.15, 4.16), причем величина $N(E_F)$ оказывается равна нулю. Для $|E - E_F| \ll \omega_{\max}$ получаем [329, 332]:

$$\frac{N_{-\alpha}(E)}{N_{\alpha}(E)} = \frac{1}{2S} \left| \frac{E - E_F}{\omega_{\max}} \right|^{3/2} \theta(\alpha(E - E_F)), \quad \alpha = \operatorname{sign} I. \quad (4.88)$$

С увеличением $|E - E_F|$ величина $N_{-\alpha}/N_{\alpha}$ стремится к постоянному значению, которое имеет порядок I^2 в рамках теории возмущений. В пределе сильной связи, где $|I| \rightarrow \infty$, имеем

$$\frac{N_{-\alpha}(E)}{N_{\alpha}(E)} = \frac{1}{2S} \theta(\alpha(E - E_F)), \quad |E - E_F| \gg \omega_{\max}. \quad (4.89)$$

Подобные вычисления для ферромагнетиков Хаббарда с сильными корреляциями и концентрацией электронов $n > 1$ дают [333]:

$$N_{\uparrow}(E) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} f(t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}) = \begin{cases} N_{\downarrow}(E), & E_F - E \gg \omega_{\max}, \\ 0, & E > E_F \end{cases} \quad (4.90)$$

(ср. (J.21)). Этот результат имеет простой физический смысл. Так как носители тока — бесспиновые двойки (дважды занятые узлы), электроны со спинами вверх и вниз могут извлекаться с равной вероятностью из состояний ниже уровня Ферми двоек. Вместе с тем, согласно принципу Паули, в однократно занятые состояния в насыщенном ферромагнетике могут быть добавлены только электроны со спином вниз.

Таким образом, спиновая поляризация $P(E)$ в сильных коллективизированных ферромагнетиках резко изменяется около E_F . В случае антиферромагнитного s – d -обмена (или в хаббардовском ферромагнетике) существуют занятые неквазичастичные состояния, что может привести к деполяризации электронов в фотоэмиссионных экспериментах. В то же время пустые неквазичастичные состояния могут наблюдаться в обратной фотоэмиссии. Поскольку эмиссионные эксперименты имеют не слишком высокое энергетическое разрешение, должны наблюдаться заметные отклонения от 100%-ной спиновой поляризации. Данные по фотоэмиссии в ПМФ NiMnSb [334] показывают поляризацию около 50%. Обсуждаемая картина может быть также проверена с помощью рентгеновской спектроскопии остоного уровня [734] и новых спектральных методов, особенно спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии (STM, см. [736, 737]).

Некогерентный вклад в плотность состояний должен приводить к специфическим вкладам в термодинамические и кинетические свойства. Неквазичастичные члены в электронной теплоемкости обсуждаются

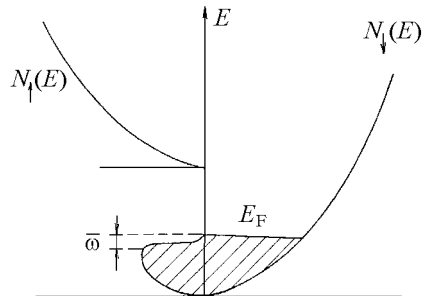


Рис. 4.16. Плотность состояний полуметаллического ферромагнетика с $I < 0$. Неквазичастичные состояния с $\sigma = \uparrow$ существуют ниже уровня Ферми [329]

в приложении G (см. (G.65)–(G.67)). Так как примесное сопротивление определяется зависимостью $N(E)$ около уровня Ферми, оно также содержит неквазичастичные вклады (разд. 5.3). Асимметрия $N(E)$ должна привести к заметному вкладу в термоэлектродвижущую силу.

Особенности электронной структуры ПМФ должны четко наблюдаться и при исследовании ядерной магнитной релаксации [318, 733]. Линейный по температуре вклад Корринги в продольную ядерную скорость релаксации, которая, как правило, доминирует для ферромагнитных металлов, определяется поперечной спиновой восприимчивостью и дается формулой Мория [335, 336]:

$$\frac{1}{T_1} = -\frac{A^2 T}{2\pi\omega_n} \text{Im} \sum_{\mathbf{q}} \langle \langle S_{\mathbf{q}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle \rangle_{\omega} = \pi A^2 T F N_{\uparrow}(E_F) N_{\downarrow}(E_F), \quad (4.91)$$

где ω_n — частота ЯМР; A — постоянная сверхтонкой структуры; F — обменный коэффициент усиления. (Детальное обсуждение и сравнение различных вкладов в $1/T_1$, включая орбитальные, имеется в статье [335].) В то же время поперечная скорость релаксации содержит вклад от продольной восприимчивости:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\pi}{4} A'^2 T F' [N_{\uparrow}^2(E_F) + N_{\downarrow}^2(E_F)] \quad (4.92)$$

(вообще говоря, A' и F' отличаются от A и F). Пренебрегая для простоты обменным расщеплением и зависимостью спина от элементов матрицы сверхтонкого взаимодействия, находим

$$\frac{1/T_2}{1/T_1} = \frac{[N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)]^2}{4N_{\uparrow}(E_F)N_{\downarrow}(E_F)} > 1. \quad (4.93)$$

Можно видеть, что $1/T_1 = 1/T_2$ в парамагнитных металлах, но отношение (4.93) должно значительно отличаться от единицы в коллективизированных ферромагнетиках с заметной зависимостью $N(E)$. Фактически $1/T_2$ превышает в несколько раз $1/T_1$ в железе и никеле [336].

В ПМФ вклад (4.91) исчезает, что связано с отсутствием процессов распада магновов на стонеровские возбуждения, тогда как величина $1/T_2$, которая определяется процессами без переворота спина электронов, должна иметь обычное поведение. Чтобы получить температурную зависимость $1/T_1$ в ПМФ, рассмотрим вклад двухмагнанных процессов. Используя (G.24), получаем в соответствии с [337, 338]:

$$\frac{1}{T_1^{(2)}} = \frac{A^2 T S}{\pi\omega_n} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\gamma_{\mathbf{q}}^{(2)}(\omega_n)}{\omega_{\mathbf{q}}^2} = \frac{12\pi^{1/2}}{S} \left(\frac{v_0}{16\pi^2} \right)^2 \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \frac{T^{5/2}}{D^{7/2}} (k_{F\uparrow}^2 + k_{F\downarrow}^2). \quad (4.94)$$

Качественно зависимость $T^{5/2}$ может интерпретироваться как закон Корринги с величиной $N_{\downarrow}(E_F)$, замененной на «тепловое» значение плотности

неквазичастичных состояний, которое пропорционально $T^{3/2}$. Экспериментально сильные отклонения от линейного закона Корринги наблюдались при измерении $1/T_1$ в ПМФ NiMnSb [339]. При не слишком низких температурах $T > 250$ К ($T_C = 750$ К) получена зависимость

$$1/T_1(T) = aT + bT^{3,8}.$$

В ферримагнетике Mn_4N с $T_C = 750$ К ядерная магнитная релаксация исследована для позиции Mn(I) (узкая линия ЯМР получена только для нее) [340]. Для $T < 77$ К поведение $1/T_1(T)$ линейно, а при более высоких температурах имеет место квадратичный закон. Двухмагنونные вклады дают поправку к $1/T_1$ и в «обычных» ферромагнетиках, причем с ростом температуры ее зависимость меняется от $T^{5/2}$ к $T^{3/2}$ [733].

4.6. Магнетизм сильно коррелированных *d*-систем

Для стандартных подходов в теории магнетизма коллективизированных электронов (зонные расчеты, спин-флуктуационные теории) наиболее трудны системы, в которых сильные межэлектронные корреляции приводят к радикальной перестройке электронного спектра — формированию хаббардовских подзон. Это оксиды и сульфиды переходных металлов с большой энергетической щелью, например MeO (Me = Ni, Co, Mn), NiS₂ [25], базовые системы для медь-оксидных высокотемпературных сверхпроводников La₂CuO₄ и YBa₂Cu₃O₆. При низких температурах последние антиферромагнитны, так что щель можно было бы трактовать как слэтеровскую, т. е. связанную с АФМ упорядочением. Однако щель сохраняется и в парамагнитной области и имеет поэтому природу Мотта—Хаббарда.

Стандартные зонные вычисления с использованием метода функционала плотности [341] не дают удовлетворительного объяснения изоляторных свойств соединений MeO. Разумное значение величины щели в MeO- и CuO₂-плоскостях может быть получено при использовании специальных расчетных методов, которые некоторым образом учитывают корреляции Хаббарда (например подход поправок самодействия (SIC) [77, 342], который рассматривает притяжение электронов полем, сформированным дырками, см. разд. 2.4). Первопринципные вычисления [343] дают приемлемые значения параметра Хаббарда в ПМ-оксидах, $U = 6 \div 10$ эВ.

Расщепление Хаббарда возникает и в некоторых металлических ферромагнетиках, в частности в твердом растворе Fe_{1-x}Co_xS₂, имеющем структуру пирита, CrO₂ [26]. Для последнего соединения имеются соответствующие прямые оптические данные [344]. Спонтанное спиновое расщепление выше точки Кюри, которое наблюдается в металлах группы железа, может быть также интерпретировано с точки зрения хаббардовских подзон.

Для рассмотрения проблемы ферромагнитного упорядочения в узких зонах с экспериментальной точки зрения обсудим систему $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$. Согласно [345], ее электронная структура довольно проста: все электроны, ответственные и за проводимость, и за магнетизм, принадлежат одной и той же узкой e_g -полосе. CoS_2 — ферромагнитный металл с сильными корреляциями, FeS_2 — диамагнитный изолятор. Зонные расчеты этих соединений [346] демонстрируют, что CoS_2 имеет почти полуметаллическую ферромагнитную структуру.

Экспериментальные исследования магнитных свойств $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ выполнены в [347]. Наиболее интересная особенность — возникновение ферромагнетизма при удивительно малых электронных концентрациях $n = x < 0,05$. Магнитный момент равняется $1\mu_B$ в широком концентрационном интервале $0,15 < n < 0,95$, а магнитное состояние ненасыщено при $n < 0,15$. Однако, в отличие от обычных слабых коллективизированных ферромагнетиков, не имеется никаких признаков обменного усиления восприимчивости Паули выше T_C , а закон Кюри–Вейсса хорошо работает при произвольных электронных концентрациях, причем константа Кюри пропорциональна n . Такое поведение нельзя объяснить в рамках одноэлектронных подходов типа Стонера, например в приближении T -матрицы [348], что отражает важную роль локальных магнитных моментов (ЛММ). Неприменимость одноэлектронного подхода для сильно коррелированных систем показана в приложении Н.

Проблема описания ЛММ — ключевой момент теории сильного ферромагнетизма коллективизированных электронов. В теориях спиновых флуктуаций [26] ЛММ вводятся по существу со стороны (например статическое приближение в интеграле по траекториям, которое соответствует замене трансляционно-инвариантной системы разупорядоченной системой со случайными магнитными полями). Вместе с тем «многоэлектронная» (атомная) картина описывает ЛММ естественным образом. Роль сильных электронных корреляций в формировании ЛММ может быть качественно показана следующим способом. Если внутриузельное отталкивание Хаббарда U достаточно велико, то электронный спектр содержит хаббардовские подзоны однократно и двукратно занятых состояний. При $n < 1$ число пар мало и стремится к нулю при $U \rightarrow \infty$. Тогда однократно занятые состояния составляют ЛММ, а пустые узлы (дырки) являются носителями тока.

Наиболее простым способом формирование хаббардовских подзон можно описать, вычисляя электронную функцию Грина с использованием атомного представления Хаббарда (приложение Н). Это формирование противоречит картине ферми-жидкости, в частности теореме Латтинджера о сохранении объема под поверхностью Ферми: каждая из двух подзон, возникающих из зоны свободных электронов, содержит одно электронное состояние на спин. Таким образом, энергетический спектр коллективизированной электронной системы с ЛММ, в противоположность

слабым коллективизированным магнетикам, существенно отличается от энергетического спектра нормальной ферми-жидкости. В простейшем приближении «Хаббард-I» магнитное упорядочение есть результат сужения спиновых подзон, а не постоянного спинового расщепления (см. (H.10)). Поэтому условие существования ферромагнетизма в таких системах не должно совпасть с критерием Стонера, который соответствует неустойчивости немагнитной ферми-жидкости относительно малой спиновой поляризации. Ниже мы обсудим проблему ферромагнетизма в сильно коррелированных хаббардовских системах.

Строгое исследование ферромагнетизма в модели Хаббарда с $U \rightarrow \infty$ выполнил Нагаока [349]. Он доказал, что основное состояние для простой кубической и оцк-решетки в приближении ближайших соседей с числом электронов $N_e = N + 1$ (N — число узлов в решетке) обладает максимально возможным полным спином, т. е. является насыщенным ферромагнетиком. То же верно для гцк- и гпу-решеток с интегралом переноса $t < 0$, $N_e = N + 1$, или $t > 0$, $N_e = N - 1$. (Для других комбинаций знаков основное состояние является более сложным из-за расходимости плотности состояний на границе зоны.) Физический смысл теоремы Нагаока довольно прост. Для $N_e = N$, $U = \infty$ каждый узел однократно занят и движение электронов невозможно, так что энергия системы не зависит от спиновой конфигурации. При введении избыточного электрона (или дырки) его кинетическая энергия будет минимальна при однородном ферромагнитном спиновом упорядочении, поскольку оно не препятствует их движению. Нужно, однако, отметить, что доказательство теоремы Нагаока использует нетривиальные топологические соображения. В частности, оно не работает в одномерном случае, когда зависимость кинетической энергии от спиновой конфигурации отсутствует, поскольку нет замкнутых траекторий [349]. Очевидно, картина насыщенного ферромагнетизма сохраняется при малых конечных концентрациях носителей тока.

В случае полузаполненной зоны ($N_e = N$), $|t| \ll U$ основное состояние антиферромагнитно из-за кинетического обменного взаимодействия Андерсона (см. приложение D). Последнее возникает из-за увеличения кинетической энергии при виртуальных переходах электрона на соседние узлы, которые возможны при условии, что электрон на данном узле имеет противоположное направление спина. В системах с конечным U и $N_e \neq N$ имеет место конкуренция между ферро- и антиферромагнитным упорядочением (следует отметить, что, как показано в приложении D, кинетическое антиферромагнитное взаимодействие появляется даже в формальном пределе $U = \infty$ из-за поправок неортогональности, см. также [727]). Из вычисления энергии спиновой волны [349], следует, что ферромагнетизм сохраняется при условии

$$|t|/U < \alpha n, \quad (4.95)$$

где константа $\alpha \sim 1$ зависит от структуры кристаллической решетки. В то же самое время, антиферромагнетизм устойчив только

при $N_e = N$. В ранних работах предполагалось, что в промежуточной области формируются скошенные магнитные структуры [350]. Однако численные расчеты [351] показывают, что фактически происходит фазовое расслоение на изоляторные антиферромагнитные и металлические ферромагнитные области, причем все носители тока локализуются только в последних. Такое явление, по-видимому, наблюдается в некоторых сильнолегированных магнитных полупроводниках [352].

Проблема электронного и магнетонного спектров ферромагнетика Хаббарда с почти наполовину заполненной зоной может быть рассмотрена строго в спин-волновой области температур (см. приложение J). В целях получения простой интерполяционной схемы для произвольных концентраций носителей тока и температур используем простейший гамильтониан модели Хаббарда с $U \rightarrow \infty$, $n < 1$ в многоэлектронном представлении с внешним магнитным полем H :

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} X_{-\mathbf{k}}(0\sigma) X_{\mathbf{k}}(\sigma 0) - \frac{H}{2} \sum_i [X_i(++) - X_i(--)], \quad (4.96)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -t_{\mathbf{k}}$. Этот гамильтониан описывает движение носителей тока (дырок) на фоне локальных магнитных моментов — однократно занятых узлов. Следуя [353], рассмотрим динамическую магнитную восприимчивость (Н.14). Ее вычисление (см. приложение H) дает

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \left(2\langle S^z \rangle + \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})(n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow})}{\omega - H - E_{\mathbf{k}\uparrow} + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow}} \right) \times \\ \times \left(\omega - H - \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})(\varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\uparrow} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow})}{\omega - H - E_{\mathbf{k}\uparrow} + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow}} \right)^{-1}, \quad (4.97)$$

где в приближении «Хаббард-I» энергии $E_{\mathbf{k}\sigma}$ и числа заполнений $n_{\mathbf{k}\sigma}$ определены в (Н.12).

При вычислении статической магнитной восприимчивости χ необходимо тщательно рассмотреть пределы $H \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$, $q \rightarrow 0$ из-за неэргодичности ферромагнитного основного состояния. Действительно, простая подстановка $H = \omega = q = 0$ [354–356] дает только восприимчивость Паули, а не закон Кюри–Вейсса, что физически некорректно. Чтобы избежать потери вклада Кюри–Вейсса от локальных моментов, используем подход Тябликова [357] для модели Гейзенберга (см. приложение E). Применяя правило сумм

$$n_{\sigma} = \frac{1-c}{2} + \sigma \langle S^z \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \langle X_{-\mathbf{q}}(\sigma, -\sigma) X_{\mathbf{q}}(-\sigma, \sigma) \rangle$$

и спектральное представление (Е.18), находим уравнение для намагниченности

$$\langle S^z \rangle = \frac{1-c}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} N_B(\omega) \operatorname{Im} \sum_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}}(\omega) d\omega. \quad (4.98)$$

При малых концентрациях дырок $c \ll 1$ получаем, в соответствии с соотношениями Нагаока [349], насыщенный ферромагнетизм с

$$\langle S^z \rangle = \frac{1-c}{2} - \sum_{\mathbf{p}} N_B(\omega_{\mathbf{p}}), \quad \omega_{\mathbf{p}} = \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{p}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) f(\epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (4.99)$$

Магнетонный спектр (4.99) совпадает с точным результатом в первом порядке по $1/z$, где z — число ближайших соседей (см. приложение J).

Уравнение (4.98) может быть упрощено при условии $\langle S^z \rangle \ll 1$, которое имеет место и в парамагнитной области ($\langle S^z \rangle = \chi H$, $H \rightarrow 0$), и при $n \ll 1$ при произвольных температурах. Разложение знаменателя и числителя (4.9) по $\langle S^z \rangle$ и H имеет вид

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{\omega A_{\mathbf{q}\omega} + \langle S^z \rangle B_{\mathbf{q}\omega} + HC_{\mathbf{q}\omega}}{\omega - \langle S^z \rangle D_{\mathbf{q}\omega} - HP_{\mathbf{q}\omega}}. \quad (4.100)$$

Здесь величина

$$A_{\mathbf{q}\omega} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}}}{\omega + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} \left(1 + \frac{2}{1+c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}}{\omega + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} \right)^{-1} \quad (4.101)$$

определяет значение эффективного магнитного момента, а

$$D_{\mathbf{q}0} = - \sum_{\mathbf{k}} \frac{8E_{\mathbf{k}}}{(1+c)^2} \left(E_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial E_{\mathbf{k}}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \frac{f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}}}{\omega + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} \right) \times \\ \times \left(1 + \frac{2}{1+c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}}{\omega + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} \right)^{-1} \equiv J_0^{\text{eff}} - J_{\mathbf{q}}^{\text{eff}} \quad (4.102)$$

описывает эффективное обменное взаимодействие вследствие движения носителей тока. Грубо говоря, оно отличается от взаимодействия Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосиды (РККИ) заменой $s-d(f)$ -обменного параметра на интеграл переноса. Такая замена характерна для предела узкой зоны.

Намагниченность основного состояния для малой концентрации электронов $n \ll 1$ равняется

$$S_0 = \frac{n}{2} + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Im} \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}\omega} d\omega, \quad (4.103)$$

причем S_0 имеет ненулевое значение благодаря второму члену в скобках в (4.11) и формально мало по параметру $1/z$ (в простейшей «дебаевской модели») для электронного спектра $\epsilon_{\mathbf{k}} = a + bk^2$, $k < k_D$, получаем $S_0 = n/8$ [353]). Таким образом, для малых n имеем ненасыщенное ферромагнитное состояние, что находится в согласии с экспериментальными данными [347]. Вычисление критической электронной концентрации, при которой возникает ферромагнетизм, очевидно, требует более продвинутых приближений.

При $T > T_C$, полагая в (4.100) $\langle S^z \rangle = \chi H$, получаем уравнение для парамагнитной восприимчивости:

$$\frac{1-c}{2} + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{cth} \frac{\omega}{2T} \operatorname{Im} \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}\omega} d\omega = T \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{\chi B_{\mathbf{q}0} + C_{\mathbf{q}0}}{\chi D_{\mathbf{q}0} + P_{\mathbf{q}0}} + A_{\mathbf{q}0} \right). \quad (4.104)$$

Температура Кюри определяется условием $\chi(T_C) = \infty$. При малых n имеем (ср. с (E.25))

$$T_C = \frac{S_0}{2} \left(\sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}0}^{-1} \right)^{-1}. \quad (4.105)$$

Разлагая правую часть (4.104) по χ при $T_C \ll T \ll E_F$, получаем

$$\chi = -\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{C}{T - \theta}, \quad (4.106)$$

где первый член соответствует вкладу Паули, второй — вкладу Кюри–Вейсса от ЛММ, где

$$C = \frac{1}{2} S_0, \quad \theta = \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}0} > T_C \quad (4.107)$$

суть константа Кюри и парамагнитная температура Кюри. В первом приближении по n

$$\theta \simeq T_C \simeq C \frac{v_0}{2\pi^2} m^* k_F \epsilon_{\max}^2, \quad (4.108)$$

где

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad \frac{1}{m^*} = \left. \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k^2} \right|_{\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\max}}.$$

Следовательно, «многоэлектронный» подход обеспечивает простой вывод закона Кюри–Вейсса. Данный подход может быть обобщен и на узкозонную s – d -модель [353].

Рассмотренные концепции могут быть также полезны для общей теории металлического магнетизма. Очевидно, предположение о сильном (по сравнению с полной шириной зоны) межэлектронном отталкивании в целом несправедливо для переходных d -металлов. Однако оно может

быть верным для некоторых электронных групп около уровня Ферми. Эта идея использовалась в [288] для обсуждения ферромагнетизма металлов группы железа. Узкозонная модель Хаббарда применялась для описания группы «магнитных» состояний, которые формируют узкий пик плотности состояний, обусловленный «гигантскими» особенностями ван Хова (см. разд. 2.5). Корреляции для этих состояний должны быть сильными из-за малой ширины пиков $\Gamma \approx 0,1$ эВ. Остальные s -, p -, d -электроны формируют широкие зоны и слабо гибридизованы с «магнитными» электронными пиками. Состояния на пике ответственны за формирование ЛММ и другие магнитные свойства в Fe и Ni. Данная модель позволяет простым образом объяснить низкое (по сравнению с уровнем Ферми) значение температуры Кюри, которая, как следует из упомянутых соображений, порядка Γ .

В ферромагнитной фазе расщепление пиков со спином вверх и вниз $\Delta \approx 1 \div 2$ эВ $\ll \Gamma$ и структуры обоих пиков подобны. Так как более низкий пик заполнен, ситуация для «магнитных» электронов оказывается близкой к насыщенному ферромагнетизму, т. е. к полуметаллическому состоянию в обычной модели Хаббарда с большим U . В такой ситуации можно ожидать сильных (даже по сравнению со сплавами Гейслера) неквазичастичных эффектов. Они могут быть важны для объяснения экспериментальных данных по спиновой поляризации, полученных из фото-[358] и термоионной [359] эмиссии, которые существенно противоречат результатам зонных расчетов для Fe и Ni.

4.7. Магнетизм редкоземельных элементов и актинидов

Поскольку хорошо локализованные $4f$ -электроны сохраняют свой магнитный момент и в кристаллической решетке, редкоземельные металлы демонстрируют сильный магнетизм. Все «легкие» редкоземельные элементы (РЗ) от Ce до Eu имеют при низких температурах сложные антиферромагнитные структуры. Все «тяжелые» РЗ от Gd до Tm (кроме Yb, который является парамагнетиком Паули) — ферромагнетики при низких температурах. С увеличением температуры ферромагнитное упорядочение, как правило, меняется на антиферромагнитные спиральные структуры, за исключением Gd, который переходит непосредственно в парамагнитное состояние. Период спиральных структур заметно зависит от температуры, причем угол спирали уменьшается с понижением температуры.

В отличие от d -ионов $4f$ -ионы обычно довольно слабо подвержены влиянию кристаллического поля (см. разд. 1.3). Поэтому магнитные моменты редкоземельных металлов должны быть близки к моментам свободных ионов R. Однако имеются важные исключения, особенно среди легких редкоземельных элементов. Рассмотрим магнитные структуры РЗ-металлов [16, 17, 246].

Церий имеет АФМ упорядочение в β -фазе (двойная гпу-структура) с $T_N = 12,5$ К. Упорядоченный момент $0,62\mu_B$ мал по сравнению с моментом для иона Ce^{3+} ($2,51\mu_B$), что вероятно связано с влиянием сильного кристаллического поля на не слишком устойчивые f -оболочки.

Магнетизм празеодима определяется в большой степени существованием низколежащих возбужденных состояний иона Pr^{3+} . Празеодим имеет АФМ упорядочение ниже 25 К с упорядоченным моментом около $1\mu_B$.

Неодим обладает сложной АФМ структурой. Моменты на гексагональных узлах двойной гпу-решетки упорядочены при $T_N = 19,2$ К, а их значение модулируется вдоль оси $[1010]$ в базисной плоскости с амплитудой $2,3\mu_B$. Моменты на кубических узлах (в соседних плоскостях) упорядочиваются при 7,8 К, причем амплитуда модуляции имеет значение $1,8\mu_B$. Эти значения момента значительно меньше, чем для свободного иона ($3,2\mu_B$), из-за присутствия кристаллического поля.

Предварительные нейтронные исследования прометия $[360]$ показывают, что ниже 98 К возможно существование ферромагнитных областей с упорядоченным моментом $0,24\mu_B$, это требует проверки.

Кристаллическая структура самария содержит узлы с кубической и гексагональной симметрией. Магнитные моменты в гексагональных слоях упорядочиваются в коллинеарную АФМ структуру при 106 К, а в кубических слоях — при 13,8 К. Упорядоченные моменты чрезвычайно малы (приблизительно $0,1\mu_B$).

Европий, который имеет оцк-структуру, обладает ниже 90 К геликоидальной АФМ структурой с осью $[100]$ и упорядоченным моментом $5,9\mu_B$.

Магнитные структуры тяжелых редкоземельных элементов показаны на рис. 4.17. Гадолиний ферромагнитен с $T_C = 293$ К (см. также табл. 4.3). Ниже 232 К у него появляется конечный угол ферромагнитной спирали, который достигает максимального значения 75° при 180 К и уменьшается до 32° при низких температурах.

Тербий и диспрозий — ферромагнетики ниже 221 и 85 К соответственно. При более высоких температурах они имеют простую геликоидальную структуру, причем спиральный угол имеет заметную температурную зависимость.

Гольмий имеет ниже 20 К спиральную ферромагнитную структуру с

$$\mu_i^x = \mu_\perp \cos \mathbf{QR}_i, \quad \mu_i^y = \mu_\perp \sin \mathbf{QR}_i, \quad \mu_i^z = \mu_\parallel \quad (4.109)$$

и при более высоких температурах геликоидальную структуру.

В эрбии спиральное ферромагнитное состояние ($T < 20$ К) переходит в сложную спиральную структуру:

$$\mu_i^x = \mu_\perp \cos \mathbf{QR}_i, \quad \mu_i^y = \mu_\perp \sin \mathbf{QR}_i, \quad \mu_i^z = \mu_\parallel \cos \mathbf{QR}_i. \quad (4.110)$$

В интервале $52 < T < 84$ К появляется состояние статической продольной спиновой волны с

$$\mu_i^x = \mu_i^y = 0, \quad \mu_i^z = \mu \cos \mathbf{QR}_i. \quad (4.111)$$

Тулий имеет при низких температурах противофазную доменную структуру, где спины четырех слоев направлены вверх и трех слоев — вниз. В результате средний магнитный момент составляет $1\mu_B$, хотя момент на каждом узле равен $7\mu_B$. Выше 32 К реализуется состояние статической продольной спиновой волны.

Иттербий диамагнитен при $T < 270$ К и парамагнитен при $T > 270$ К. Парамагнетизм связан с присутствием «внутренне присущей» доли трехвалентных ионов Yb^{3+} .

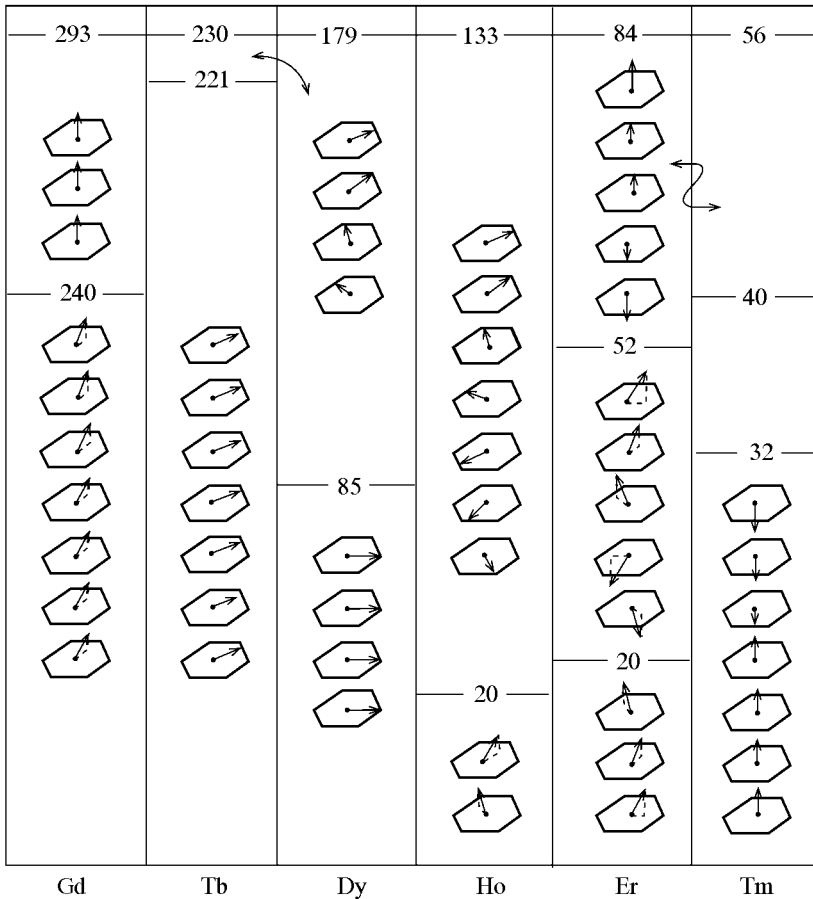


Рис. 4.17. Магнитные структуры тяжелых редкоземельных металлов в соответствующих температурных интервалах

Трехвалентные ионы лютеция имеют полностью заполненную $4f$ -оболочку и не обладают магнитным моментом. Поэтому Lu — парамагнетик Паули.

Теория магнитных свойств редкоземельных элементов детально разработана в течение 60—70-х годов XX века [15, 16, 265]. Здесь мы кратко обсудим некоторые пункты, уделяя особое внимание связи между магнетизмом и электронной структурой.

Хотя, в отличие от d -металлов, магнитные моменты в $4f$ -металлах имеют атомную природу, электронная структура зоны проводимости также влияет на магнитное упорядочение, поскольку обменное взаимодействие между хорошо разделенными f -спинами в различных узлах решетки устанавливается через носители тока (РККИ, косвенное взаимодействие Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосиды). В реальном пространстве это взаимодействие имеет осциллирующее и дальнедействующее поведение (см. приложение К).

Волновой вектор магнитной структуры \mathbf{Q} определяется минимумом функции $J(\mathbf{q})$. Феноменологически формирование спиральных магнитных структур может быть описано в модели Гейзенберга с взаимодействиями между ближайшими и следующими за ближайшими слоями J_1 и J_2 , так что

$$\cos Qc = -\frac{J_1}{4J_2}. \quad (4.112)$$

Однако в приближении свободных электронов $J(\mathbf{q})$, так же как и восприимчивость электронного газа

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(E_{\mathbf{k}}) - f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} = \frac{m^* k_F}{8\pi^2} \left(1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \right), \quad (4.113)$$

имеет максимум при $q = 0$, что соответствует коллинеарному ферромагнитному упорядочению. Иосида и Ватабе [361] получили сдвиг максимума к конечным q с учетом векторов обратной решетки \mathbf{g} (т. е. кристаллической структуры); другие факторы были учтены по теории свободных электронов. Вычисление для гпу-решетки с вектором \mathbf{Q} , параллельным оси c , дает

$$\frac{Q}{2k_F} \approx 0,11, \quad Qc = 48^\circ,$$

что находится в согласии с экспериментальными данными для Tm, Er и Ho ($Qc = 51^\circ$), но эта теория не объясняет магнитные структуры Tb и Dy, которые имеют ту же самую решетку.

Дальнейшее развитие теории связано с учетом реальной формы поверхности Ферми. Было понято, что $J(\mathbf{q})$ может иметь минимум в случаях, когда вектор \mathbf{q} соединяет большие конгруэнтные части поверхности Ферми (условие «нестинга»). Такая ситуация имеет место в коллективизированном антиферромагнетике Sr. Предполагалось [362], что в $4f$ -металлах

Q соответствует вектору «рук» вблизи точки L в зоне Бриллюэна редкоземельных элементов (см. разд. 2.8). Изменение этого вектора в РЗ ряду удовлетворительно объясняет экспериментальную тенденцию угла спирали. В частности, отсутствие «рук» в гадолинии соответствует ферромагнитному упорядочению.

Помимо топологии и формы поверхности Ферми, в магнитных фазах важная роль принадлежит энергетическим щелям около границ суперзоны, которые определяются магнитной структурой. Наиболее сильный выигрыш энергии возникает при условии, что щели находятся около поверхности Ферми (ситуация, напоминающая о правиле Юм-Розери в теории кристаллических структур, см. разд. 3.3). Влияние границы суперзоны на период спирали изучалось Эллиоттом и Веджвудом [363]. Они показали, что значение Q , полученное в [361], уменьшается с ростом величины энергетической щели. Этот факт объясняет наблюдаемую зависимость угла спирали от температуры, так как намагниченность подешетки уменьшается с увеличением температуры.

Альтернативный механизм, который влияет на угол спирали, предложен де Женном [364]. Он принял во внимание конечное значение среднего свободного пробега l для электронов проводимости, являющихся посредниками в обменном взаимодействии между $4f$ -моментами. Затухание электронных состояний, которое происходит из-за рассеяния, ослабляет дальнедействующую антиферромагнитную компоненту осциллирующего РККИ-взаимодействия и способствует ферромагнитному упорядочению. Поэтому Q должно уменьшаться с уменьшением l . Так как значение локализованного спина уменьшается от Gd к Tm, магнитное сопротивление изменяется от $10 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ в Tm до $120 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ в Gd, что соответствует l от 40 до 5 Å. Таким образом, сильное магнитное рассеяние может объяснить отсутствие антиферромагнетизма в гадолинии. Увеличение l с понижением T должно дать тенденцию, которая противоположна экспериментальным данным и влиянию границ суперзоны. Совместное действие обоих механизмов на угол спирали рассматривалось Мива [365].

Федро и Арай [366] исследовали влияние на угол спирали логарифмических поправок кондовского типа к электронному спектру (см. (G.73)). Они получили сильный эффект для отрицательного знака s - f -обменного параметра I , как и в проблеме Кондо (см. гл. 6). Однако это предположение нереалистично для редкоземельных элементов, у которых $I > 0$. Кроме того, учет спиновой динамики приводит к значительному размытию логарифмических расходимостей Кондо [367].

Феноменологическая трактовка формирования соразмеримых и несоизмеримых магнитных структур в редкоземельных элементах и их температурной эволюции выполнена Дзялошинским [368].

В последнее время исследуются неоднородности спиральных структур. В частности, обнаружены так называемые «bunching» и «spin slip»

(см., напр., [369]). К этой проблеме широко применяются методы мессбауэровской и μ SR спектроскопии [370].

Магнитные свойства металлов ряда актинидов определяются локализованными $5f$ -электронами. Как обсуждалось в разд. 1.1, их магнетизм усиливается с увеличением атомного номера. Легкие актиниды (Th, Pa, U) обладают обычным парамагнетизмом Паули и удовлетворительно описываются моделью, в которой коллективизированные $5f$ -электроны формируют широкие зоны, так что критерий Стонера не удовлетворяется. Нептуний и плутоний имеют «почти ферромагнитные» свойства подобно Pt и Pd. Их магнитная восприимчивость проявляет немонотонную температурную зависимость при низких T , причем наблюдаются заметные спин-флуктуационные T^2 -вклады в сопротивление и усиленная теплоемкость.

Магнитная восприимчивость америция, хотя имеет несколько большее значение, слабо зависит от температуры. Однако его магнитные свойства уже могут быть описаны в рамках модели локализованных $5f$ -электронов, так как ион Am^{3+} (конфигурация $5f^6$) обладает, как и ион Sm^{3+} , основным термом с нулевым значением J , причем первое возбужденное состояние с $J = 1$ расположено выше примерно на 500 К. Следовательно, америций должен обладать парамагнетизмом ван Флека.

В Cm, Bc и Cf (другие тяжелые актиниды не исследованы) при высоких температурах справедлив закон Кюри–Вейсса, а эффективные магнитные моменты находятся в согласии со значениями для соответствующих трехвалентных ионов [371]. Таким образом, схема связи Рассела–Саундерса является хорошим приближением. Экспериментальные данные по нейтронному рассеянию показывают, что α -кюриум с двойной густоупорядоченной антиферромагнитно ниже 50 К. В то же время метастабильный гцк β -кюриум обладает ниже 205 К конечным моментом насыщения приблизительно $0,4\mu_B$ и, вероятно, имеет ферромагнитный порядок. α -Bc – антиферромагнетик с $T_N = 22 \div 34$ К, согласно данным различных авторов. Выводы относительно магнетизма в α -Cf противоречивы. В работе [372] было обнаружено АФМ упорядочение ниже примерно 60 К, которое сменяется ферро- или ферримагнитным упорядочением ниже 32 К. Лишь один переход при 51 К в ферромагнитное (или ферримагнитное) состояние с $\mu_0 = 6,1\mu_B$ наблюдался в [373]. В кубических β -Bc и β -Cf магнитное упорядочение не найдено.

Актинидные интерметаллические и изоляторные соединения проявляют богатое разнообразие магнитных свойств. Согласно так называемому критерию Хилла (см. [371]), при достаточно больших интервалах между ионами актинидов, превышающими критическое значение $d_k = 3,25 \div 3,50 \text{ \AA}$, f - f -перекрывание исчезает и происходит формирование магнитного момента (рис. 4.18).

Количественная теория магнитных структур актинидов в настоящее время развита недостаточно. Большая величина спин-орбитальной связи

приводит к сильным орбитальным вкладам в магнитные свойства. Например, релятивистские спин-поляризованные самосогласованные зонные расчеты для δ -Pu [374] дают следующие значения магнитных моментов (μ_B): $M_S = 5,5$, $M_L = -3,4$, $M_J = M_S + M_L = 2,1$, тогда как экспериментальное значение M_J составляет около $1\mu_B$. Здесь возникает вопрос относительно точности приближения атомной сферы (ASA). Влияние несферичности потенциала должно быть заметно для орбитальных вкладов. Зонные расчеты для гпу-Вк [375] дают значение $M_L = 2,36$, которое сопоставимо со спиновым магнитным моментом (но все еще меньше, чем атомное значение для конфигурации f^8), что демонстрирует значительное сужение $5f$ -зоны в тяжелых актинидах.

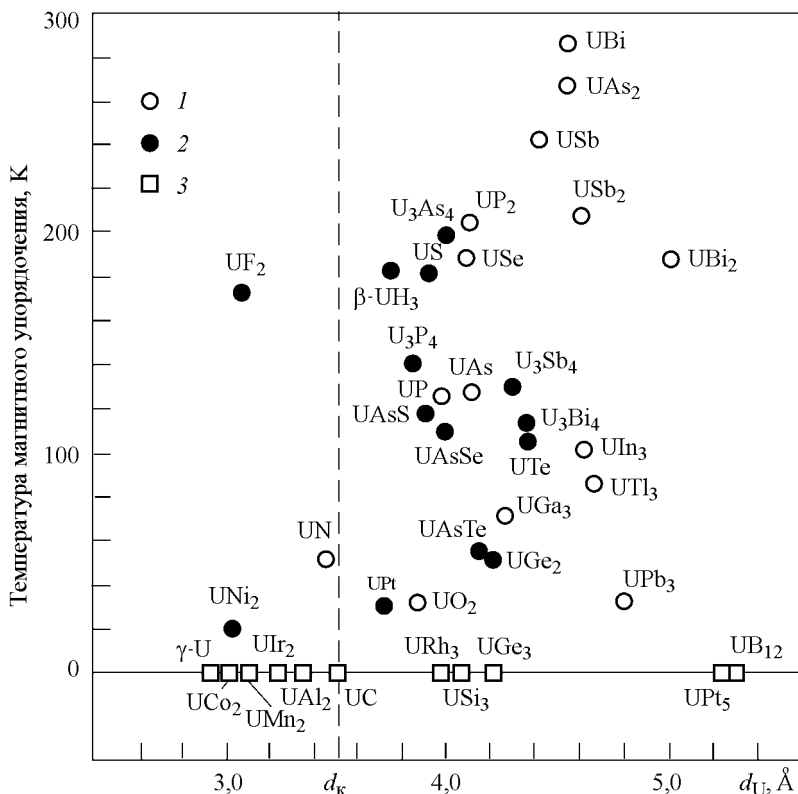


Рис. 4.18. Диаграмма Хилла для соединений урана — зависимость типа температуры магнитного упорядочения от расстояния между ионами урана; 1 — антиферромагнитное упорядочение, 2 — ферромагнитное упорядочение, 3 — температурно-независимый парамагнетизм [371]

4.8. Магнитная анизотропия

В нулевом магнитном поле ферромагнитный образец разделяется на области (домены), которые намагничены вдоль легких осей намагничивания кристалла, так что полный магнитный момент равен нулю. Существование легких и трудных направлений намагничивания определяется кристаллической магнитной анизотропией (МА), которая характеризуется зависимостью полной энергии для магнитного насыщенного состояния от направления намагничивания.

Исследования МА интересны по двум причинам. Во-первых, МА определяет главные технические свойства ферромагнитных материалов — размер и форму магнитных доменов, процесс намагничивания во внешнем поле, коэрцитивную силу и др. Во-вторых, МА отражает слабые, но важные релятивистские взаимодействия между электронами в кристалле, так что изучение соответствующих эффектов дает ценную информацию для микроскопической теории. Так же как и для обменных интегралов, значения параметров МА не объясняются кулоновскими или дипольными силами. В настоящее время предполагается, что главный источник МА — спин-орбитальное взаимодействие. Порядок величины параметров МА различен для металлов группы железа и для редкоземельных элементов, что непосредственно связано с ролью различных взаимодействий для соответствующих ионов.

С феноменологической точки зрения энергия анизотропии может быть разложена по сферическим функциям:

$$\mathcal{E}_a = \sum_{\lambda\mu} C_{\lambda\mu} Y_{\lambda\mu}. \quad (4.114)$$

Также часто используется (особенно для гексагональных и кубических кристаллов) разложение

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_a^{\text{hex}} &= K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos 6\phi, \\ \mathcal{E}_a^{\text{cub}} &= K_0 + K_2(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K_4 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2, \end{aligned} \quad (4.115)$$

где $\alpha_i = M_i/M$, константа K_1 равна нулю для кубических кристаллов. Константы C (или K) зависят от внешних параметров, таких как температура, давление и др.

Значения констант МА для металлов группы железа, а также гадолиния даны в табл. 4.6. Gd обладает, в отличие от других РЗ элементов, нулевым атомным орбитальным моментом и по наблюдаемым свойствам похож скорее на кобальт. МА Gd довольно мала, причем соответствующие экспериментальные данные противоречивы, а константа K_1 демонстрирует немонотонную температурную зависимость с изменением знака [381]. Другие редкоземельные элементы имеют константы МА на один-два порядка больше (табл. 4.7).

Таблица 4.6

Константы магнитной анизотропии (10^5 эрг/см³) и поле анизотропии (Э) для металлов группы железа и гадолиния. Используются данные [265] с некоторыми поправками

	Fe (оцк)	Ni (гцк)	Co (гпу)	Gd (гпу)
K_1 (293 К)	—	—	43	—
K_1 (4,2 К)	—	—	77	–8,5
K_2 (293 К)	4,8	–0,49	12	—
K_2 (4,2 К)	6	–12	10	25
K_3 (293 К)	2	0,4	—	—
K_3 (4,2 К)	—	6	—	—
H_a (293 К)	560	205	9500	—

Таблица 4.7

Константы магнитной анизотропии (10^8 эрг/см³) при низких температурах [15, 381] и анизотропия парамагнитной температуры Кюри $\Delta\Theta = \Theta_{\parallel} - \Theta_{\perp}$ (К) [39] для тяжелых редкоземельных металлов. Соответствующие теоретические оценки даны для механизмов кристаллического поля и анизотропного обмена

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
K_1^{exp}	–5,5	–5	–2,2	—	—
K_2^{exp}	–0,45	0,54	–1,7	—	—
K_1^{cf}	–5,5	–5,05	–1,98	1,97	5,5
K_1^{exch}	–5,5	–4,6	–1,43	1,1	1,85
$\Delta\Theta^{\text{exp}}$	44	48	15	–29	–58
$\Delta\Theta^{\text{cf}}$	44	38	15	–16	–44
$\Delta\Theta^{\text{exch}}$	48	40	12	–25	–24

Теоретическое вычисление знаков и значений констант МА — сложная проблема, далекая от окончательного решения. Первопринципные вычисления МА в металлах группы железа оказались весьма чувствительны к их электронной структуре, так что надежные результаты на данный момент отсутствуют.

Особенно трудно объяснение температурных зависимостей МА. В феноменологическом подходе константы МА пропорциональны соответствующим степеням намагниченности. В частности, выполняя простейшую процедуру усреднения, получаем закон Акулова—Зинера [265]:

$$K_n(T) = K_n(0) \left[\frac{M(T)}{M(0)} \right]^{n(2n+1)}, \quad (4.116)$$

так что

$$K_1 \sim M^3, \quad K_2 \sim M^{10}. \quad (4.117)$$

Более точное исследование зависимостей $K_i(T)$ по спин-волновой теории в ферромагнетике Гейзенберга выполнено в [376–378]. Эти результаты хорошо описывают поведение констант МА в изоляторах (например, иттриевый гранат). Однако экспериментальные T -зависимости в ферромагнитных d -металлах более сложны. Поведение $K_2(T)$ в железе и никеле соответствует более высоким степеням намагниченности, чем в (4.117). Зависимость $K_3(T)$ в железе немонотонна. Смена знака в $K_1(T)$ происходит в кобальте при температуре около 500 К [265] (следует обратить внимание, что гпу–гцк переход происходит при температуре 700 К).

4.8.1. Замораживание орбитальных моментов периодическим потенциалом решетки и магнитная анизотропия d -металлов

Как обсуждалось выше, механизмы магнитной анизотропии тесно связаны со спин-орбитальными взаимодействиями (СОВ) и орбитальными магнитными вкладами: в отсутствие СОВ спины электронов не «чувствуют» свою ориентацию. В отличие от редкоземельных элементов, очень сильное кристаллическое поле в $3d$ -магнетиках уничтожает атомную структуру SL -термов d^n -конфигураций и особенно мультиплетную структуру полного углового момента J . Поэтому мы должны рассматривать орбитальные моменты отдельных электронов. Экспериментальные результаты показывают, что они почти полностью подавлены ($\langle l \rangle$ близко к нулю для основного состояния при не слишком сильных магнитных полях). В случае атомных уровней это происходит, когда основное состояние — синглет (т. е. сферически симметрично). Для d -электронов в кристалле так будет, например, в присутствии кристаллического поля с достаточно низкой точечной симметрией, которое отщепляет подуровень $m = 0$ от других состояний (ср. разд. 1.3). Однако реальные ферромагнитные металлы характеризуются высокой симметрией и ясно, что замораживание l происходит из-за другого механизма, связанного с периодическим потенциалом кристалла.

Идея данного механизма замораживания следующая [39, 379]. Вырождение атомных уровней, которое сохраняется локальным кристаллическим потенциалом, снимается при их расширении в энергетические полосы в \mathbf{k} -пространстве. Действительно, законы дисперсии двух зон $E_1(\mathbf{k})$ и $E_2(\mathbf{k})$, соответствующих атомным уровням E_1 и E_2 , вообще говоря, различны. Случайное вырождение возникает только для тех \mathbf{k} , при которых зоны пересекаются. Оператор электронного орбитального момента $\mathbf{I} = [\mathbf{r}\mathbf{k}]$ диагонален по квазиимпульсу \mathbf{k} . Тогда все диагональные матричные элементы l_{ii} между кристаллическими функциями $\psi_{\mathbf{k}}^i$ обращаются в нуль из-за их симметрии (или антисимметрии) относительно знака проекции m , а недиагональные матричные элементы l_{ij} , хотя и отличны от нуля, соответствуют различным энергиям $E_1(\mathbf{k})$ и $E_2(\mathbf{k})$ для данного \mathbf{k} . Это означает, что вклад недиагональных элементов в $\langle l \rangle$ в присутствии

возмущения с матричными элементами h_{ij} имеет порядок $l/\Delta_{ij}(\mathbf{k})$ ($\Delta_{ij}(\mathbf{k}) = E_i(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k})$) и, вообще говоря, мал.

Рассмотрим простой пример трехкратно вырожденного представления t_{2g} для кубического кристалла. В нем содержится три функции ψ^i , которые являются линейными комбинациями функций с определенными величинами m :

$$\psi^{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 \pm \phi_{-1}), \quad \psi^3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_{-2}). \quad (4.118)$$

Как ясно из свойств симметрии, $l = 0$ для всех i . Вместе с тем, например, $\langle \psi^1 | F | \psi^2 \rangle = 1$. С учетом только точечного потенциала кристалла имеем ситуацию вырожденного локального уровня, и существование $F_{ij}^i \neq 0$ означает, что фактически орбитальные моменты не заморожены. Действительно, в магнитном поле H_z происходит перегруппировка функций и вырождение снимается на величину энергии Зеемана $g_{\mu_B} m H_z$. Таким образом, появляется эффективный орбитальный момент со значением $l = 1$. Однако для кристаллических функций зонного типа вырождение $\psi_{\mathbf{k}}^i$ снято для почти всех значений \mathbf{k} . Отсюда следует, что пока $g_{\mu_B} m H_z \ll \Delta(\mathbf{k})$, сильная перегруппировка функций в поле H_z энергетически невыгодна и значение орбитального момента, размороженного полем, пропорционально малой величине $g_{\mu_B} m H_z / \Delta(\mathbf{k})$.

Внутренние l -зависящие механизмы также смешивают состояния $\psi_{\mathbf{k}}^i$ и таким образом препятствуют замораживанию l . Особенно важно с этой точки зрения спин-орбитальное взаимодействие (см. приложение L), так как оно связывает векторы \mathbf{s} и \mathbf{l} . Эта связь дает малый незамороженный момент $\tilde{l} \sim \lambda/\Delta$, который ориентируется в кристалле. В свою очередь спиновый момент ориентируется благодаря наличию спин-орбитальной связи, так что энергия магнитной анизотропии \mathcal{E}_a пропорциональна λ^2 для одноосных кристаллов (и λ^4 для кубических кристаллов). Фактически \mathcal{E}_a соответствует энергии спин-орбитальной связи для незамороженного момента \tilde{l} :

$$\mathcal{E}_a \simeq \tilde{\mathcal{E}}_{so} = \lambda(\tilde{\mathbf{l}}\mathbf{s}) \sim \frac{\lambda^2}{\Delta}. \quad (4.119)$$

Для $\lambda \sim 10^{-14}$ эрг и $\Delta \sim E_F \sim 10^{-11}$ эрг мы имеем $\mathcal{E}_a \sim 10^{-17}$ эрг $\sim 10^{-1}$ К.

Процесс намагничивания тогда будет следующим (рис. 4.19). При нулевом поле векторы \mathbf{s} и $\tilde{\mathbf{l}}$ ориентируются вдоль легкой оси z . Приложение поля H_x вдоль трудного направления отклоняет спиновый момент от оси z в той мере, насколько увеличивается отношение $H_x/\tilde{\mathcal{E}}_{so}$. Направление $\tilde{\mathbf{l}}$ остается практически неизменным, так как фиксируется сильным кристаллическим полем ($\mathcal{E}_{cr} \gg \tilde{\mathcal{E}}_{so}$). При $H = H_a \sim \tilde{\mathcal{E}}_{so}/\mu_B$ связь между векторами $\tilde{\mathbf{l}}$ и \mathbf{s} разрывается и намагниченность в трудном направлении насыщается, причем ее значение будет меньше, чем вдоль легкого направления, на величину \tilde{l} . Величина H_a называется полем анизотропии и является важной характеристикой магнитной жесткости материала.

Конкретные вычисления магнитной анизотропии переходных металлов с учетом реальной зонной структуры имеются в [380, 381]. Вырожденные точки в \mathbf{k} -пространстве, в которых $\Delta(\mathbf{k}) = 0$, играют важную роль, так как детали зонной структуры сильно влияют на количественные

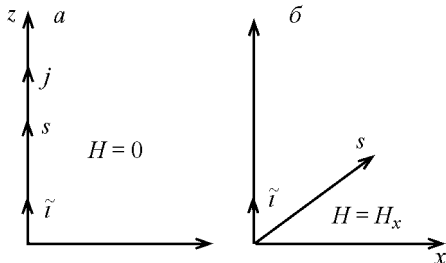


Рис. 4.19. Положение векторов, представляющих орбитальный и спиновые угловые моменты \tilde{l} и s в $3d$ -ферромагнетиках (слабое спин-орбитальное взаимодействие): (а) — в отсутствие внешнего поля, (б) — при наличии поля вдоль трудной оси

результаты. Необычная ориентационная зависимость энергии магнитной анизотропии в никеле связывается в [382] с существованием очень малых «карманов» поверхности Ферми, которые сильно изменяются в размере в зависимости от намагниченности [145]. Однако такие карманы не были найдены из данных эффекта де Гааза—ван Альфена или гальваномагнитных эффектов. Недавние ЛМТО—АSА вычисления энергии анизотропии в металлах группы железа [383] дали значения, которые малы по сравнению с экспериментальными данными.

Увеличение орбитальных вкладов заметно для поверхностных и примесных состояний и в слоистых системах, так как здесь механизм замораживания, связанный с периодическим потенциалом решетки, становится менее эффективным. В частности, заметное увеличение орбитальных магнитных моментов (ОММ) на поверхностях Fe, Co, Ni получено в зонных расчетах [384]. Желательно дальнейшее исследование указанных проблем и в «многоэлектронной» модели.

Следует упомянуть еще раз обсуждавшееся выше в разд. 1.3 размораживание ОММ благодаря кулоновскому взаимодействию. Последнее дает тенденцию к удовлетворению правила Хунда. До сих пор этот механизм практически не обсуждался (см., однако, статью [385], где такая возможность рассматривалась в рамках подхода функционала спиновой плотности). Вместе с тем, межузельное орбитальное обменное взаимодействие (см. приложение D) также может размораживать ОММ и способствовать орбитальному упорядочению. Могут быть очень интересными соответствующие количественные расчеты и сравнение электростатических механизмов со спин-орбитальными.

В заключение раздела мы обсудим некоторые примеры эффектов ОММ в d -системах. Орбитальные моменты, по-видимому, играют важную роль в электронной структуре и физических свойствах высокотемпературных сверхпроводников. Сильная анизотропия их парамагнитной восприимчивости наблюдалась выше T_c [386]. Знак и абсолютное значение этой ани-

зотропии можно использовать для исследования электронной структуры около E_F . Вычисление [387] показывает, что знак анизотропии соответствует вкладу недиагональных матричных элементов между состояниями $x^2 - y^2$ на E_F и xy -состояниями, которые лежат ниже примерно на 1 эВ. Исследования поляризованных рентгеновских спектров ионов меди [388] подтверждают, что зоны $x^2 - y^2$ -типа с малой примесью зон z^2 -типа присутствуют на поверхности Ферми. Таким образом, размораживание ОММ происходит из-за переходов между состояниями $2^{-1/2}(|2\rangle \pm |-2\rangle)$.

Ряд d -соединений (например со структурой перовскита, шпинели и рутила) содержат ионы Яна—Теллера, у которых основное состояние орбитально вырождено. В таких системах возникает сильная анизотропия намагниченности и g -фактора (например для ионов Cu^{2+} $g_{\parallel} = 2,4$, $g_{\perp} = 2,08$ [274]). Увеличение полной энергии достигается снятием вырождения при понижении симметрии, которое происходит из-за деформации решетки. «Ферро»- или «антиферромагнитное» орбитальное упорядочение может сопровождаться кооперативным эффектом Яна—Теллера. Описание подобных явлений и их интерпретация обычно даются в пределах одноэлектронного подхода [42]. Очевидно, в ряде случаев взаимодействие ионных моментов L с кристаллическим полем необходимо рассматривать с точки зрения «многоэлектронной» схемы с учетом спин-орбитальной связи. Однако такое рассмотрение, по-видимому, до сих пор не выполнено.

4.8.2. Магнитная анизотропия редкоземельных элементов

Теперь рассмотрим ситуацию в редкоземельных элементах [39]. Для $4f$ -электронов энергия кристаллического поля \mathcal{E}_{cr} мала не только по сравнению с электростатическим взаимодействием, но и со спин-орбитальной энергией, так что полные атомные квантовые числа S , L , J будут сохраняться и в кристалле (см. разд. 1.3). Следовательно, процесс намагничивания в РЗ магнетиках происходит иным образом по сравнению с d -магнетиками.

В случае легкоосной анизотропии при $H = 0$ вектор $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ лежит в направлении z , определяемом минимумом \mathcal{E}_{cr} для углового момента \mathbf{L} . В поле H_x связь между \mathbf{L} и \mathbf{S} сохраняется, так как $\mathcal{E}_{\text{cr}} \ll \mathcal{E}_{\text{so}}$ и они вращаются как целое, приближаясь к направлению x . Угол отклонения определяется отношением $g_{\text{B}} J H / \mathcal{E}_{\text{cr}}$. Хотя энергия $\mathcal{E}_{\text{cr}} \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ эВ является самой малой среди энергий других взаимодействий для $4f$ -электронов, она значительно больше (на два или три порядка), чем эффективная энергия $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{so}}$, ответственная за магнитную анизотропию $3d$ -металлов с замороженными орбитальными моментами. Это объясняет гигантскую анизотропию, наблюдаемую в редкоземельных магнетиках.

Существование незамороженных ОММ приводит к другому важному следствию в теории магнитных свойств редкоземельных элементов. Как

показано в приложении К, s – f -обменное взаимодействие приводит во втором порядке теории возмущений не только к косвенному f – f -обмену гейзенберговского (или де-женновского) типа, но и к обменным взаимодействиям, которые определяются орбитальными моментами (см. (К.11)). Такие взаимодействия (в отличие от спинового обмена) сразу становятся анизотропными после учета анизотропии кристалла. Вклады анизотропного обмена в энергию магнитной анизотропии рассчитаны в [389]. Полный результат для гексагональной решетки с параметрами c и a имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{cr}} &= (K_1^{\text{cr}} + K_1^{\text{exch}}) \cos^2 \theta + \dots, \\ K_1^{\text{cr}} &= \alpha_J J \left(J - \frac{1}{2} \right) \frac{Z^{\text{eff}} e^2 \langle r_f^2 \rangle}{a} 1,2 \left(\frac{c}{a} - \sqrt{\frac{8}{3}} \right), \\ K_1^{\text{exch}} &\sim (g-1) D_1 J^2 I_{sf}^2 N(E_F). \end{aligned} \quad (4.120)$$

Здесь α_J – параметр Стивенса; Z^{eff} – эффективный заряд иона; $\langle r_f^2 \rangle$ – среднее от квадрата радиуса f -оболочки; D_1 определено в (К.10). Выражения (4.120) дают оценки порядка величин K_1^{cr} и K_1^{exch} . Так как для тяжелых редкоземельных элементов $\alpha_J \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$, получаем $K_1^{\text{cr}} \sim 10^7 \div 10^8$ эрг/см³. Тогда $D_1 \sim 10^{-2}$, так что $K_1^{\text{exch}} \sim 10^6 \div 10^7$ эрг/см³.

Таким образом, магнитная анизотропия редкоземельных элементов по величине на один или два порядка больше, чем у наиболее сильно анизотропных гексагональных d -магнетиков. Эта разница есть следствие того факта, что для РЗ магнитная анизотропия определяется электростатическими взаимодействиями кристаллического поля или обменом анизотропного типа, а не слабым спин-орбитальным взаимодействием (как у d -магнетиков).

Константа K_1 и анизотропия парамагнитной температуры Кюри $\Delta\theta = \theta_{\parallel} - \theta_{\perp}$ тяжелых редкоземельных элементов даны в табл. 4.7. Последняя величина находится при экстраполяции закона Кюри–Вейсса $\chi^{-1} = C^{-1}(T - \theta)$ для соответствующих направлений в кристалле до температур, при которых $\chi^{-1} = 0$. Для наглядности сравнение с экспериментальными данными проведено отдельно для механизмов кристаллического поля и анизотропного обмена. Максимальная разность между двумя теоретическими значениями была найдена для Tm, который тем самым наиболее интересен с точки зрения магнитной анизотропии.

Хотя полное сравнение с экспериментом затруднительно из-за отсутствия точных данных, вклад от кристаллического поля, вероятно, доминирует, а анизотропный обмен вносит только 10–20%. Надежное экспериментальное определение последнего имеет фундаментальный интерес для теории обменных взаимодействий. В отличие от одноионного механизма кристаллического поля, анизотропный обмен приводит к двухионной

анизотропии, так что он может быть выделен на основе зависимости от состава сплава. С этой точки зрения могут быть полезны экспериментальные исследования магнитной анизотропии РЗ сплавов. Следует упомянуть и методы обнаружения анизотропного обмена, которые основаны на сверхтонких взаимодействиях [390].

Отметим также возможность определения магнитной анизотропии редкоземельных соединений из эффекта Мессбауэра и ЯМР [738].

Теперь обсудим знак магнитной анизотропии. Здесь теория дает точные предсказания. Знаки как α_J , так и D_1 меняются при переходе от конфигурации f^3 (f^{10}) к конфигурации f^4 (f^{11}) в первой (второй) половине РЗ ряда, а также при переходе от первой половины ко второй. Если учесть, что Рm пока не исследован, а Eu и Yb имеют кубические решетки, согласие с экспериментальными результатами будет полным.

Полученный математический результат имеет ясный физический смысл. Магнитная анизотропия связана с величиной и ориентацией орбитальных компонент полных орбитальных моментов в электрическом кристаллическом поле. Из табл. 4.8 можно видеть, что, помимо тривиальной электронно-дырочной симметрии в значениях L между первой и второй половинами ряда, имеется также симметрия в пределах каждой половины, связанная с заполнением орбитальных квантовых состояний. Например, f^1 - и f^6 -состояния имеют одно и то же значение $L = 3$, и могло бы показаться, что анизотропия должна также быть одинаковой. Но следует принять во внимание, что $L(f^1)$ — угловой момент одного электрона, тогда как $L(f^6)$ — орбитальный момент дырки в сферической конфигурации f^7 , характеризуемой величиной $L = 0$. Таким образом, анизотропия электрического заряда будет противоположной для конфигураций f^1 и f^6 (рис. 4.20).

Таблица 4.8
Значения орбитального момента и тип магнитной анизотропии для редкоземельных ионов

R ³⁺	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
	f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}
	<i>F</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>F</i>	<i>S</i>	<i>F</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>H</i>	<i>F</i>
<i>L</i>	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3

Те же самые инверсии знака первой константы анизотропии в РЗ ряде, как правило, наблюдаются не только в чистых РЗ металлах, но и в их сплавах и соединениях. Рассмотрим ситуацию в практически важных интерметаллических системах RCo₅. Теория предсказывает ориентационный переход плоскость—ось для соединений с R = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho. Действительно, для этих элементов в основном состоянии угловой момент J ориентирован в базисной плоскости гексагональной решетки. Ионы Co

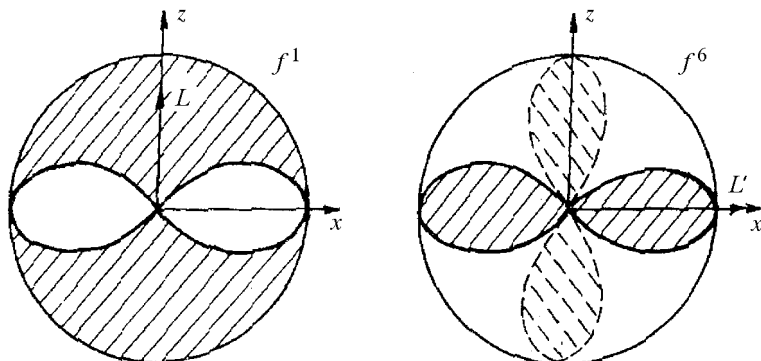


Рис. 4.20. Анизотропные распределения плотности f -электронов, ожидаемые для f^1 и f^6 конфигураций с $L = 3$. Сплошная кривая в правой части представляет орбитальную дырку, которая появляется, когда f^1 заменяется на f^6 . В присутствии магнитной анизотропии дырка и ее вектор L' повернуты на 90° (штриховая кривая) относительно электрона [39]

имеют легкую ось c , но при низких температурах из-за обменного взаимодействия с R-ионами они ориентируются так, что их магнитные моменты лежат в плоскости. При нагревании образца намагниченность подрешетки R уменьшается быстрее, чем намагниченность подрешетки Co. Тогда выигрыш в энергии анизотропии подрешетки Co, которая характеризуется большей величиной намагниченности, становится доминирующим, и при некоторой температуре происходит переход плоскость—ось [391]. Такие переходы наблюдаются экспериментально [392].

Представляет интерес возможность появления эффектов сильной локальной анизотропии в РЗ сплавах из-за понижения локальной симметрии окружения для данного РЗ иона. Эффект этого типа рассматривался в [393] применительно к системе RCo_xNi_{5-x} . Найдено, что помимо обычных констант анизотропии, соответствующих макроскопической (средней) симметрии сплава, имеются также константы локального типа. После усреднения по различным возможным конфигурациям ближайших соседей локальные константы вносят вклад в наблюдаемую макроскопическую анизотропию кристалла, давая специфическую зависимость от состава.

Следует упомянуть другой фактор, который сильно воздействует и на величину, и на знак анизотропии. Это геометрический коэффициент гпу-решетки $\sqrt{8/3} - c/a = 1,633 - c/a$. Для всех РЗ металлов $c/a = 1,58 \div 1,61 < 1,63$. Однако в принципе можно изменять знак анизотропии, меняя данный коэффициент.

Кинетические свойства

Помимо практического значения, электронные явления переноса в металлах довольно важны с теоретической точки зрения. Они играли большую роль в формировании основных принципов современной квантовой физики твердого тела. В частности, классическая теория не объясняет нулевое значение электрического сопротивления при $T = 0$, которое должно определяться поперечными сечениями рассеивающих ионов. В квантовой теории электроны в периодическом кристалле описываются блоховскими состояниями с определенным волновым вектором \mathbf{k} и переносят ток без потери энергии. Рассеяние электронов определяется различными механизмами в электронно-решеточной системе, которые нарушают периодичность (примеси, тепловые колебания и др.). Так же как для электронной теплоемкости и магнитных свойств, вырожденная статистика носителей тока и существование поверхности Ферми играют важную роль для явлений переноса.

Теоретическое описание явлений переноса включает ряд параметров: концентрацию n и знак заряда носителей тока, эффективную массу m^* , электронную скорость на уровне Ферми v_F , параметры различных взаимодействий: электрон-решеточного, электрон-примесного, спин-электронного, электрон-электронного. Необходимо учесть влияние взаимодействий не только на энергетический спектр, но и на среднюю длину свободного пробега l и время релаксации τ . Простые выражения для удельной проводимости и коэффициента Холла имеют вид

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*}, \quad R = -\frac{1}{nec}. \quad (5.1)$$

Их можно использовать, чтобы определить n и τ (эффективная масса может быть определена по данным эффекта де Гааза—ван Альфена).

В реальных материалах положение сложнее, чем описанное (5.1), что связано с присутствием нескольких групп носителей, влиянием различных механизмов рассеяния и т. д. Главная проблема микроскопической теории — отделить эти механизмы и определить их относительные вклады. Указанная проблема довольно важна для переходных металлов, которые демонстрируют большое разнообразие явлений переноса. В настоящей главе мы уделим главное внимание особенностям, которые имеются в ПМ по сравнению с простыми металлами. Перечислим некоторые из этих особенностей:

1. Существование носителей тока с различными характеристиками (s - и d -электроны). Хотя $4f$ -электроны обычно не принимают участие в проводимости, они могут влиять на носители тока из-за s - f -гибридизации, особенно в некоторых редкоземельных соединениях. Кроме того, носители с антипараллельными спинами имеют различные характеристики в ферромагнитных металлах.
2. Присутствие внутренних частично заполненных d -оболочек (узкие полосы) может быть источником рассеяния из-за s - d -взаимодействия.
3. Возникновение дополнительных механизмов рассеяния d - и f -моментами.
4. Аномальные явления переноса (например эффекты Холла, Фарадея, Керра, $\Delta\rho/\rho$ -эффект), которые связаны с намагничиванием $d(f)$ -электронов, а не с внешним магнитным полем.
5. Аномальное поведение кинетических коэффициентов около точки Кюри магнетика.
6. Большие эффекты корреляции и возможность электронной локализации в узких d -полосах.

Таким образом, главные особенности переходных d -металлов связаны с промежуточной степенью локализации d -электрона. Этот факт ведет к тому, что d -электроны играют одновременно две роли: носителей тока и центров рассеяния. Ниже мы проанализируем ряд рассеивающих механизмов, которые важны для переходных металлов.

5.1. Общая классификация явлений переноса

Плотность электрического тока \mathbf{j} и теплопроводность \mathbf{W} , вызванные внешним электрическим полем $\mathbf{E} = -\text{grad } \phi$ и температурным градиентом, даются уравнениями

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} E_\beta + \lambda_{\alpha\beta} \text{grad}_\beta T, \quad (5.2)$$

$$W_\alpha = q_\alpha - \phi j_\alpha = \nu_{\alpha\beta} E_\beta - \kappa_{\alpha\beta} \text{grad}_\beta T, \quad (5.3)$$

где электрическая и тепловая проводимости σ и κ , а также коэффициенты λ и ν — тензорные величины, определяющие кинетические свойства кристалла (использовано суммирование по повторяющимся индексам). Член $\phi \mathbf{j}$ соответствует переносу электронной потенциальной энергии в электрическом поле, которое вычитается в (5.3) из потока полной энергии \mathbf{q} .

При рассмотрении явлений переноса важно принять во внимание принцип симметрии Онзагера. В рамках линейной теории (малые отклонения системы от равновесного состояния) коэффициенты в системе

$$\frac{\partial X_i}{\partial T} = \sum_j \gamma_{ij} \frac{\partial S}{\partial X_j} \quad (5.4)$$

(X_i — величины, определяющие состояние системы, S — плотность энтропии) симметричны по индексам i, j :

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji}. \quad (5.5)$$

Уравнения (5.2), (5.3) — частный случай системы (5.4) с

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_1}{\partial T} &= \mathbf{j}, & \frac{\partial X_2}{\partial T} &= \mathbf{W}, \\ \frac{\partial S}{\partial X_1} &= \frac{\mathbf{E}}{T}, & \frac{\partial S}{\partial X_2} &= -\frac{\text{grad } T}{T^2}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Соотношения (5.6) получены из выражения

$$\frac{dS}{dT} = \int \frac{\text{div } \mathbf{q}}{T} d\mathbf{r} = \int \frac{\mathbf{E}\mathbf{j}}{T} d\mathbf{r} - \int \frac{1}{T^2} \mathbf{W} \text{grad } T d\mathbf{r}. \quad (5.7)$$

В присутствии магнитного поля кинетические коэффициенты — функции \mathbf{H} . Так как уравнения движения в немагнитных кристаллах инвариантны при одновременной замене $\mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{H}$, $t \rightarrow -t$, выполняются соотношения Онзагера

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{H}) = \sigma_{\beta\alpha}(-\mathbf{H}), \quad \kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{H}) = \kappa_{\beta\alpha}(-\mathbf{H}), \quad \nu_{\alpha\beta}(\mathbf{H}) = T\lambda_{\beta\alpha}(-\mathbf{H}). \quad (5.8)$$

Кинетические коэффициенты и явления переноса подразделяются на четные и нечетные относительно магнитного поля. Фактически достаточно сохранить линейные и квадратичные члены, чтобы получить из (5.1), (5.2)

$$\begin{aligned} E_\alpha &= (\rho_{\alpha\beta} + R_{\alpha\beta\gamma} H_\gamma + r_{\alpha\beta\gamma\delta} H_\gamma H_\delta) j_\beta + \\ &+ (\alpha_{\alpha\beta} + Q_{\alpha\beta\gamma} H_\gamma + \Delta\alpha_{\alpha\beta\gamma\delta} H_\gamma H_\delta) \text{grad}_\beta T, \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} W_\alpha &= (\alpha_{\alpha\beta} + Q_{\alpha\beta\gamma} H_\gamma + \Delta\alpha_{\alpha\beta\gamma\delta} H_\gamma H_\delta) j_\beta + \\ &+ (-\kappa_{\alpha\beta} + \mathcal{L}_{\alpha\beta\gamma} H_\gamma + \mathcal{B}_{\alpha\beta\gamma\delta} H_\gamma H_\delta) \text{grad}_\beta T, \end{aligned} \quad (5.10)$$

где ρ — тензор удельного электрического сопротивления, R — коэффициент Холла, r определяет $\Delta\rho/\rho$ -эффект; α — коэффициент термоэлектродвижущей силы, коэффициент Нернста—Эттинггаузена Q связан с термоэлектродвижущей силой в магнитном поле, а коэффициенты $\Delta\alpha$ описывают продольный и поперечный магнитотермоэлектрический эффект. В уравнении для теплового потока (5.10) κ есть тензор коэффициента теплопроводности, \mathcal{L} определяет возникновение поперечного температурного градиента в магнитном поле (эффект Риги—Ледюка), \mathcal{B} описывает тепловое магнитосопротивление; другие коэффициенты совпадают с величинами в (5.9) благодаря соотношениям Онзагера.

Далее обсудим магнитные кристаллы. В ферромагнетиках мы должны учесть, помимо внешнего магнитного поля, намагниченность \mathbf{M} ; в

случаях антиферро- или ферримагнетиков необходимо рассмотреть намагниченность каждой магнитной подрешетки. В простейшем случае с двумя подрешетками удобно использовать переменные $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ и $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$. При рассмотрении кинетических коэффициентов в полях \mathbf{H} , \mathbf{M} , \mathbf{L} мы можем записать по аналогии с (5.9), (5.10)

$$E_\alpha(\mathbf{H}, \mathbf{M}, \mathbf{L}) = E_\alpha(0) + \left(\sum_i R_{\alpha\beta\gamma}^i Y_\gamma^i + \sum_{ij} r_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ij} Y_\gamma^i Y_\delta^j \right) j_\beta + \\ + \left(\sum_i N_{\alpha\beta\gamma}^i Y_\gamma^i + \sum_{ij} \Delta\alpha_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ij} Y_\gamma^i Y_\delta^j \right) \text{grad}_\beta T, \\ W_\alpha(\mathbf{H}, \mathbf{M}, \mathbf{L}) = W_\alpha(0) + \left(\sum_i N_{\alpha\beta\gamma}^i Y_\gamma^i + \sum_{ij} \Delta\alpha_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ij} Y_\gamma^i Y_\delta^j \right) T j_\beta + \\ + \left(\sum_i \mathcal{L}_{\alpha\beta\gamma}^i Y_\gamma^i + \sum_{ij} \mathcal{B}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ij} Y_\gamma^i Y_\delta^j \right) \text{grad}_\beta T, \quad (5.11)$$

где индексы $i, j = H, M, L$ и $\mathbf{Y}^i = \mathbf{H}, \mathbf{M}, \mathbf{L}$. Конкретная форма тензорных коэффициентов в (5.11) может быть получена для каждой кристаллической структуры [394].

Можно видеть, что помимо обычных кинетических коэффициентов существуют эффект Холла и $\Delta\rho/\rho$ -эффект, обусловленные спонтанной намагниченностью. Такие эффекты называются аномальными, или спонтанными. С феноменологической точки зрения эти эффекты подобны аналогичным эффектам в немагнитных кристаллах, однако фактически они обладают существенными особенностями. Как правило, соответствующие коэффициенты велики по сравнению с нормальными. Аномальный коэффициент Холла R^M в металлах сильно зависит от температуры: его абсолютное значение при высоких температурах может на несколько порядков превышать коэффициент R^H . Таким образом, выражения (5.11) нельзя просто рассматривать как формальное обобщение теории на аномальные эффекты путем введения эффективного поля.

Здесь мы встречаемся с проблемой построения микроскопической теории аномальных кинетических эффектов на основе новых механизмов взаимодействия носителей тока с ионами решетки в магнитных кристаллах. Очевидно, один из таких механизмов — обменное взаимодействие. Как ни удивительно, спин-орбитальное взаимодействие (см. приложение L) также играет важную роль в ряде эффектов.

Интересны также члены в (5.11), которые содержат вектор \mathbf{L} . В частности, $R^L L$ приводит к четному эффекту Холла, а $r^{HL} HL$ — к нечетному $\Delta\rho/\rho$ -эффекту. Рассмотрим соответствующие экспериментальные данные.

При исследовании эффекта Холла в ферримагнетике Mn_5Ge_2 [395] обнаружено, что коэффициент Холла R изменяет знак при температуре компенсации, где намагниченности подрешеток противоположны. Данное явление объяснено в [396]. Согласно (5.11)

$$R = \frac{E_y}{j_x M_z} = R^M + R^L \frac{L_z}{M_z}, \quad (5.12)$$

откуда можно видеть, что второй член в (5.12) расходится в точке компенсации ($M_z = 0$), а изменение знака L_z дает эффективную смену знака R_S . Следовательно, существование точки компенсации позволяет разделить ферромагнитные и антиферромагнитные эффекты Холла. Нечетный $\Delta\rho/\rho$ -эффект в Mn_5Ge_2 рассмотрен в работе [397].

Ситуация в истинных антиферромагнетиках, где магнитные подрешетки эквивалентны, отличается. Члены, линейные по L , должны обратиться в нуль в кристаллах, где подрешетки связаны преобразованиями симметрии. Однако указанные члены могут возникать в кристаллах, в которых период магнитной структуры совпадает с кристаллографическим периодом, а магнитные подрешетки преобразуются друг в друга при операциях антисимметрии (т. е. обычных операциях симметрии, объединенных с обращением времени). Поскольку эти операции изменяют знак магнитного момента, линейные члены будут разрешены симметрией. Согласно [398], такая ситуация имеет место в гематите Fe_2O_3 , где наблюдался четный эффект Холла [399]. В этом случае можно также ожидать нечетного магнитосопротивления:

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{\text{нечет}} = \frac{\rho(\mathbf{H}) - \rho(-\mathbf{H})}{2\rho(0)} \propto \mathbf{H}[\mathbf{L}(\mathbf{H}) - \mathbf{L}(-\mathbf{H})], \quad (5.13)$$

которое также имеет место в гематите [400]. Необходимо отметить, что микроскопическая теория линейных по L эффектов до сих пор отсутствует.

Недавно линейный член в магнитосопротивлении наблюдался в нормальной фазе высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_y$ [401], причем его величина увеличивается в узкой области концентраций кислорода $6,88 < y < 6,95$. Авторы связывают данный эффект с существованием динамически коррелированных антиферромагнитных областей в системе.

5.2. Вычисление кинетических коэффициентов

Чтобы вычислить кинетические коэффициенты (например удельное сопротивление) необходимо знать вероятность рассеяния, которая определяется величинами и \mathbf{k} -зависимостями элементов матрицы взаимодействия. Самый простой метод решить эту проблему — рассмотреть кинетическое уравнение для электронной функции распределения в кристалле

в присутствии внешних полей. В стационарном режиме такая функция описывается уравнением

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{field}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collis}} = 0. \quad (5.14)$$

Эффект ускорения внешним электрическим полем E_x балансируется столкновениями для некоторой ненулевой скорости электрона v_x по направлению поля. В линейном приближении по полю можно записать

$$f = f_0 + f_1, \quad (5.15)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{field}} = \left(\frac{\partial f_0}{\partial t} \right)_{\text{field}} = \frac{\partial f_0}{\partial E_{\mathbf{k}}} = -eE_x \frac{\partial f_0 v_x}{\partial E_{\mathbf{k}}} \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{dt},$$

где f_0 — равновесное фермиевское распределение, а f_1 — линейная поправка. Для вероятности рассеяния $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ имеем уравнение (5.14) в форме

$$\sum_{\mathbf{k}'} (W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{1\mathbf{k}} - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{1\mathbf{k}'}) = -eE_x v_x \frac{\partial f_{0\mathbf{k}}}{\partial E_{\mathbf{k}}}. \quad (5.16)$$

Таким образом, мы получили интегральное уравнение для функции $f_{1\mathbf{k}}$. После его решения электрический ток и удельная проводимость вычисляются как

$$j_x = -e \int v_x f_1 d\mathbf{k}, \quad \sigma_{xx} = \frac{j_x}{E_x}. \quad (5.17)$$

Величина W может быть рассчитана для каждого механизма рассеяния (примеси, фононы, неоднородность спина и др.). В случае независимых механизмов

$$\rho(T) = \rho_i + \rho_{\text{ph}} + \rho_{\text{mag}} + \dots \quad (5.18)$$

Аддитивность различных вкладов механизма называется правилом Маттиссена. Вообще говоря, отклонения от этого правила связаны с интерференцией различных процессов рассеяния.

Альтернативный метод для вычисления транспортного времени релаксации — использование формулы Кубо для удельной проводимости [402]:

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} \langle j_x(t) j_x \rangle dt. \quad (5.19)$$

Здесь

$$\mathbf{j} = -e \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{v}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \mathbf{v}_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\partial E_{\mathbf{k}\sigma}}{\partial \mathbf{k}} \quad (5.20)$$

есть оператор тока. Представляя полный гамильтониана в форме $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$, коррелятор в (5.19) можно включить в возмущение

\mathcal{H}' [403, 404]. Во втором порядке получаем для электрического сопротивления [403]

$$\rho_{xx} = \sigma_{xx}^{-1} = \frac{k_B T}{\langle j_x^2 \rangle} \int_0^\infty \langle [j_x, \mathcal{H}'(t)] [\mathcal{H}', j_x] \rangle dt, \quad (5.21)$$

где $\mathcal{H}'(t)$ вычисляется с гамильтонианом \mathcal{H}_0 . При условии, что гамильтониан возмущения имеет вид

$$\mathcal{H}' = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \hat{W}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (5.22)$$

(в частности, для фононного и магннного рассеяния), получаем

$$\rho = \frac{k_B T}{\langle j_x^2 \rangle} e^2 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}\sigma} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}'\sigma'})^2 \int_0^\infty \langle \hat{W}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma'}(t) \hat{W}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\sigma'\sigma} \rangle \exp[i(E_{\mathbf{k}\sigma} - E_{\mathbf{k}'\sigma'})t] dt, \quad (5.23)$$

где

$$\langle j_x^2 \rangle = e^2 \sum_{\mathbf{k}\sigma} (v_{\mathbf{k}\sigma}^x)^2 n_{\mathbf{k}\sigma} (1 - n_{\mathbf{k}\sigma}). \quad (5.24)$$

Заметим, что данный подход эквивалентен решению кинетического уравнения вариационным методом [7, 8].

Кинетическое уравнение для упругого рассеяния на примеси рассматривается в приложении М. Результат для примесного сопротивления в борновском приближении (в наинизшем порядке) имеет вид

$$\rho_i = \sigma_i^{-1} = \frac{e^2 n \tau_i}{m^*}, \quad \tau_i = \frac{2\pi \hbar^4}{n_i \bar{\phi}^2 (2m^*)^{3/2} E_F^{1/2}}. \quad (5.25)$$

Здесь $\bar{\phi}$ — средний примесный потенциал, n_i — концентрация примесей. Таким образом, удельное сопротивление ρ_i не зависит от температуры.

Случай рассеяния акустическими фононами может рассматриваться с использованием кинетического уравнения (5.15) [1] или формулы (5.23) [7, 8]. Положение наиболее просто в случае высоких $T > \theta_D$, тогда фононная частота мала по сравнению с температурой, так что рассеяние упруго и фононные числа заполнения

$$N_{\mathbf{q}} = N_B(\omega_{\mathbf{q}}) \simeq \frac{k_B T}{\omega_{\mathbf{q}}}.$$

Тогда удельное сопротивление пропорционально числу рассеивающих частиц, так же как в случае рассеяния примесями, и линейно по температуре:

$$\sigma_{\text{ph}} = \rho_{\text{ph}}^{-1} = \frac{e^2 n}{\pi^3 \hbar^3} \frac{M}{k_F} \left(\frac{k}{C} \frac{dE_{\mathbf{k}}}{d\mathbf{k}} \right)_{k_F} k_B \theta_D \frac{\theta_D}{T}, \quad (5.26)$$

где M — ионная масса, константа Блоха

$$C = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\text{grad } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (5.27)$$

функция $u_{\mathbf{k}}$ определяется (2.1).

При $T \ll \theta_D$ число фононов быстро уменьшается с понижением температуры. Так как главный вклад дают фононы с малыми q , замена $\omega_q/T = x$ в соответствующих выражениях дает $q^2 N_q dq \sim T^3$. Помимо этого, только малая часть электронного квазиимпульса k порядка q^2/k^2 теряется при рассеянии длинноволновых фононов, что приводит к дополнительному множителю $\omega_q^2/k^2 \sim T^2$. Таким образом, общая вероятность рассеяния пропорциональна T^5 (закон Блоха). Интерполяционное выражение для фононного вклада может быть представлено в форме [1]:

$$\sigma_{\text{ph}} = \frac{e^2 n}{4\pi^3 \hbar^3} \frac{M}{k_F I(T)} \left(\frac{k}{C} \frac{dE_{\mathbf{k}}}{d\mathbf{k}} \right)_{k_F}^2 k_B \theta_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^5, \quad (5.28)$$

где

$$I(T) = \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^5}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (5.29)$$

При низких температурах

$$I(T) \simeq I(0) = 5 \int_0^{\infty} \frac{x^4}{e^x - 1} dx = 124,4.$$

Блоховская теория удельного сопротивления хорошо описывает экспериментальные данные для простых металлов в широкой температурной области. Так, для Ag и Cu согласие находится в пределах 5%.

5.3. Сопротивление

Примеры зависимостей $\rho(T)$ для переходных металлов показаны на рис. 5.1–5.8 [239]. На некоторых рисунках также показаны различные вклады в удельное сопротивление (примесный ρ_i , фононный ρ_{ph} , магнитный ρ_{mag} , вклад s – d -рассеяния Мотта ρ_{sd} , электрон-электронный ρ_{ee} и т. д.), которые обсуждаются ниже.

Значения ρ , и $d\rho/dT$ значительно больше, чем для простых металлов. Существует два типа поведения $\rho(T)$ — выпуклый и вогнутый. До некоторой степени тип определяется номером столбца в периодической системе: выпуклая зависимость наблюдается для атомных d^n -конфигураций с нечетным n (такое поведение имеет место и в большинстве редкоземельных металлов). Однако эта регулярность не универсальна. В частности,

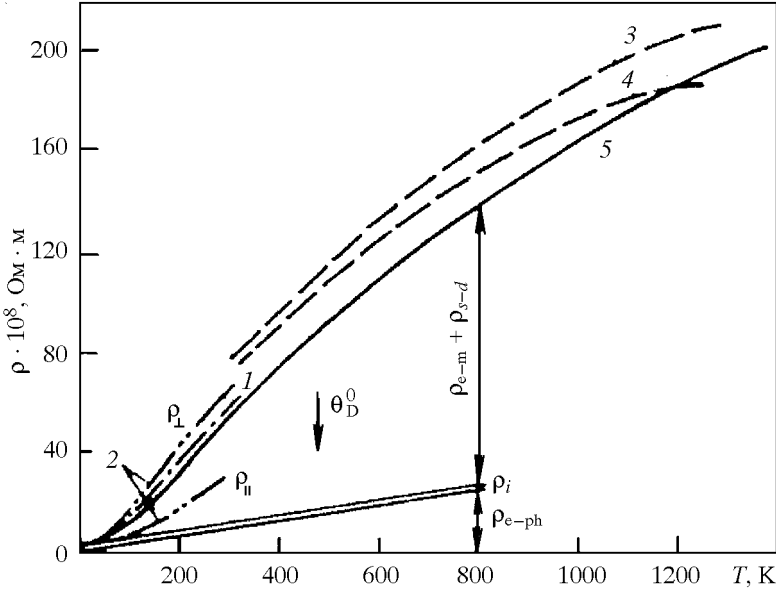


Рис. 5.1. Температурная зависимость электросопротивления скандия согласно данным различных авторов [239]

вогнутая зависимость наблюдается для Cr, Mo, W (d^4) и Ru, Os (d^6), но не для Ti, Zr, Hf (d^2). Выпуклое поведение отражает тенденцию к насыщению, которая становится более выраженной с увеличением абсолютных значений сопротивления.

Связь проводимости с энергетической зависимостью плотности состояний может быть получена в простом приближении времени релаксации τ [8], где

$$f_1 = -\tau \mathbf{E} \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial E_{\mathbf{k}}}. \quad (5.30)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\frac{1}{3} e^2 \mathbf{E} \sum_{\mathbf{k}} \tau v^2 \frac{\partial f_0}{\partial E_{\mathbf{k}}} = -\frac{e^2 \mathbf{E}}{24\pi^3} \int d\epsilon \frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \int \frac{dS}{|\text{grad}_{\mathbf{k}} \epsilon|} \tau v^2 \equiv \\ &\equiv \mathbf{E} \int \sigma(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Для сферической поверхности Ферми

$$\sigma(\epsilon) = -\frac{4e^2}{3m^*} \epsilon N(\epsilon) \tau(\epsilon). \quad (5.32)$$

В приближении низшего порядка

$$\sigma = \frac{j_x}{E_x} = \sigma(E_F) = \frac{e^2 n \tau(E_F)}{m^*}. \quad (5.33)$$

Используя разложение (3.37), получаем

$$\sigma = \sigma(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{\partial^2 \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=E_F}, \quad (5.34)$$

причем второй член в (5.34) должен быть существен при высоких температурах.

Роль зависимости $N(E)$ в кинетических свойствах для произвольной электронной системы (включая систему с сильными корреляциями) можно проиллюстрировать простым рассмотрением рассеяния на примеси [405]. С этой целью разложим одноэлектронную функцию Грина до второго порядка по потенциалу примеси V :

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}'}^\dagger \rangle\rangle_E = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}}(E) + G_{\mathbf{k}}(E) T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(E) G_{\mathbf{k}'}(E),$$

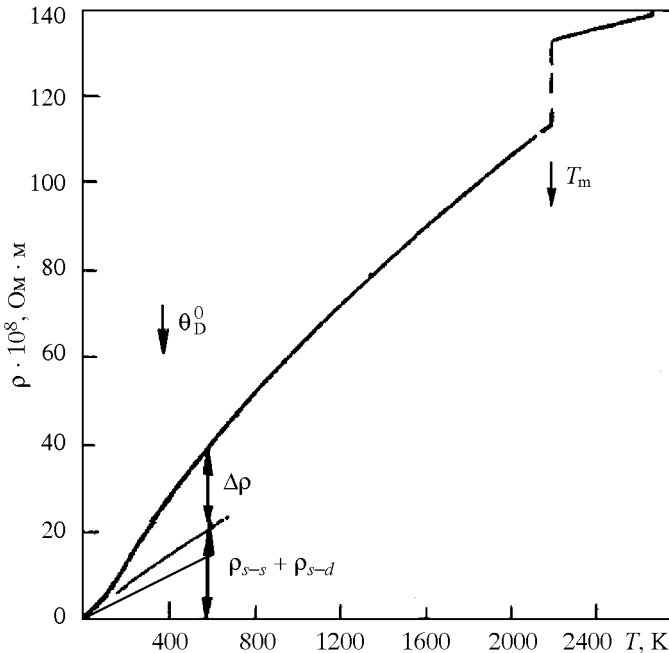


Рис. 5.2. Температурная зависимость электросопротивления ванадия [239]

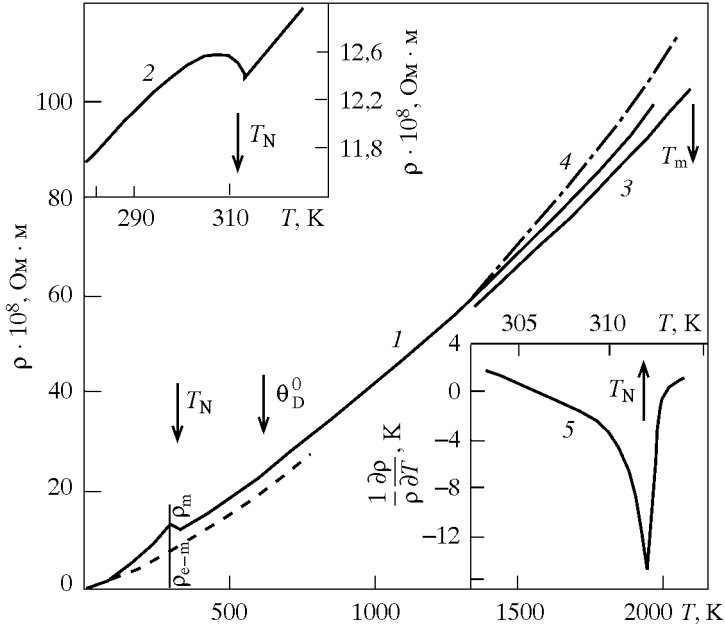


Рис. 5.3. Электросопротивление хрома согласно данным различных авторов (1, 3, 4) и вычисленные аномалии около точки Нееля (2, 5) [239]

$$T_{kk'}(E) = V + V^2 \sum_{\mathbf{p}} G_{\mathbf{p}}(E) + \dots, \quad (5.35)$$

где G — точные функции Грина для идеального кристалла. Тогда, в пренебрежении вершинными поправками, транспортное время релаксации определяется из мнимой части T -матрицы

$$\tau^{-1}(E) = -2V^2 \operatorname{Im} \sum_{\mathbf{p}} G_{\mathbf{p}}(E) = 2\pi V^2 N(E), \quad (5.36)$$

что и дает требуемую связь с плотностью состояний.

5.3.1. Электрон-электронное рассеяние

Низкотемпературное сопротивление большинства переходных металлов удовлетворительно описывается формулой

$$\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5. \quad (5.37)$$

Согласно [406], подгонка дает незначительные величины коэффициентов при членах $\sim T$, T^3 и T^4 (хотя член $\sim T^4$ наблюдался в V и Ta [407]).

Член $\sim T^5$ должен быть приписан электрон-фононному рассеянию, а член $\sim T^2$, который доминирует при $T < 10$ К, может быть связан с различными механизмами. Самый простой среди них — электрон-электронное рассеяние. Рассмотрение этого механизма выполнено многими авторами [408—411]. Было показано, что в случае единственной группы носителей тока рассеяние возможно при включении процессов переброса. Они приводят к передаче импульса от электронов к решетке таким образом, что закон сохранения

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2 = \mathbf{g}$$

выполняется при ненулевых векторах \mathbf{g} обратной решетки. Вычисления в случае экранированного кулоновского взаимодействия, которые используют решение кинетического уравнения вариационным методом [7], дают следующую оценку для электрон-электронного сопротивления

$$\rho_{ee} \approx \frac{\pi^2 z'}{32} \frac{e^2}{v_F E_F} G^2 \frac{g k_F}{\kappa^2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2. \quad (5.38)$$

Здесь κ — обратный радиус экранирования; z' — число ближайших соседей в обратной решетке; G — аналог атомного форм-фактора (например в теории рассеяния рентгеновских лучей):

$$G \approx \frac{1}{v_0} \int |u(\mathbf{r})|^2 e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (5.39)$$

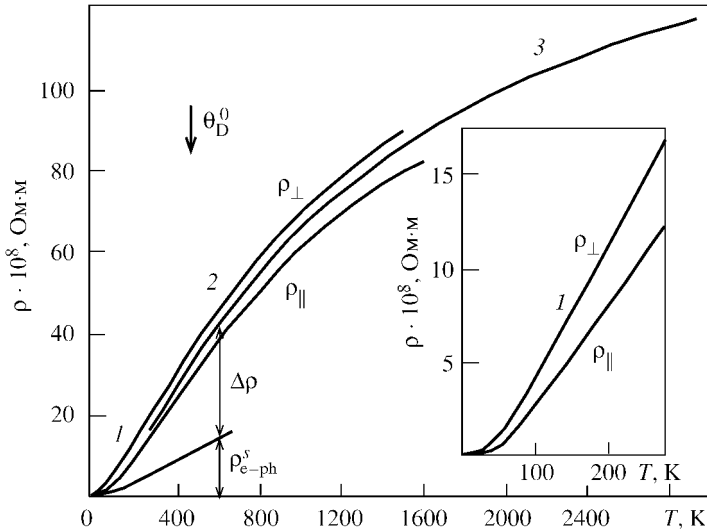


Рис. 5.4. Электросопротивление рения в направлении гексагональной оси и перпендикулярном ей (1, 2) и для поликристалла (3) [239]

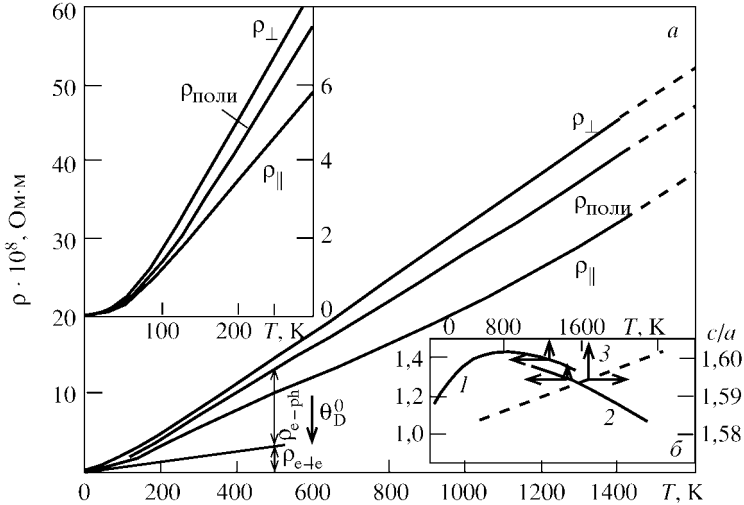


Рис. 5.5. (а) — электросопротивление рутения в направлении гексагональной оси и перпендикулярно ей для поликристаллического образца; (б) — анизотропия сопротивления (1) и диффузии (2) и отношение c/a (3) [239]

где $u(\mathbf{r})$ — модуляционная функция Блоха, v_0 — объем кристаллической ячейки. Появление множителя $(T/E_F)^2$ связано с тем, что рассеяние возможно в узком слое около уровня Ферми с шириной порядка T . Формула (5.38) может быть представлена в виде

$$\rho_{ee} = \left(\frac{e^2 n \tau_e}{m^*} \right)^{-1}, \quad \tau_e = \frac{\hbar E_{\text{kin}}}{E_{\text{coul}}^2} \left[\frac{\pi^2 z'}{32} G^2 \frac{g_{\text{KF}}}{\kappa} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (5.40)$$

где

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{m^* a_0^2}, \quad E_{\text{coul}} = \frac{e^2}{a_0}$$

суть эффективные кинетическая и потенциальная энергии электронного газа, a_0 — период кристаллической решетки. Оценивая численные коэффициенты в (5.38) для простого металла, получаем [7]

$$\rho_{ee} \sim 5 \cdot 10^{-3} G^2 \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}. \quad (5.41)$$

Эта величина дает значительную часть удельного сопротивления при комнатной температуре при условии, что $G \sim 1$. Однако, по-видимому, $G \ll 1$, что подтверждается отсутствием T^2 -члена в простых металлах даже при низких температурах.

Вклад электрон-электронного рассеяния с учетом \mathbf{k} -зависимости времени релаксации рассматривался Шредером [411]. Тогда эффект определяется величиной

$$\mathbf{k}_1 \tau(\mathbf{k}_1) + \mathbf{k}_2 \tau(\mathbf{k}_2) - \mathbf{k}'_1 \tau(\mathbf{k}'_1) - \mathbf{k}'_2 \tau(\mathbf{k}'_2), \quad (5.42)$$

которая не обращается в нуль при $\mathbf{g} = 0$.

Роль электрон-электронного механизма может увеличиваться в присутствии нескольких групп носителей тока, при этом рассеяние возможно без процессов переброса. Для сферических поверхностей Ферми s - и d -электронов с эффективными массами m_s , m_d аналогичное выражение (5.38) может быть записано в виде

$$\rho_{ee} \approx \frac{\pi^4}{16} \frac{e^2}{v_s E_F^s} \frac{k_F}{\kappa} \left(\frac{v_s - v_d}{v_d} \right)^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^s} \right)^2, \quad (5.43)$$

причем малый множитель G^2 отсутствует и появляется большой множитель $(v_s/v_d)^2$.

Выражение (5.43) может объяснить наблюдаемое значение T^2 -вклада в переходных металлах. Соответствующая экспериментальная ситуация в начале 1970-х годов описывается в обзоре [406]. Измерение низкотемпературного сопротивления чистых d -металлов производилось для того, чтобы определить коэффициент A при T^2 -члене и выполнить сравнение с различными теоретическими моделями. Важный вопрос — корреляция между коэффициентом A и электронной плотностью состояний — обсуждался

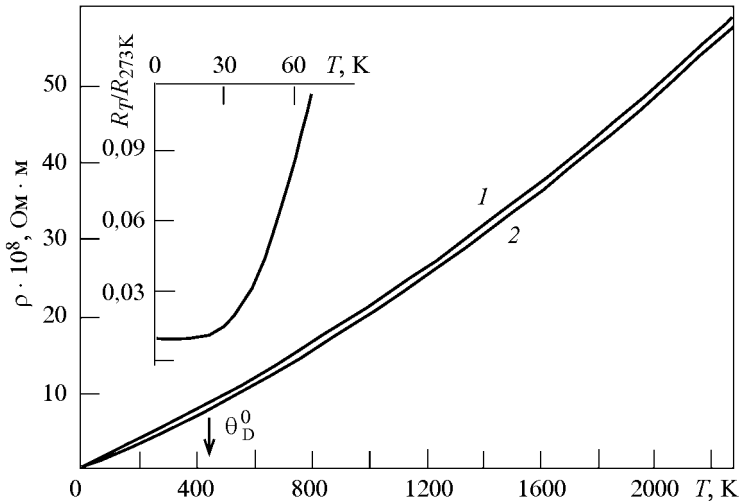


Рис. 5.6. Электросопротивление иридия (1) и вычисления на основе модели s - d -рассеяния Мотта (2) [239]

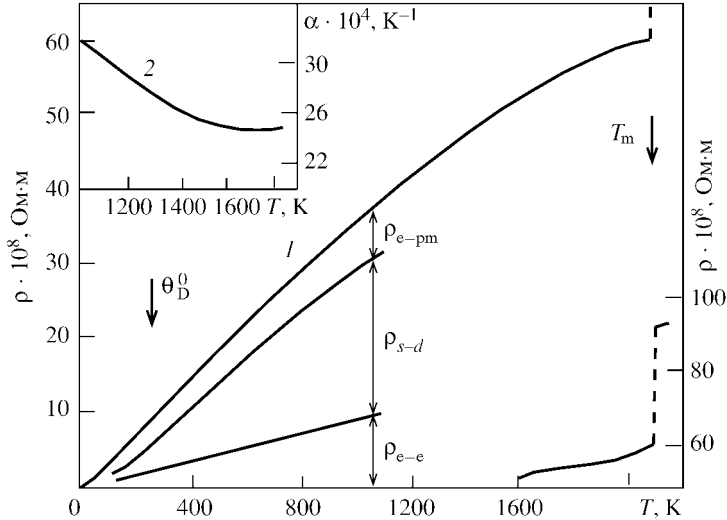


Рис. 5.7. Электросопротивление (1) и температурный коэффициент сопротивления α (2) платины [239]

Райсом [410]. Как следует из (5.43), ρ_{ee} должно быть пропорционально квадрату массы d -электрона, т. е. квадрату коэффициента при линейной теплоемкости γ . Рис. 5.9 показывает коэффициент A как функцию γ^2 для некоторых d -металлов. Приблизительное соотношение между этими величинами следующее:

$$A \text{ (мкОм} \cdot \text{см/К}^2) \approx 0,4 \cdot 10^{-6} [\gamma \text{ (мДж/моль} \cdot \text{К}^2)]^2. \quad (5.44)$$

Корреляция между A и γ также очевидна из табл. 5.1. Однако значение коэффициента в (5.44) может существенно меняться. Для Zr, Ta, Hf и W он составляет $(2-10) \cdot 10^{-6}$, что, возможно, связано с недостаточной чистотой образцов. Для очень чистых образцов W и Re ($\rho(273 \text{ К})/\rho(4,2 \text{ К}) \sim 10^4 \div 10^5$) имеем $A \sim 10^{-6}\gamma^2$.

Более поздние исследования показали, что рассеяние на поверхности образца значительно в чистых металлах при условии, что средний свободный пробег больше размеров образца (скажем, диаметра провода). Интерференция электрон-фононного и поверхностного рассеяния приводит к появлению вклада типа T^2 [8,414]. В статьях Волкенштейна и др. [412] показано, что значение A в чистых W, Re, Os определяется размерным эффектом, и вклад электрон-электронного рассеяния меньше, чем $0,05 \cdot 10^{-12} \text{ Ом} \cdot \text{см/К}^2$. В образцах с примесями (например в Ta и V), согласно теории [415], заметный вклад может возникать от рассеяния на тепловых колебаниях ионов примеси.

В то же время в ряде других чистых переходных металлов коэффициент A остается большим даже после исключения размерного эффекта. Особенно удивительна ситуация для Mo , у которого $A = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ Ом} \cdot \text{см}/\text{K}^2$, что превышает в несколько десятков раз значение для аналогичного металла W . Такую сильную разницу едва ли можно объяснить электрон-электронным рассеянием, поскольку значения γ отличаются только в 2,5 раза. Поэтому вопрос относительно происхождения T^2 -вклада в парамагнитных переходных металлах остается открытым. Дальнейшее исследование проблемы тормозится отсутствием надежных экспериментальных данных относительно некоторых d -металлов, в частности для двух первых столбцов периодической таблицы. Данные для Sc и Ti отсутствуют, чистота исследованных образцов Zr и Hf недостаточна, а для Y [412] получено большое значение $A \sim 10^{-10} \text{ Ом} \cdot \text{см}/\text{K}^2$. Поскольку значение γ в Y довольно велико, этот результат подтверждает идею о корреляции $A - \gamma^2$.

С теоретической точки зрения следует рассматривать разные интерференционные механизмы для различных процессов рассеяния. Однако, по-видимому, не исключены более простые интерпретации наблюдаемых корреляций между ρ и другими характеристиками.

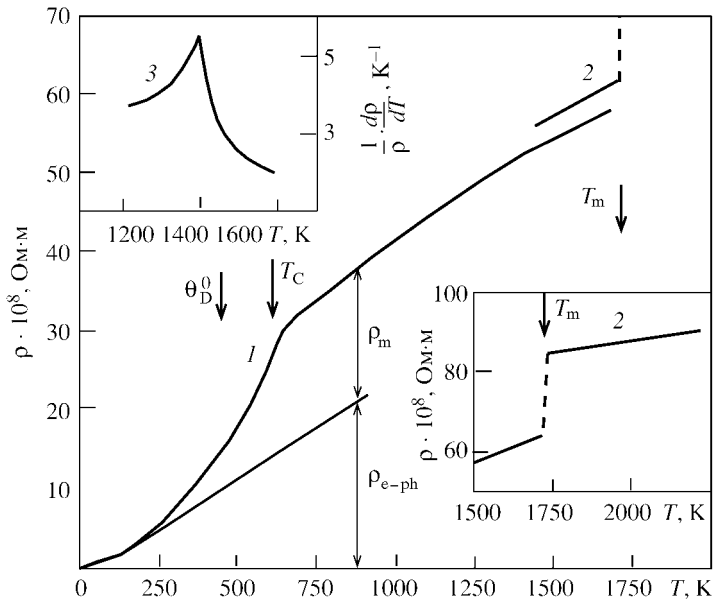


Рис. 5.8. Электросопротивление никеля (1), аномалия около точки плавления (2) и температурный коэффициент сопротивления как функция $t = (T - T_C)/T_C$ около точки Кюри (3) [239]

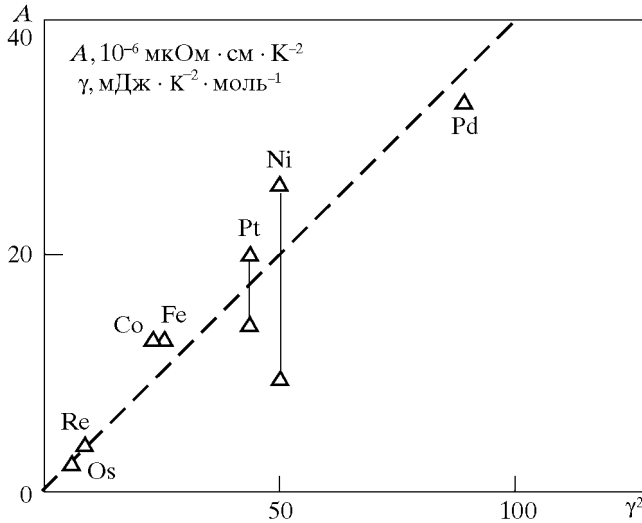


Рис. 5.9. Коэффициент при T^2 -члене A как функция γ^2 для переходных металлов [410]

Как будет обсуждаться в разд. 5.3.3, альтернативный механизм для T^2 -зависимости удельного сопротивления в ферромагнитных металлах — рассеяние на спиновых волнах. Разделение электрон-электронного и электрон-магнонного рассеяния является довольно трудной проблемой. Так как T^2 -член сопоставим и в ферромагнитных, и в парамагнитных металлах, главная роль часто приписывается электрон-электронному механизму (см., напр., [406]). Однако флуктуации спиновой плотности, которые появляются при конечных температурах даже в парамагнетиках, должны приводить к рассеянию носителей тока благодаря обменному взаимодействию. Это рассеяние можно рассматривать как усиление обменной части электрон-электронного рассеяния спиновыми флуктуациями, причем усиление должно быть заметно в металлах, подобных Pt. Таким образом, трудно различить электрон-электронные и спин-флуктуационные вклады даже в принципе. Количественное теоретическое описание спин-флуктуационных эффектов в чистых парамагнитных d -элементах в данный момент отсутствует. Усиление сопротивления за счет спин-флуктуационных вкладов в слабо- и почти магнитных металлах (разд. 4.4) рассматривается в [26, 416]. В слабо- и почти ферромагнитных металлах имеем

$$\rho_{\text{mag}} \sim |1 - IN(E_F)|^{-1/2} T^2. \quad (5.45)$$

В антиферромагнитном случае

$$\rho_{\text{mag}} \sim |1 - 2I\chi_Q|^{-1/2} T^2 \quad (5.46)$$

(ср. (4.65), (4.66)). На границе магнитной неустойчивости, где коэффициенты в (5.45), (5.46) расходятся, тип температурной зависимости изменяется:

$$\rho_{\text{mag}} \sim \begin{cases} T^{5/3}, & \text{ФМ,} \\ T^{3/2}, & \text{АФМ.} \end{cases} \quad (5.47)$$

Указанные результаты подтверждены данными относительно удельного сопротивления некоторых *d*-соединений (см. [26]). Перенормировка стонеровского типа электрон-электронной амплитуды рассеяния спин-спиновыми взаимодействиями и ее роль в сопротивлении переходных металлов рассматривается в [417].

Таблица 5.1

Электрическое сопротивление ρ (мкОм · см) при комнатной температуре, коэффициент при T^2 -члене A (10^{-6} мкОм · см/К²), коэффициент линейной теплоемкости γ (мДж/моль · К²) и отношения A/γ^2 и ρ/γ в *3d*, *4d* и *5d* рядах [406, 412, 413]

<i>3d</i>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
<i>4d</i>	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
<i>5d</i>	La	Nb	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
ρ	52 67 62	48 43 34	20 15 13	12 5 5	144 20 20	10,2 7,5 10,6	6 5 5,3	7,4 10,8 10,8	1,7 1,6 2,3
A	— 100 ^б —	— 80 15	3,3 ^а 32 70 ^в	— 2 1 ^в	— — 4–5 ^в	— 2,7 0,2– 0,5	— — 0,9	— 33 12–19	— — —
γ	9 8 —	4,5 2,8 2,16	8,5 7,8 6,3	2 2 0,84	17 — 2,3	5 2,95 2,35	5,1 4,65 3,14	7 9,57 6,41	1
A/γ^2	— 1,6	— 10,2 3,2	0,045 0,53 1,78	— 0,5 1,41	— — 0,95	— 0,31 0,36	— — 0,09	— 0,36 0,38	— — —
ρ/γ	6 8 —	11 15,5 15,75	2,2 1,9 2,15	6 2,75 6,48	8,5 — 8,68	2 2,6 4,5	1,2 1,1 1,7	1,05 1,13 1,68	1 — —

^а $\rho/\rho(4,2 \text{ K}) = 1400$;^б $\rho/\rho(4,2 \text{ K}) = 700$;^в после исключения размерного эффекта $A < 0,05 \cdot 10^{-6}$ мкОм · см/К²

5.3.2. Механизм s – d -рассеяния Мотта

Независимый механизм сопротивления переходных металлов – s – d -рассеяние, рассмотренное Моттом [418]. Он основан на предположении, что заметная часть рассеяния соответствует переходам основных носителей тока (s -электроны) в незанятую часть d -зоны, состояния которой обладают намного меньшей подвижностью. Такие межзонные переходы могут происходить вследствие любого механизма рассеяния (примеси, фононы, спиновые возбуждения и др.), причем их вероятность будет большой из-за высокой плотности d -состояний около уровня Ферми. В то же время обратными d – s -переходами при вычислении проводимости можно пренебречь, так как $N_s(E_F) \ll N_d(E_F)$ (количество электронов в подзонах восстанавливается в основном из-за тепловой релаксации). Следовательно, можно записать

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d = \rho_s^{-1} + \rho_d^{-1},$$

где

$$\rho_s = \rho_{ss} + \rho_{sd}, \quad \rho_d = \rho_{dd} + \rho_{ds} \approx \rho_{dd}. \quad (5.48)$$

Модель Мотта широко используется для объяснения концентрационных зависимостей удельного сопротивления сплавов переходных металлов. В частности, сопротивление уменьшается при заполнении d -оболочек ионов переходных металлов электронами другого компонента сплава, что приводит к запрету s – d -переходов.

s – d -рассеяние за счет фононов рассматривалось также Вильсоном [2, 419]. В случае $T \gg \theta_D$ он получил результат:

$$\rho_{sd}^{\text{ph}} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{m_s^{1/2} m_d (E_F^s)^{3/2}}{e^2 n M a_0} \frac{1}{k_B \theta_D^2} T \left(1 - \frac{\hbar s \Delta k_{sd}}{k_B \theta_D} \right), \quad (5.49)$$

где s – скорость звука, $\Delta k_{sd} = k_F^s - k_F^d$ – минимальный квазиимпульс рассеивающего фонона, который определяется законом сохранения импульса. Температурные поправки к (5.49) получаются разложением функций распределения Ферми, что дает

$$\rho_{sd}^{\text{ph}} = aT \left[1 - b \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (5.50)$$

Формулы (5.49), (5.50) могут объяснять значения и температурную зависимость удельного сопротивления переходных металлов при высоких температурах. В то же время при низких температурах фононы с малыми квазиимпульсами играют доминирующую роль, так что имеем

$$\rho_{sd}^{\text{ph}} \sim \exp \left(- \frac{\hbar s \Delta k_{sd}}{k_B T} \right) \quad (5.51)$$

(если принять во внимание перекрытие s - и d -участков поверхности Ферми, $\rho_{sd}^{\text{ph}} \sim T^5$). Однако такой сильный спад сопротивления экспериментально не наблюдается, что приводит к трудностям теории. В частности, Вильсон [2] утверждал, что s — d -переходы не играют важной роли в сопротивлении переходных металлов.

Вообще, s — d -переходы могут происходить при всех механизмах рассеяния и особенно важны для упругих процессов. При низких температурах сопротивление определяется главным образом рассеянием на примесях. Из-за сильной энергетической зависимости плотности состояний в d -зоне этот вклад может проявлять значительную температурную зависимость согласно (5.34). Для параболических s - и d -зон получаем [8]:

$$\rho_{sd}^i(T) = \rho_{sd}^i(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_d - E_F} \right)^2 \right]. \quad (5.52)$$

В отличие от электрон-электронного вклада ρ_{ee} , ρ_{sd} пропорционально плотности состояний d -электронов на E_F и, следовательно, первой степени γ . Эта разница может использоваться, чтобы выделить вклад s — d -рассеяния. Из табл. 5.1 можно видеть, что отношение линейного температурного члена удельного сопротивления к γ в начале периодов значительно превышает отношение в конце периодов. Возможно, эта закономерность связана с различной ролью s — d -переходов. Они оказываются важны для столбцов Sc и Ti, но их роль заметно уменьшается в столбце V и далее (как и для других свойств, столбец Mn составляет исключение). Такое поведение совпадает с поведением коэффициента A при T^2 -члене и отражает тенденцию к понижению и сужению d -зон к концу периодов, а сужение может привести к затруднению s — d -переходов из-за законов сохранения квазиимпульса и энергии.

5.3.3. Сопротивление магнитных металлов

Существование магнитных моментов в переходных элементах приводит к дополнительным факторам, влияющим на поведение носителей тока во внешнем электрическом поле. Во-первых, тепловые флуктуации в системе магнитных моментов дают новый механизм рассеяния вследствие s — d -обменного взаимодействия. Во-вторых, электронный спектр магнитных кристаллов сильно зависит от самопроизвольной намагниченности (или намагниченности подрешетки в антиферромагнетиках) и, следовательно, от температуры.

Первый эффект может быть описан введением дополнительного вклада в удельное сопротивление:

$$\rho_{\text{tot}} = \rho + \rho_{\text{mag}}. \quad (5.53)$$

Второй же эффект не может быть описан выражением типа (5.53). В самом простом случае, когда влияние магнитного упорядочения мало, имеет

место разложение по намагниченности

$$\rho_{\text{tot}}(M) = \rho_{\text{tot}}(0) + aM^2. \quad (5.54)$$

В отличие от (5.53), знак второго члена в (5.54) не обязательно положителен. Разложение (5.54) несправедливо в случаях, когда щель в спектре сильно изменяет состояния около уровня Ферми. В таких ситуациях появление магнитного расщепления может привести к значительным аномалиям сопротивления и других кинетических свойств в точке магнитного упорядочения.

Для антиферромагнитной структуры с волновым вектором \mathbf{Q} возмущение электронного спектра магнитным упорядочением особенно сильно при $2\mathbf{k} = \mathbf{Q}$. Тогда получаем из (G.70)

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = t_{\mathbf{k}} \pm |I\bar{S}|. \quad (5.55)$$

Возмущение спектра может сильно влиять на кинетические свойства при условии, что уровень Ферми совпадает с антиферромагнитной щелью. Соответствующая аномалия сопротивления в точке Нееля обсуждается в [420]. Результат в приближении среднего поля имеет вид

$$\rho(T) = aT + b[1 - \bar{m}^2(T)] + c\bar{m}^2(T)T, \quad (5.56)$$

где

$$\bar{m}(T) = \frac{\bar{S}}{S} \sim \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{1/2},$$

$\bar{m}(T)$ есть относительная намагниченность подрешетки. С понижением температуры этот вклад быстро увеличивается при прохождении T_N и может привести к максимуму $\rho(T)$. Такое поведение наблюдается в α -Mn (см. рис. 5.10), Cr (рис. 5.3) и редкоземельных металлах [265, 406]. Альтернативное объяснение максимума основано на критическом рассеянии около точки магнитного перехода второго рода. Исследования Ду и Но в сильных магнитных полях [421] показали, что удельное сопротивление резко уменьшается при индуцированном полем переходе в ферромагнитное состояние с исчезновением спиральной магнитной сверхструктуры.

Рассмотрим рассеяние электронов проводимости на спиновом беспорядке в рамках s - d -обменной модели. Результат для магнитного сопротивления при высоких температурах в приближении среднего поля дается (M.83). Для спина $S = 1/2$ оно равно

$$\rho_{\text{mag}} = \frac{9\pi}{2} \frac{m^*}{ne^2} \frac{I^2}{E_F} \left(\frac{1}{4} - \bar{S}^2\right). \quad (5.57)$$

В далекой парамагнитной области для произвольного S имеем

$$\rho_{\text{mag}} = \frac{3\pi}{2} \frac{m^*}{ne^2} \frac{I^2}{E_F} S(S + 1). \quad (5.58)$$

Результат типа (М.83) впервые получен Касуя [422]. Он довольно хорошо объясняет экспериментальную температурную зависимость сопротивления ферромагнитных металлов около точки Кюри. Для редкоземельных металлов выражение (5.58) с заменой

$$S(S+1) \rightarrow (g-1)^2 J(J+1)$$

удовлетворительно описывает изменение высокотемпературного сопротивления на спиновом беспорядке в $4f$ -ряде [16].

Обсудим магнитное рассеяние при низких температурах. Переходя к магنونным операторам с использованием представления Гольштейна—Примакова (Е.1), получаем из (5.23)

$$\rho = \frac{\pi k_B T}{\langle j_x^2 \rangle} 2I^2 S e^2 \sum_{\mathbf{kq}} (v_{\mathbf{k}\uparrow}^x - v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^x)^2 N_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}\uparrow} (1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}) \delta(E_{\mathbf{k}\uparrow} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} + \omega_{\mathbf{q}}). \quad (5.59)$$

Интегрирование дает следующий результат для удельного сопротивления

$$\rho = C_1 T^2 \int_{T_0/T}^{\infty} \frac{x}{\operatorname{sh} x} dx + C_2 T_0 T \ln \operatorname{cth} \frac{T_0}{2T}, \quad (5.60)$$

где константы C_i определяются электронным спектром, C_2 отлична от нуля только для непараболического электронного спектра, величина

$$T_0 \sim T_C q_0^2 \sim \left(\frac{I}{E_F} \right)^2 T_C \quad (5.61)$$

совпадает с границей стонеровского континуума ω_- (см. приложение Г.1), $q_0 = 2|IS|/v_F$ — пороговый вектор для одномагنونных процессов рассеяния. При очень низких температурах $T < T_0$ одномагنونное сопротивление (5.60) экспоненциально мало, так как законы сохранения квазиимпульса и энергии не могут быть выполнены для характерных тепловых квазиимпульсов магнов. При $T \gg T_0$ имеем

$$\rho_0(T) \sim T^2 N_{\uparrow}(E_F) N_{\downarrow}(E_F) \quad (5.62)$$

(второй член в (5.60) дает малую поправку порядка $T_0 T \ln T$ и им обычно пренебрегают). Те же результаты получаются при решении кинетического уравнения (см. приложение М.3). Таким образом, спин-волновое рассеяние в широком диапазоне температур приводит к квадратичной температурной зависимости сопротивления. Отличие от электрон-фононного рассеяния (см. (5.28)) объясняется квадратичным законом дисперсии магнов, так что их число пропорционально $T^{3/2}$, а не T^3 .

Зависимость T^2 установлена Туровым [425] и Касуя [426] и в дальнейшем подтверждена многими авторами [265, 424]. Однако при очень низких температурах в ферромагнитных переходных металлах существуют вклады в сопротивление, которые пропорциональны $T^{3/2}$ или T [265,

406]. Линейные температурные поправки вследствие релятивистских взаимодействий найдены в [423, 425], но они слишком малы, чтобы объяснить экспериментальные данные. Была сделана попытка [288] объяснить $T^{3/2}$ -члены неквазичастичными вкладами в примесное сопротивление, которые появляются из-за сильной энергетической зависимости некогерентных состояний около уровня Ферми. Действительно, принимая во внимание (5.36), получаем следующие поправки к проводимости

$$\delta\sigma(E) \sim -V^2 \int \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) \delta N(E) dE \sim -T^{3/2}.$$

Необходимо отметить, что T^2 -член (5.62) отсутствует в случае полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ, см. разд. 4.5), в которых существуют состояния только с одной проекцией спина на уровне Ферми и одномагнные процессы рассеяния запрещены во всей спин-волновой области. Это, по-видимому, подтверждается экспериментальными данными по удельному сопротивлению сплавов Гейслера TmMnSb ($T = \text{Ni, Co, Pt, Cu, Au}$) и PtMnSn [331]. T^2 -вклады от одномагнных процессов в удельное сопротивление полуметаллических систем ($T = \text{Ni, Co, Pt}$) не выделены, тогда как зависимости $\rho(T)$ для «обычного» ферромагнетика значительно круче (рис. 5.11). В случае ПМФ, так же как и для обычных ферромагнетиков, при $T < T_0$ сопротивление определяется двухмагнными процессами рассеяния. Они приводят к слабой $T^{7/2}$ -зависимости сопротивления [427, 428, 735], которая возникает из-за обращения в нуль амплитуды электрон-магнного рассеяния при нулевом волновом векторе магнона (приложение G.1).

Рассмотрим ситуацию в редкоземельных металлах, которые являются ферромагнетиками при низких температурах. Из-за сильной анизотропии закон дисперсии спиновых волн отличается от случая d -металлов. Спектр магновов в редкоземельных элементах содержит щель порядка $T^* \sim 10 \text{ K}$; в отсутствие анизотропии в базисной плоскости имеем линейное поведение

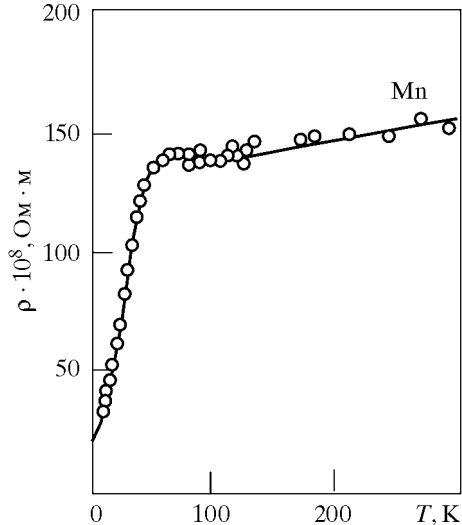


Рис. 5.10. Аномалия сопротивления $\rho(T)$ в точке Нееля $T_N = 96 \text{ K}$ в $\alpha\text{-Mn}$ [265]

ние $\omega_{\mathbf{q}} \sim q$. Щель приводит к появлению экспоненциального множителя $\exp(-T^*/T)$ в магнитном сопротивлении. Для линейного закона дисперсии возникает зависимость $\rho \sim T^4$ [429] вместо T^2 , поскольку каждая степень q дает при интегрировании множитель T/T_C (вместо $(T/T_C)^{1/2}$ при $\omega_{\mathbf{q}} \sim q^2$). Последний результат подтвержден экспериментальной зависимостью $\rho \sim T^{3,7}$ для гадолиния в диапазоне температур 4–20 К [430].

Используя формулу (5.23) с гамильтонианом s - d -модели (G.2) в спинволновой области, получаем для низкотемпературного магнитного удельного сопротивления антиферромагнитных металлов

$$\rho = \frac{\pi k_B T}{\langle j_x^2 \rangle} 2I^2 S e^2 \sum_{\mathbf{kq}} (v_{\mathbf{k}}^x - v_{\mathbf{k+q}}^x)^2 n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k+q}}) [N_{\mathbf{q}} (u_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}})^2 \times \\ \times \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k+q}} + \omega_{\mathbf{q}}) + N_{\mathbf{q+Q}} (u_{\mathbf{q+Q}} - v_{\mathbf{q+Q}})^2 \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k+q}} + \omega_{\mathbf{q+Q}})]. \quad (5.63)$$

Сопротивление при очень низких температурах определяется вкладами малых q в (5.63), т. е. переходами внутри антиферромагнитных подзон (см. приложение G.2). Из-за линейного закона дисперсии магнонов такие переходы приводят, как и для электрон-фононного рассеяния, к T^3 -зависимости сопротивления [432]. (Более ранний результат $\rho \sim T^4$ [431] ошибочен из-за того, что не приняты во внимание коэффициенты преобразования Боголюбова (E.10), которые имеют существенную q -зависимость.) Из-за особенности в коэффициентах uv -преобразования вклад от области малых $|\mathbf{q} - \mathbf{Q}|$ (т. е. межзонные вклады), вообще говоря, больше. Однако, как и для ферромагнетиков, невозможно удовлетворить

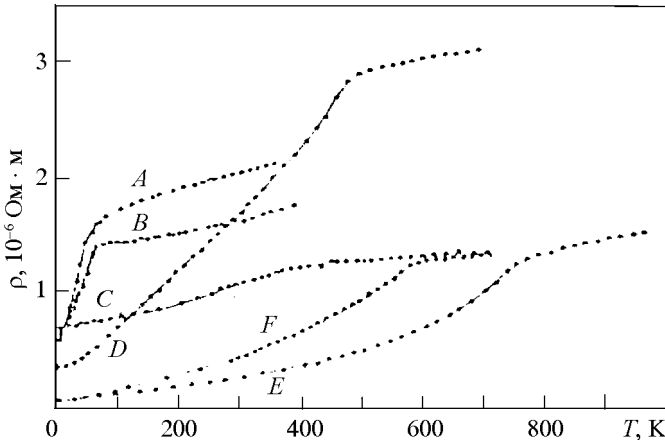


Рис. 5.11. Температурная зависимость сопротивления в сплавах Гейслера TMnSb ($T = \text{Cu}$ (A), Au (B), Co (D), Ni (E), Pt (F)) и PtMnSn (C) [331]

закону сохранения квазиимпульса при $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{Q}$ из-за антиферромагнитного расщепления, так что данный вклад экспоненциально мал при

$$T < T_0 = \omega(q_0) \sim \frac{|S|}{E_F} T_N, \quad (5.64)$$

где $q_0 = 2|S|/v_F$ — пороговое значение $|\mathbf{q}-\mathbf{Q}|$. (Следует обратить внимание на то, что граничная температура не так мала, как для ферромагнетика (5.61).) При более высоких температурах $T > T_0$ межзонные вклады дают T^2 -поведение удельного сопротивления [433]. В двумерном случае эти вклады становятся линейными по T , что может объяснить характерную зависимость $\rho(T)$ в высокотемпературных сверхпроводниках.

5.3.4. Сопротивление сплавов переходных металлов

Исследование явлений переноса в сплавах в зависимости от концентрации различных компонент дает возможность получить информацию об их электронной структуре. В частности, данные относительно концентрационной зависимости остаточного сопротивления $\rho(c)$ в сплавах переходных металлов дают важную информацию относительно изменения d -состояний.

В неупорядоченных сплавах простых металлов с одинаковой валентностью (металлы с различной валентностью обычно не формируют непрерывный ряд твердых растворов) правило Нордгейма имеет вид

$$\rho(c) = \rho_0 c(1 - c), \quad (5.65)$$

$$\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{d\rho(c)}{dc} \right)_{c=0,1} = \pm 1, \quad \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{d^2\rho(c)}{dc^2} \right)_{c=0,1} = -2.$$

В соединениях ПМ симметрия кривой $\rho(c)$ нарушена (рис. 5.12). Объяснение такого нарушения может быть получено из модели s — d -переходов Мотта. Чтобы продемонстрировать это, запишем проводимость сплава $A_{1-c}B_c$, где A — переходный металл и B — простой металл, в виде

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d \simeq \rho_s^{-1}, \quad \rho_s = \rho_{ss} + \rho_{sd}. \quad (5.66)$$

Принимая во внимание соотношения

$$\rho_{ss} = \rho_s^0 c_B(1 - c_B), \quad \rho_{sd} = a c_B(1 - c_B) N_d(E_F) \quad (5.67)$$

и концентрационную зависимость

$$N_d(E_F) \simeq c_B(1 - c_B) N_A(E_F), \quad (5.68)$$

получаем [434]

$$\rho \simeq \rho_s = \rho_s^0 c_B(1 - c_B) + \tilde{a} c_B(1 - c_B)^2, \quad (5.69)$$

что дает отклонение от правила Нордгейма.

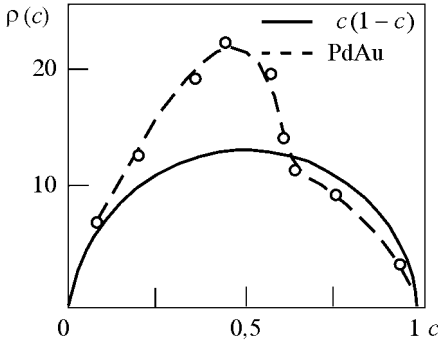


Рис. 5.12. Концентрационная зависимость сопротивления (мкОм · см) в сплавах Pd—Au

Могут существовать и другие факторы, приводящие к нарушению этого правила. Так, в случае сплавов CuNi d -электроны находятся на локализованных уровнях для малых концентраций никеля и формируют зонные состояния только для $c > 40\%$ [435], а при критической концентрации происходит резкое изменение свойств сплава.

5.3.5. Двухтоковая модель ферромагнитных металлов

Двухтоковая модель рассматривает два типа носителей тока в коллективизированном ферромагнетике, которые имеют различные проекции спина. В отличие от модели Мотта, где током d -состояний пренебрегают, вклады обоих типов состояний здесь сопоставимы. Эффекты сильной поляризации спина особенно важны для d -зон, но могут быть также заметны для носителей тока s -типа.

Феноменологическая трактовка модели довольно проста [436]. Полный ток и, следовательно, проводимость представляются как сумма вкладов от носителей тока по намагниченности и против нее («majority» и «minority»):

$$j = \sigma E, \quad \sigma = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}. \quad (5.70)$$

Теперь удельное сопротивление имеет вид

$$\rho = \sigma^{-1} = \left(\frac{1}{\rho_{\uparrow}} + \frac{1}{\rho_{\downarrow}} \right)^{-1} = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}, \quad (5.71)$$

что соответствует параллельному соединению. Далее необходимо принять во внимание переходы между обоими типами носителей тока. Они происходят из-за процессов рассеяния с переворотом спина на спиновых неоднородностях, спиновых волнах, магнитных примесях и т. д. Тогда

$$\rho_{\uparrow} = \rho_{\uparrow}^0 + \rho_{\uparrow\downarrow}, \quad \rho_{\downarrow} = \rho_{\downarrow}^0 + \rho_{\downarrow\uparrow} \quad (5.72)$$

(последовательное соединение). При подстановке (5.72) в (5.71) получаем

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}^0 \rho_{\downarrow}^0 + \rho_{\downarrow}^0 \rho_{\uparrow\downarrow} + \rho_{\uparrow}^0 \rho_{\downarrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow} \rho_{\downarrow\uparrow}}{\rho_{\uparrow}^0 + \rho_{\downarrow}^0 + \rho_{\uparrow\downarrow} + \rho_{\downarrow\uparrow}}. \quad (5.73)$$

Такая модель может применяться для описания кинетических эффектов в ферромагнитных переходных металлах и их сплавах. К сожалению, надежные микроскопические вычисления величин, входящих в (5.73), едва ли возможны, и более удобно определять их по экспериментальным данным. Обычно используются данные по отклонению от правила Маттиссена.

Чтобы проиллюстрировать этот подход, рассмотрим тройной сплав $M_{1-x-y}A_xB_y$. Для примесного сопротивления имеем ($\rho_{\uparrow\downarrow} = \rho_{\downarrow\uparrow} = 0$):

$$\rho_{AB} = \rho_A + \rho_B + \Delta\rho, \quad (5.74)$$

где $\rho_{A,B}$ — удельные сопротивления соответствующих бинарных сплавов,

$$\Delta\rho = \frac{(\alpha_A - \alpha_B)^2 \rho_A \rho_B}{(1 + \alpha_A)^2 \alpha_B \rho_A + (1 + \alpha_B)^2 \alpha_A \rho_B}, \quad \alpha_{A,B} = \frac{\rho_{A,B\downarrow}}{\rho_{A,B\uparrow}}. \quad (5.75)$$

Изменяя концентрации x и y , можно экспериментально определить параметры $\alpha_{A,B}$.

При конечных температурах аддитивность примесного остаточного сопротивления ρ_i и T -зависящих вкладов для бинарного сплава также нарушена:

$$\rho_{\uparrow,\downarrow}(T) = \rho_{i\uparrow,\downarrow} + \rho_{l\uparrow,\downarrow}(T), \quad (5.76)$$

$$\rho(T) = \rho_i \left[1 + \left(\frac{\alpha - \mu}{1 + \alpha} \right)^2 \right] + \rho_l(T) + \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \right)^2 \rho_{l\downarrow}(T).$$

Здесь

$$\alpha = \frac{\rho_{i\downarrow}}{\rho_{i\uparrow}}, \quad \mu_l = \frac{\rho_{l\downarrow}}{\rho_{l\uparrow}}, \quad \rho_i = \frac{\rho_{i\uparrow} \rho_{i\downarrow}}{\rho_{i\uparrow} + \rho_{i\downarrow}}, \quad \rho_l = \frac{\rho_{l\uparrow} \rho_{l\downarrow}}{\rho_{l\uparrow} + \rho_{l\downarrow}}, \quad (5.77)$$

где l означает индекс конкретного зависящего от температуры механизма рассеяния.

С использованием экспериментальных данных по тройным и бинарным сплавам параметры α_A , α_B , μ_l , ρ_i , $\rho_l(T)$ и $\rho_{\uparrow,\downarrow}$ определены для ферромагнитных переходных металлов [436]. В ряде случаев параметр α существенно отклоняется от единицы. Для примера данные для сплава $NiCo_{1-x}Rh_x$ показаны на рис. 5.13. Из-за сильной нелинейности зависимости $\rho(x)$ параметры ρ_{\uparrow} и ρ_{\downarrow} оказываются существенно различными. Следует отметить, что отклонения от линейной зависимости при малых x нельзя объяснить в соответствии с правилом Нордгейма.

В металле с примесями переходных металлов рассеяние электронов проводимости на d -резонансных примесных состояниях около

уровня Ферми играет доминирующую роль. Поведение величины α в $3d$ -примесном ряду для матриц Fe и Ni представлено ниже:

T	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
α (NiT)	1,9	0,52	0,3	10	15	20	—	3,4
α (FeT)	0,38	0,12	0,22	0,13	—	2,1	5	—

Как обсуждалось в [436], качественно это поведение можно объяснить на основе концепции Фриделя о связанном d -состоянии. В частности, d -зона никеля со спином вверх практически заполнена, и только состояния со спином вниз могут экранировать примесное зарядовое возмущение. Для $3d$ -примесей начала таблицы (Cr, V, Ti) в Ni примесное d -состояние со спином вверх вытолкнуто выше d -зоны со спином вверх, так что примесная плотность состояний $g_{d\uparrow}(E_F)$ довольно большая, причем магнитный момент противоположен магнитному моменту матрицы. В то же время

для сильных магнитных примесей Co, Fe и Mn на E_F для спина вверх присутствуют только s -состояния. Значение $g_{d\downarrow}(E_F)$ довольно велико для всех $3d$ -примесей в матрице Ni. Таким образом, величина α сильно возрастает при переходе от первой половины $3d$ -ряда ко второй.

Магнитные моменты $4d$ -примесей порождаются главным образом намагниченностью матрицы, причем возмущение намагниченности сильно делокализовано. Поведение величины α для примесей первой половины $4d$ -ряда в Ni подобно поведению в $3d$ -ряде.

В чистом железе уровень Ферми лежит ниже d -зоны со спином вверх. Поэтому в матрице Fe примесный потенциал отталкивания поднимает d -уровень

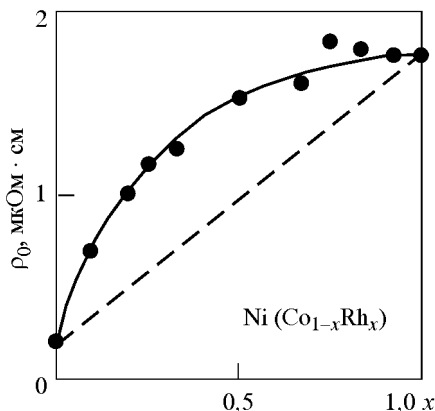


Рис. 5.13. Остаточное сопротивление сплава $NiCo_{1-x}Rh_x$. Большие отклонения от правила Маттиссена (линейная зависимость) объясняются существенно различными α_{Co} и α_{Rh} ; сплошная кривая соответствует их значениям 13 и 0,3 [436]

со спином вверх для примесного ряда Mn, Cr, V и Ti через уровень Ферми, уменьшая магнитный момент. В то же время для примесей Co и Ni $g_{d\uparrow}(E_F)$ мало, а для всех $3d$ -примесей в железе $g_{d\downarrow}(E_F)$ незначительно. Качественное рассмотрение проблемы можно выполнить и с применением примесной модели Андерсона (см. [717]). Количественно локальная плотность состояний и другие характеристики электронной структуры

примесей получаются из зонных расчетов. Такие вычисления выполнены для большого количества примесей (включая $3d$ - и $4d$ -примеси) в матрицах Ni и Fe [718–722]. Из этих результатов видно, что даже для $3d$ -примесей в Ni картина простой модели Андерсона на самом деле недостаточна: на локальную плотность состояний примеси $g_{d\sigma}(E)$ сильно влияет матрица. Кроме того, матрица Fe, которая имеет (в отличие от матрицы Ni) большую намагнитченность, определяет в большой степени образование магнитных моментов даже для $3d$ -примесей конца периода.

Примесные $4d$ -состояния сильно гибридизованы с валентными состояниями матрицы, так что картина узкого виртуального связанного d -состояния на примеси неприменима. Это особенно очевидно для примесей Y, Zr и Nb в Ni, у которых величины $g_{\sigma}(E_F)$ для обоих значений σ весьма малы и отличаются только на величину малого обменного спинового расщепления [719]. Однако примеси от Tc до Pb дают довольно резкие гибридизационные пики. По сравнению с Mn, Fe и Co, пики для спина вверх в Tc, Ru и Rh шире. Последовательное вычисление сопротивления можно выполнить на основе анализа сдвигов фазы рассеяния, полученных из расчетов зонной структуры. Такие вычисления выполнены для d -примесей в Cu [723], причем ролью магнитных моментов пренебрегалось, и в Ni [724]. В последнем случае согласие с экспериментом не вполне удовлетворительное. В [717] получены упрощенные оценки для случая ферромагнитной матрицы с заметными возмущениями намагнитченности с использованием результатов вычислений зонной структуры и правила сумм Фриделя.

Общее (в пренебрежении эффектами кристаллического поля) выражение для удельного сопротивления на примесях через сдвиги фаз $\eta_{l\sigma}$ имеет вид

$$\rho_{\sigma} = \rho_{\text{уо}} \sum_l (l+1) \sin^2(\eta_{l\sigma} - \eta_{l+1,\sigma}), \quad (5.78)$$

где $\rho_{\text{уо}}$ — унитарный предел удельного сопротивления для данной проекции спина на канал рассеяния (см. разд. 6.1). В приближении свободных электронов проводимости

$$\rho_{\text{уо}} = \frac{2m^*}{\pi z_{\sigma} e g_{\sigma}}.$$

Здесь m^* , z_{σ} и g_{σ} — эффективная масса, концентрация и плотность состояний электронов проводимости на уровне Ферми для данной проекции спина, e — электронный заряд. Чтобы оценить сдвиги фаз, используем для каждой проекции спина правило сумм Фриделя (процессами с переворотом спина пренебрегаем):

$$\Delta n_{\sigma} = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_{l\sigma}. \quad (5.79)$$

Изменение числа электронов определяется следующим образом:

$$\Delta n_{\uparrow,\downarrow} = \frac{1}{2}(\Delta Z \pm \Delta M),$$

где ΔZ — избыточный заряд, обусловленный ионом примеси, т. е. разность между атомными числами примеси и матрицы, ΔM — полное изменение намагниченности, индуцированное примесью, в μB . Аналогично стандартному подходу Фриделя для немагнитных матриц можно учитывать только вклад от d -рассеяния ($l = 2$). Этого, вообще говоря, достаточно для грубых оценок. Однако во многих случаях s - и p -вклады играют важную роль. В частности, для примесей в матрице Ni, которые не уничтожают сильный ферромагнетизм ($\Delta Z = \Delta M$), плотность d -состояний со спином вверх около уровня Ферми довольно мала, а ее возмущение примесью практически отсутствует [720]. Подобная ситуация возникает для d -примесей начала d -ряда, где d -состояния почти пусты и $\Delta Z + \Delta M = 10$. Заметим, что sp -вклады также важны для немагнитных sp -примесей, которые вводят сильное зарядовое возмущение.

Значения ΔM и некоторые данные о парциальных вкладах $\Delta n_{l\sigma} = (2l + 1)\eta_{l\sigma}/\pi$ могут быть получены по данным результатов зонных расчетов для матрицы Ni [720] и матрицы Fe [721]. Сначала обсудим случай матрицы Ni. Чтобы выполнить вычисления, необходимо определить значения $\rho_{\text{уо}}$. Для матрицы Cu обычно полагают $\rho_{\text{u}} = \rho_{\text{уо}}/2 = 3,8 \text{ мкОм} \cdot \text{см/ат. \%}$ [725]. Как показывают расчеты зонной структуры [24], значение полной плотности состояний со спином вверх для металлического никеля в 2 раза больше, но s -вклад значительно меньше, чем для Cu. Хотя d -подзона со спином вверх практически заполнена, ее хвост доминирует на E_{F} , так что $g_{d\uparrow}/g_{s\uparrow} \sim 10$. Еще большие d -вклады появляются для спина вниз: на E_{F} имеется большой пик плотности состояний и $g_{d\downarrow}/g_{s\downarrow} \sim 100$. Таким образом, хотя обычно принимается, что d -электроны обладают малой подвижностью, их вклад в проводимость должен быть учтен.

Для немагнитных примесей Cu, Zn, Ga, Ge в Ni парциальные значения Δn_{σ} могут быть оценены по результатам [720]. Вычисления согласно (5.78) с $\rho_{\text{u}\uparrow} = 15 \text{ мкОм} \cdot \text{см/ат. \%}$ дают удовлетворительные значения ρ , но оценка ρ_{\downarrow} с тем же самым значением $\rho_{\text{u}\downarrow}$ дает очень большие значения α . Чтобы уменьшить α до приемлемых значений, необходимо положить $\rho_{\text{u}\uparrow}/\rho_{\text{u}\downarrow} \approx 5$.

Итак, оценки [717] приводят к заключению, что d -электроны вносят важный вклад в проводимость, особенно в ток со спином вниз. Действительно, вклад s -электронов не может обеспечить такое большое отношение $\rho_{\text{u}\uparrow}/\rho_{\text{u}\downarrow}$; кроме того, ожидается, что этот вклад дает противоположную тенденцию, так как $g_{s\uparrow} > g_{s\downarrow}$ [24]. Следует обратить внимание на то, что в ситуации нескольких групп электронов проводимости величины $\rho_{\text{уо}}$ должны рассматриваться как феноменологические подгоночные параметры. Аналогичное утверждение о важной роли d -состояний в явлениях

электронного переноса сделано Кондорским [502, 503] на основе данных об аномальном эффекте Холла.

Теперь кратко рассмотрим случай матрицы Fe. В отличие от никеля, железо не является сильным ферромагнетиком, так как на E_F присутствуют d -состояния с обеими проекциями спина. Кроме того, уровень Ферми находится в псевдощели для d -состояний со спином вниз. Поэтому можно ожидать, что d -состояния со спином вверх должны вносить больший вклад в кинетические свойства (к тому же, зонные расчеты [24] дают сильную спиновую поляризацию sp -электронов в E_F). Действительно, для систем $FeNi$ и $FeCo$ имеем $\Delta M > 0$, но $\alpha > 1$, так что можно сделать оценку $\rho_{\uparrow\uparrow}/\rho_{\downarrow\downarrow} = 0,2$.

В настоящее время двухтоковая модель также применяется к рассмотрению анизотропии электрического сопротивления в магнитном поле, температурной зависимости нормального эффекта Холла, термоэлектродвижущей силы, магнитосопротивления, кинетических эффектов в объемных образцах [726] и мультислоях (особенно гигантского $\Delta\rho/\rho$ -эффекта [437]).

5.4. Термоэлектродвижущая сила

В присутствии температурного градиента электрический и тепловой токи описываются линейными соотношениями (5.1), (5.2). Для $j = 0$ электрическое поле равно

$$\mathbf{E} = -\frac{\lambda}{\sigma} \text{grad } T \equiv \alpha \text{ grad } T, \quad (5.80)$$

где α — абсолютная дифференциальная термоэдс.

Коэффициенты в (5.1), (5.2) определяются возмущением функции равновесного распределения внешними полями. При условии, что может быть введено \mathbf{k} -зависимое время релаксации τ ,

$$f_{1\mathbf{k}} = -\tau_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left[eE + (\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \frac{1}{T} \text{grad } T \right]. \quad (5.81)$$

Используя выражения для электрического и теплового токов, получаем

$$\sigma = e^2 K_0, \quad \lambda = \frac{v}{T} = \frac{eK_1}{T},$$

где

$$K_n = -\frac{1}{3} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \tau_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F)^n \frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}. \quad (5.82)$$

Тогда

$$\alpha = -\frac{K_1}{eTK_0}. \quad (5.83)$$

Разложение (5.83) по T/E_F до второго порядка дает

$$\alpha = -\frac{\pi}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F}, \quad (5.84)$$

где $\sigma(E)$ — проводимость как функция положения уровня Ферми (см. (5.31), (5.32)). Таким образом, термоэдс выражается через проводимость и ее производную по энергии.

Знак α определяется знаком электрического заряда (или эффективной массы). В частности, этот знак должен меняться, когда уровень Ферми приближается к границам зоны Бриллюэна (становится положительным).

В простейшем приближении можно записать

$$\sigma(E) = \frac{e^2 n(E) \tau(E)}{m^*}, \quad (5.85)$$

где $n(E)$ — число электронов в \mathbf{k} -пространстве под поверхностью с данным значением $E = E_F$, так что $dn(E)/dE$ равняется плотности состояний $N(E)$. Следовательно,

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \left[\frac{N(E)}{n(E)} + \frac{1}{\tau(E)} \frac{\partial \tau(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F}. \quad (5.86)$$

Выражение (5.86) содержит концентрационный вклад, который определяется числом электронов, и релаксационный вклад, зависящий от функции $\tau(E)$. Величина первого вклада оценивается следующим образом:

$$\alpha \sim -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{ne} \frac{k_B T}{E_F} \approx -0,9 \cdot 10^2 \frac{k_B T}{E_F} \frac{\text{мкВ}}{\text{К}}, \quad (5.87)$$

что грубо совпадает с экспериментальными данными ($\alpha \sim 1$ мкВ/К при $k_B T/E_F \sim 10^{-2}$). В то же время в полупроводниках α не содержит малый множитель $k_B T/E_F$ и поэтому значительно больше.

Зависимости $\tau(E)$ различны для разных механизмов рассеяния. При высоких температурах

$$\tau(E) \sim E^{3/2}, \quad n(E) \sim E^{3/2}, \quad \sigma(E) \sim E^3.$$

При низких температурах, когда рассеяние на примесях доминирует и средний свободный пробег электрона постоянен,

$$\tau(E) \sim E^{-1/2}, \quad \sigma(E) \sim E.$$

Тогда по (5.84) получаем

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{e E_F} \begin{cases} 1, & T > \theta_D, \\ 1/3, & T \ll \theta_D. \end{cases} \quad (5.88)$$

Соотношение (5.88) дает приемлемые результаты для Na и K, которые описываются моделью свободных электронов, так что α и коэффициент

Холла отрицательны. Однако, вообще говоря, такие простые зависимости не воспроизводят экспериментальные данные даже для простых металлов (рис. 5.14). Легко видеть, что величина α может стать положительной и в большинстве случаев зависимость $\alpha(T)$ немонотонна, причем высокотемпературное поведение обычно приписывается эффекту фононного увлечения [8]. Соответствующий вклад в модели свободных электронов может быть представлен в виде

$$\alpha_{\text{ph}} = -\frac{C_{\text{ph}}}{3ne} = \frac{1}{3}C_{\text{ph}}R, \quad (5.89)$$

где C_{ph} — решеточная теплоемкость, R — коэффициент Холла.

Зависимости $\alpha(T)$ в переходных металлах еще больше усложняются. Особенно большие значения α наблюдаются в Pd и Pt. Важным фактом является подобие в поведении $\alpha(T)$ в каждом столбце периодической таблицы. Обобщенные зависимости $\alpha(T)$ показаны на рис. 5.15. Корреляция между знаками α и коэффициента Холла, как правило, отсутствует, что демонстрирует неприменимость простых теорий к этим величинам в переходных металлах. В некоторых случаях (например для La около α - β -перехода и для Ti около 500 К) происходит одновременное изменение знака в $R(T)$ и $\alpha(T)$, а в других (например для Sc и Hf) температуры инверсии знака существенно различны. Иногда изменение знака $\alpha(T)$ не сопровождается изменением знака для $R(T)$ (однако следует иметь в виду, что $R(T)$ измеряется, как правило, в более узком температурном интервале). Как и другие кинетические свойства, термоэдс также проявляет аномалии в точке магнитного упорядочения (рис. 5.16).

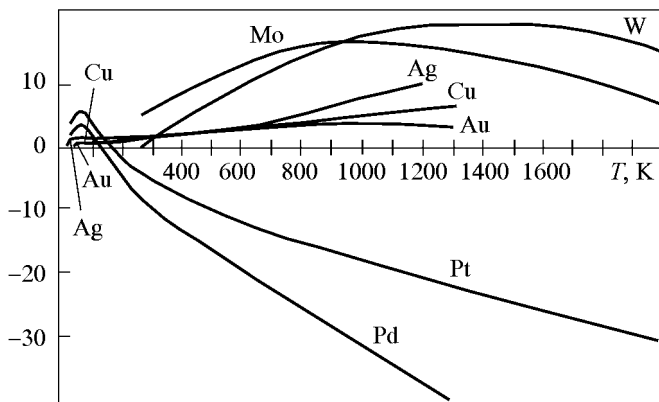


Рис. 5.14. Температурные зависимости термоэдс (мкВ/К) в благородных и переходных d -металлах в широком температурном интервале [8]

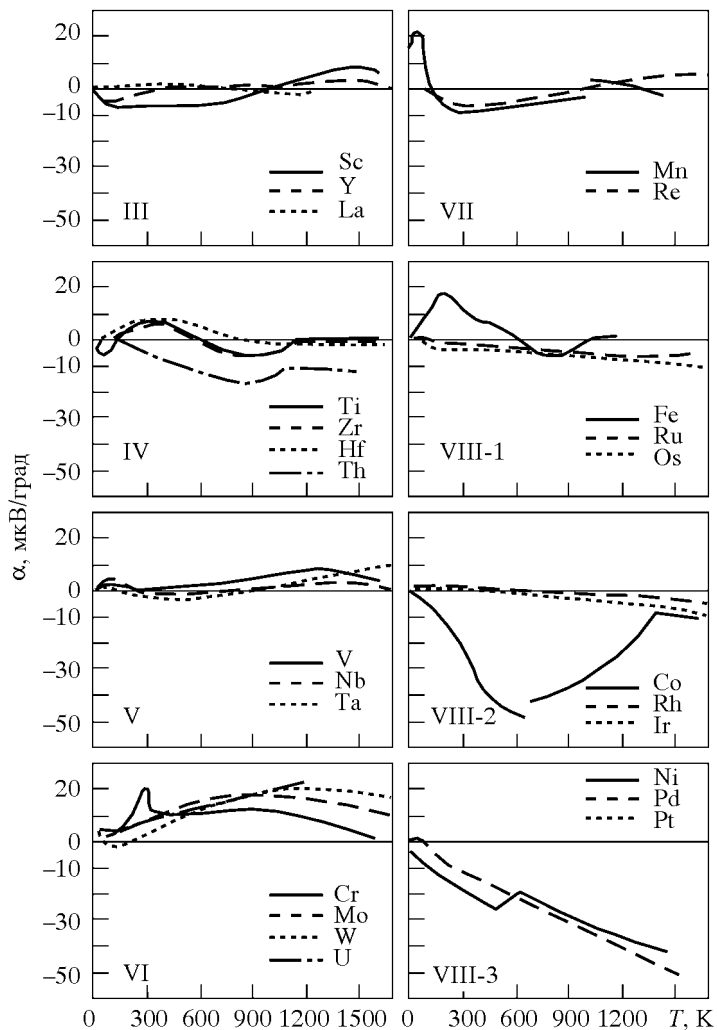


Рис. 5.15. Обобщенные данные по термоэдс переходных металлов, U и Th [438]. Римские цифры указывают колонку в периодической таблице

Чтобы объяснить сложное поведение $\alpha(T)$, следует принять во внимание присутствие нескольких групп носителей тока и механизмов рассеяния. Один из возможных подходов использует модель s – d -рассеяния Мотта, в которой главный вклад в рассеяние связан с переходами s -электронов в d -зону. Соответствующее время релаксации пропорционально обратной плотности d -состояний. Предполагая, что релаксационный вклад в (5.86) доминирует, получаем

$$\alpha(T) = -\frac{\pi^2}{3e} k_B^2 T \left(\frac{\partial \ln N_d(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F}. \quad (5.90)$$

Выражение (5.90) часто используется для описания данных по термоэдс для металлов в конце периодов (например Pd и Pt) и для сплавов типа Cu–Ni, Pd–Ag. Оно удовлетворительно воспроизводит температурные и концентрационные зависимости в тех случаях, когда заполнение d -зоны переходных металлов электронами второго компонента сплава происходит около ее потолка, где значение $dN_d(E)/dE$ очень большое.

Можно заключить, что исследование поведения $\alpha(T)$ позволяет изучать плотность состояний d -электронов. Как обсуждалось выше, резкая зависимость $N(E)$ значительно влияет на ряд физических свойств переходных металлов. Однако, как и ожидается, аномалии в термоэдс будут особенно чувствительны к деталям электронной структуры из-за присутствия множителя $dt(E)/dE$ в (5.86).

В присутствии особенностей плотности состояний (например, типа ван Хова) стандартная схема вычисления $\alpha(T)$ должна быть изменена. Это связано с тем, что разложение по T/E_F интегралов, определяющих термоэдс (см. (5.83)), становится невозможным в случае пиков с шириной порядка $k_B T$. Прямое интегрирование выполнено в статье [439] с применением к палладию, причем использовалась модель треугольной плотности состояний со скачком $dN(E)/dE$ около E_F . Несмотря на согласие с экспериментальными данными при высоких температурах, максимум при низких температурах остался необъясненным. Он может появляться из-за эффекта фононного увлечения [7] (хотя знаки R_0 и α противоположны в этой температурной области). Замораживание s – d -переходов и появление многоэлектронного механизма при низких температурах также может играть роль в зависимости $\alpha(T)$.

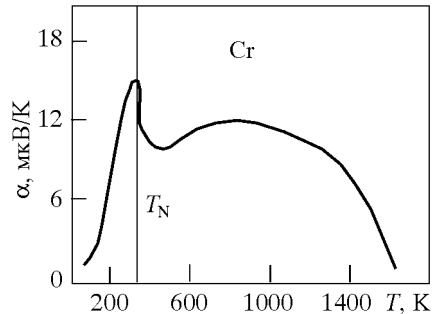


Рис. 5.16. Аномалия термоэдс хрома в точке Нееля [438]

Немонотонные зависимости $\alpha(T)$ наблюдаются также в ряде соединенных переходных металлов, например в медь-оксидных системах, которые служат основой для высокотемпературных сверхпроводников (см. экспериментальные данные [440, 441] и теоретические соображения [405, 442]), решетках Кондо и тяжелофермионных соединениях (см. обсуждение в разд. 6.4). Очень узкие пики плотности состояний около уровня Ферми в таких системах имеют, по-видимому, корреляционное (многочелноэлектронное) происхождение и не получаются из зонных расчетов.

5.5. Эффект Холла

Исследование электрических свойств металлов во внешнем магнитном поле привело к открытию интересных физических эффектов, которые дают мощный инструмент для анализа электронной структуры металлов, как это было осознано уже в начале развития современной физики твердого тела. Физические основы гальваномагнитных эффектов (эффект Холла и магнитосопротивление) описаны в классической монографии [1]. Однако конкретные методы реконструкции поверхности Ферми с использованием таких эффектов развиты только после обширной теоретической работы в 50-е и 60-е годы XX века (см. [10]).

Современная теория хорошо объясняет большинство эффектов в нормальных металлах. В то же время ситуация в переходных металлах менее удовлетворительна, что связано с их сложной электронной структурой и наличием спонтанной намагниченности (в ферромагнетиках).

Эффект Холла в переходных металлах включает фактически два эффекта различной микроскопической природы:

- 1) нормальный эффект, связанный с силой Лоренца;
- 2) аномальный (спонтанный) эффект Холла, обусловленный спин-орбитальной связью.

Соответствующие константы Холла определяются так:

$$E_y = R_0 j_x H_z + R_1 j_x M_z, \quad R_1 = R^M \equiv 4\pi R_s. \quad (5.91)$$

Так как $R_s \gg R_0$, аномальный эффект Холла доминирует в ферромагнитных кристаллах. Эффект Холла в магнитоупорядоченных металлах будет рассматриваться в разд. 5.7.1. Здесь же обратим внимание на спонтанный эффект, имеющий место также и в парамагнетиках. Полагая в (5.91) $M = \chi H$, получаем

$$E_y / j_x = R_0^* H_z, \quad R_0^* = R_0 + 4\pi\chi R_s. \quad (5.92)$$

Таким образом, спонтанный эффект Холла может быть обнаружен в случае сильной зависимости восприимчивости $\chi(T)$ и заметен для большой χ , особенно около точки Кюри.

Рассмотрим простую квазиклассическую теорию нормального эффекта Холла. Запишем феноменологические уравнения

$$j_x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y, \quad j_y = \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y, \quad (5.93)$$

в которых недиагональные компоненты определяются магнитным полем. Для кубических кристаллов ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \rho^{-1}$)

$$j_x = \left(\sigma_{xy} - \frac{\sigma_{xx}\sigma_{yy}}{\sigma_{yx}} \right) E_y, \quad E_y \approx -\rho^2 \sigma_{yx} j_z. \quad (5.94)$$

Коэффициент Холла вводится следующим образом:

$$R = \frac{E_y}{j_x H_z} = -\rho^2 \frac{\sigma_{yx}(H_z)}{H_z}. \quad (5.95)$$

В присутствии магнитного поля H_x и силы Лоренца

$$F_y = -\frac{e}{c} [\mathbf{vH}]_y = \frac{e}{c} v_x H_z.$$

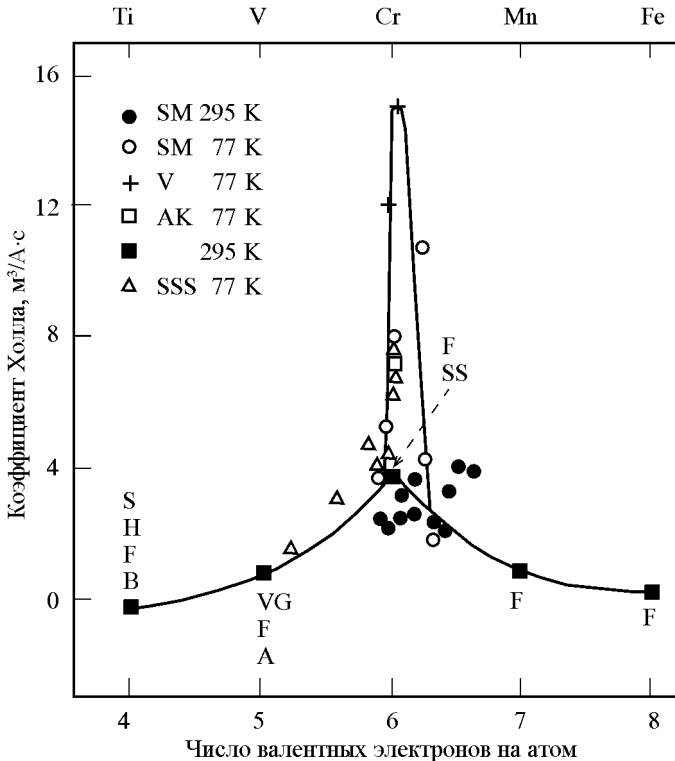


Рис. 5.17. Коэффициент Холла как функция числа валентных электронов в поликристаллических переходных металлах и сплавах согласно данным различных авторов [443]

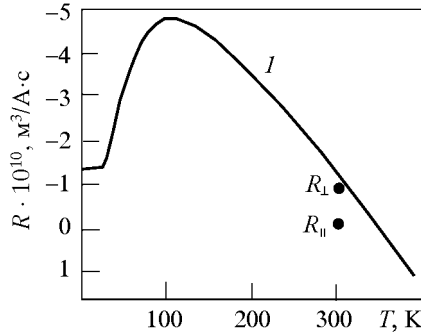


Рис. 5.18. Температурная зависимость коэффициента Холла в скандии согласно данным различных авторов [239]

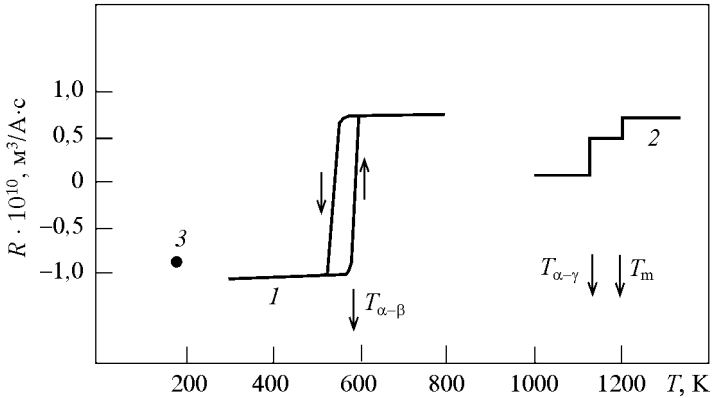


Рис. 5.19. Температурная зависимость коэффициента Холла в лантане [239]

Недиагональные компоненты σ_{yx} связаны с диагональными через безразмерный параметр $\omega_c \tau$ (ω_c — циклотронная частота, τ — время релаксации):

$$\sigma_{yx} = \omega_c \tau \sigma_{xx}, \quad (5.96)$$

так что тензор проводимости в поле H_z имеет вид

$$\hat{\sigma} = \frac{e^2 n \tau / m^*}{1 + (\omega_c \tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \tau & 0 \\ \omega_c \tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_c \tau)^2 \end{pmatrix}. \quad (5.97)$$

Отметим, что, согласно (5.96), $\sigma_{yx} \ll \rho^{-1}$. Тогда получаем из (5.95)

$$R = -\rho^2 \frac{e \tau \sigma_{xx}}{m^* c} = -\frac{1}{e n c}. \quad (5.98)$$

Следовательно, в самом простом приближении коэффициент нормального эффекта Холла — константа, которая не зависит от механизма рассеяния. Ниже будет показано, что ситуация сильно меняется для спонтанного эффекта Холла. В частности, в случае рассеяния на фононах (см. приложение М.2) разложение амплитуды рассеяния может начинаться, в отличие от (5.96), с членов нулевого порядка, так что $R_s \sim \rho^2$.

Теперь рассмотрим экспериментальную ситуацию. В простых (например щелочных) металлах эффект Холла удовлетворительно описывается формулой (5.98), которая может использоваться для определения концентрации носителей n . Однако в поливалентных металлах, у которых поверхность Ферми пересекает границы первой зоны Бриллюэна и существуют несколько групп носителей тока, возникают значительные отклонения и появляется T -зависимость [8]. Таким образом, эффект Холла в принципе можно использовать для определения характеристик электронной структуры, числа и подвижности носителей тока в различных областях зоны Бриллюэна. Поведение коэффициента Холла в d -ряде показано на рис. 5.17.

В отличие от $\Delta\rho/\rho$ -эффекта (см. разд. 5.6), эффект Холла в неферромагнитных переходных металлах имеет существенные специфические особенности. Нормальные коэффициенты Холла в ПМ проявляют сильные температурные зависимости, которые в некоторых случаях немонотонны, а типы поведения $R_0(T)$, как правило, подобны в столбцах периодической таблицы. Эти зависимости приведены на рис. 5.18–5.28, причем слабая T -зависимость наблюдается только для Мо и W. Локальный минимум $R_0(T)$ в Mn (рис. 5.29), вероятно, связан с антиферромагнетизмом металла.

Сложное поведение $R_0(T)$ можно объяснить присутствием нескольких групп носителей. Использование (5.97) в случае двух групп дает

$$R = \frac{R^{(1)}\sigma_1^2 + R^{(2)}\sigma_2^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} = \rho^2(R^{(1)}\sigma_1^2 + R^{(2)}\sigma_2^2), \quad (5.99)$$

где

$$R^{(i)} = -\frac{1}{en_i c}, \quad \sigma_i = \frac{e^2 n_i \tau_i}{m_i^*}.$$

Результат (5.99) может дать сильную температурную зависимость только при условии, что зависимости $\sigma_1(T)$ и $\sigma_2(T)$ заметно различны. Это

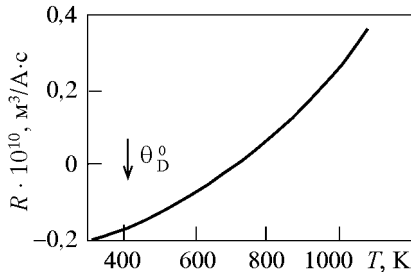


Рис. 5.20. Температурная зависимость коэффициента Холла в титане [239]

может иметь место при низких температурах, когда легкие носители тока (s -электроны) главным образом рассеиваются на фононах, а тяжелые носители тока (d -электроны с большой плотностью состояний) — из-за электрон-электронных столкновений.

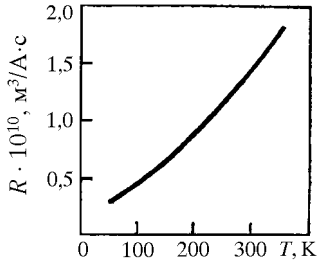


Рис. 5.21. Температурная зависимость коэффициента Холла в цирконии [239]

Такой механизм может быть ответственен за максимум $|R_0(T)|$ в Cu при низких температурах (рис. 5.30). Подобные (но заметно более выраженные) максимумы присутствуют в Pd и Pt. Известно, что во всех этих трех металлах существуют две группы носителей тока со значительно отличающимися эффективными массами, которые относятся к поверхности Ферми типа «шейки» (neck) или «пояса» (belly). Займан [444] предположил, что увеличение $|R_0(T)|$ в Cu ниже 100 К связано с замораживанием процессов переброса, причем время жизни состояний с легкой массой типа

«пояса» становится гораздо больше по сравнению со временем жизни состояний из области типа «шейки», $\tau_B/\tau_N \gg 1$, тогда как $\tau_B \sim \tau_N$ при комнатных температурах, что подтверждается расчетами [445]. Появление максимума $|R_0(T)|$ может быть связано с переходом к режиму сильного поля $\omega_c \tau \gg 1$ и с сильной анизотропией τ . Эта гипотеза подтверждается исследованиями монокристаллов (см. обсуждение в [443]). В то же время объяснение максимума в Pd и Pt при $T \sim 200$ К более сложно.

При высоких $T \sim 100 \div 1000$ К электрон-фононный механизм преобладает для всех носителей тока в парамагнитных металлах. Поэтому количественное объяснение сильного изменения $R_0(T)$ (в несколько раз в Sc, Ti, Zr, Hf, V, Re) едва ли возможно на основе (5.99). Немонотонная зависимость $R_0(T)$ в V и Ta (рис. 5.28) обсуждается в [446], причем авторы утверждают, что обычные процессы переброса не объясняют минимум $R_0(T)$ при $T = 20 \div 30$ К, так как температуры замораживания процессов переброса для замкнутых листов в этих металлах составля-

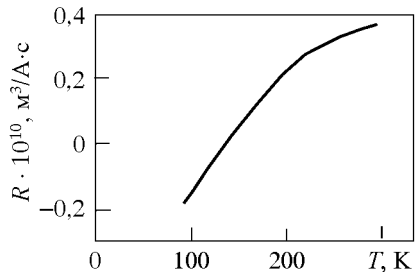


Рис. 5.22. Температурная зависимость коэффициента Холла в гафнии [239]

ют приблизительно 300 и 200 К соответственно, а для открытых листов процессы переброса не замораживаются до $T = 0$. Только процессы переброса между закрытыми дырочными листами $h_N(3)$ и открытой дырочной поверхностью в плоскости $ГNH$, которые имеют место в области минимального интервала между листами, дают приемлемые значения температуры «замерзания» T^* . Ниже T^* анизотропия рассеяния уменьшается, что приводит к увеличению $R_0(T)$. Добавление примесей также подавляет анизотропию и ведет к исчезновению минимума $R_0(T)$ в соответствии с экспериментальными данными. Предложенная интерпретация находится в согласии с теорией [415], которая рассматривает анизотропию неравновесной функции распределения.

Другим механизмом сильной зависимости $R(T)$ в парамагнитных металлах может быть влияние аномального эффекта Холла. Как следует из (5.92), такая зависимость может быть связана с зависимостями $\chi(T)$ и $R_s(T)$, что отмечено в ранних статьях, в частности, в связи с аномалиями в точке Кюри. Кондорский [447] использовал эту идею для объяснения поведения $R(T)$ в Zr и Re. Разумеется, надежные независимые методы для определения R_s в неферромагнитных металлах отсутствуют. Выражение (5.92) может дать требуемые величины при условии, что $R_s/R_0 \sim 10^2 \div 10^4$, т. е. такое же или несколько большее R_s по сравнению с ферромагнитными металлами. Данное предположение кажется разумным, так как спин-орбитальная связь имеет один и тот же порядок величины для всех переходных металлов.

Выражение (5.92) также может объяснить конкретные температурные зависимости $R(T)$. Как обсуждалось в разд. 4.2, величина χ увеличивается с температурой в столбцах периодической таблицы с четными configura-

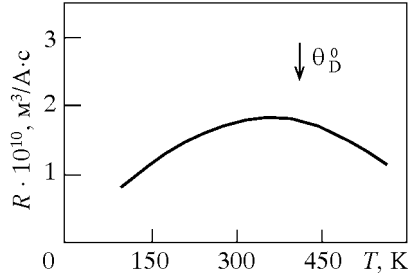


Рис. 5.23. Температурная зависимость коэффициента Холла в молибдене [239]

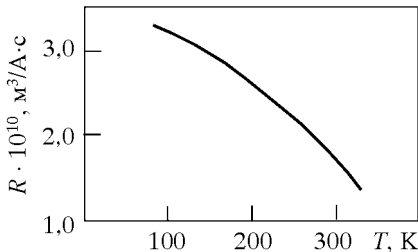


Рис. 5.24. Температурная зависимость коэффициента Холла в рении [239]

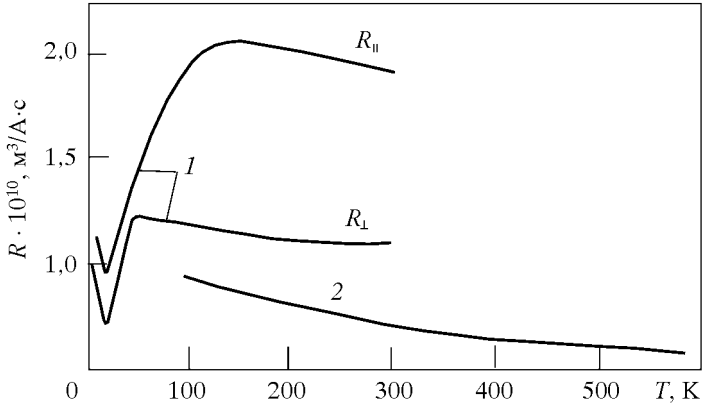


Рис. 5.25. Температурная зависимость коэффициента Холла в рутении согласно данным различных авторов [239]

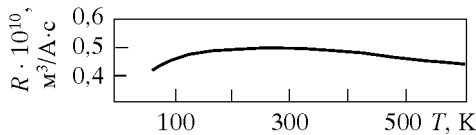


Рис. 5.26. Температурная зависимость коэффициента Холла в родии [239]

циями d^n и уменьшается для нечетных конфигураций. В то же время $R_s(T)$ увеличивается по абсолютному значению как $\rho^2(T)$ благодаря электрон-фононному рассеянию (разд. 5.7.1), так что

$$R_0^* = R_0 + 4\pi\chi(T)bT^2, \quad (5.100)$$

причем знак температурной поправки в (5.100) определяется знаком R_s . Фактически значение b точно не известно и может использоваться как подгоночный параметр. Тогда можно воспроизвести различные экспери-

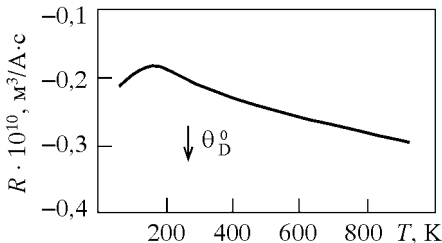


Рис. 5.27. Температурная зависимость коэффициента Холла в платине [239]

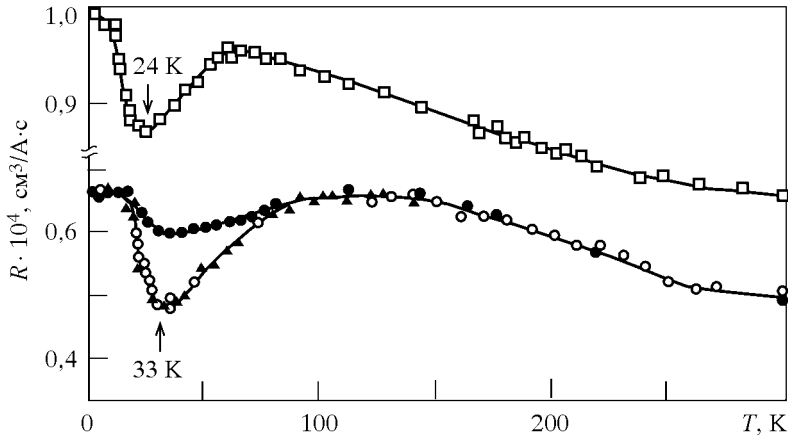


Рис. 5.28. Температурная зависимость коэффициента Холла в поле $H = 13,5 \text{ кЭ}$ для Ta (квадраты) и V (различные измерения отмечены разными символами) [446]

ментальные зависимости $R(T)$. Например, нужно взять $R_0 < 0, R_s > 0$ для Ti, $R_0 > 0, R_s > 0$ для Zr, $R_0 > 0, R_s < 0$ для Re с $R_s \sim \rho^2(T) \sim T^2$ во всех случаях. К сожалению, трудно разделить нормальные и аномальные вклады. Очевидно, значение R может быть определено из низкотемпературных данных для образцов высокой чистоты, когда $R_s \rightarrow 0$.

5.6. Магнитосопротивление

Изменение сопротивления в магнитном поле (магнитосопротивление, $\Delta\rho/\rho$ -эффект) соответствует квадратичному члену по H , т. е. является четным эффектом. Следует различать продольный ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{E}$) и поперечный ($\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$) эффекты. Так же как и эффект Холла, магнитосопротивление имеет место из-за искажения траекторий электронов вследствие внешнего поля или намагниченности. Проще всего предположить, что это искажение должно уменьшить компоненту скорости \mathbf{v} вдоль электрического поля и привести к уменьшению тока, т. е. к увеличению сопротивления. Фактически ситуация сложнее, так как следует принять во внимание поле Холла E_y , которое компенсирует влияние магнитного поля.

Изменение сопротивления в магнитном поле может быть описано законом Франка

$$\Delta\rho/\rho \equiv \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = \frac{BH^2}{1 + CH^2}. \quad (5.101)$$

В слабых полях ($CH^2 \ll 1$) получаем квадратичное увеличение, а в сильных полях сопротивление будет насыщаться по закону:

$$\Delta\rho/\rho = B/C = \text{const}.$$

В некоторых случаях линейная зависимость $\rho(H)$ (закон Капицы) наблюдается в сильных полях (см. [1, 10]). Помимо этого, для Mo, Re, Pt, Fe и Pd экспериментальные зависимости могут быть записаны следующим образом [448]:

$$\Delta\rho/\rho \sim H^m, \quad m < 2. \quad (5.102)$$

Согласно правилу Колера,

$$\Delta\rho/\rho = f\left(\frac{H}{\rho}\right), \quad (5.103)$$

где f — универсальная функция. Графики Колера для некоторых простых и переходных металлов показаны на рис. 5.31. Правило Колера справедливо в широких интервалах ρ и H почти во всех случаях.

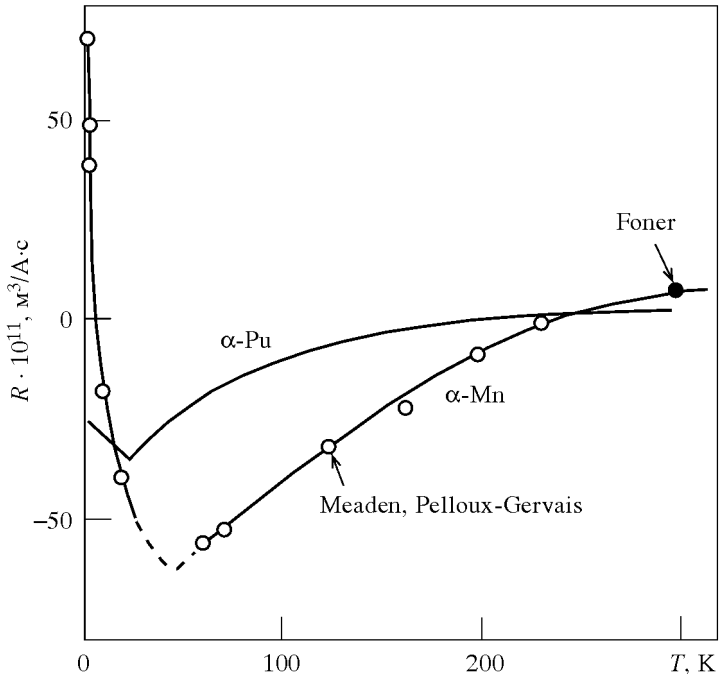


Рис. 5.29. Температурная зависимость коэффициента Холла в поликристаллах α -Mn и α -Pu [443]

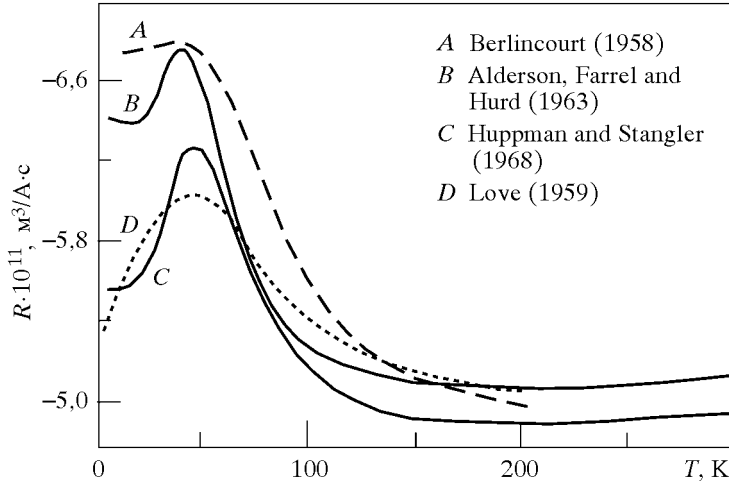


Рис. 5.30. Температурная зависимость коэффициента Холла в поликристаллическом Cu [443]

Попробуем оценить значения коэффициентов B и C в (5.101) в простой теории, которая рассматривает движение электрона в кристалле во внешних электрических и магнитных полях. Для этого используем разложение по T/E_F и приближение времени релаксации. Тогда продольный $\Delta\rho/\rho$ -эффект с точностью до членов второго порядка отсутствует, а для поперечного эффекта получаем

$$B = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{e\bar{l}}{(m^*)^2} \frac{k_B T}{\bar{v}^3} \right)^2, \quad C = \left(\frac{e\bar{l}}{m^*\bar{v}} \right)^2, \quad (5.104)$$

где $\bar{l} = \bar{v}\tau$ — длина свободного пробега электрона, усреднение взято по поверхности Ферми. Результат (5.104) может быть интерпретирован с точки зрения конкуренции между круговым движением под влиянием силы Лоренца и прямолинейного движения в электрическом поле по пути \bar{l} . Первое характеризуется радиусом орбиты:

$$CH^2 = \left(\frac{\bar{l}}{r_c} \right)^2, \quad BH^2 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\bar{l}}{r_c} \right)^2 \left(\frac{k_B T}{m^*\bar{v}^2} \right)^2. \quad (5.105)$$

Появление отношения $\bar{l}/r_c \sim H/\rho$ иллюстрирует правило Колера. В слабых полях ($\bar{l} \ll r_c$) увеличение ρ определяется спиральным движением электрона в поле H_z , приводя к уменьшению пробега в x -направлении между столкновениями. В больших полях

$$\Delta\rho/\rho = \frac{B}{C} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{m^*\bar{v}^2} \right)^2. \quad (5.106)$$

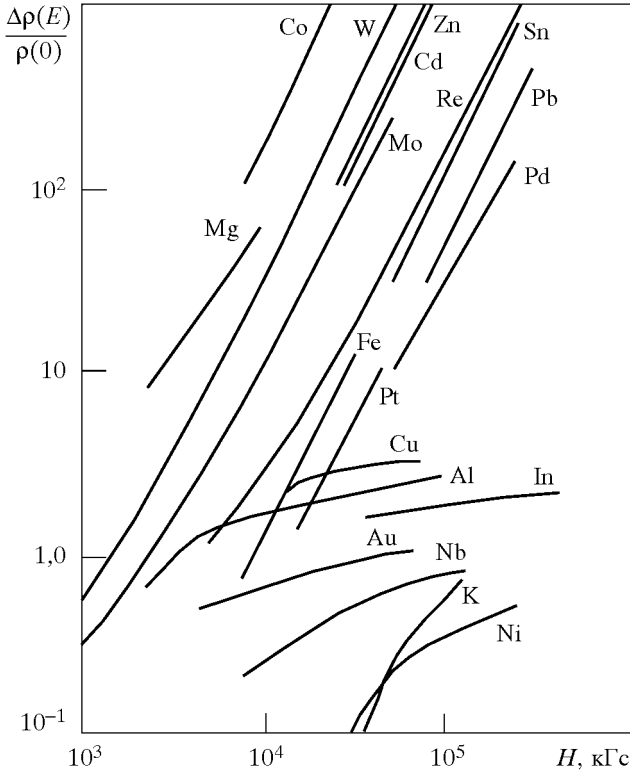


Рис. 5.31. Приведенная диаграмма Колера, показывающая поперечное магнитосопротивление некоторых металлов в области высоких полей [448]

Хотя результат (5.106) находится в согласии с законом (5.101), значение коэффициента $B \sim (T/E_F)^2$ значительно меньше, чем экспериментальное, и сильная температурная зависимость фактически не наблюдается. Трудности упомянутой простой теории устраняются, когда учитывается дисперсия времени релаксации $\tau(\mathbf{k})$. Тогда среднее значение

$$\bar{\tau}^n = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial E_{\mathbf{k}}} v_{\mathbf{k}}^2 \tau^n(\mathbf{k}) \left/ \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial E_{\mathbf{k}}} v_{\mathbf{k}}^2 \right. \quad (5.107)$$

отличается от $\bar{\tau}^n$ и получается ненулевой эффект при $T = 0$:

$$\Delta\rho/\rho = Q^2 \left(\frac{eH}{m^*c} \right)^2, \quad Q = \left[\overline{\tau^3} - (\overline{\tau^2})^2 \right] / (\overline{\tau^2})^2. \quad (5.108)$$

Так как

$$\overline{\tau^3 \tau} \geq (\overline{\tau^2})^2,$$

то величина $\Delta\rho/\rho$ положительна.

Температурная зависимость $\Delta\rho/\rho$ может быть рассчитана при условии возможности факторизации

$$\tau(\mathbf{k}) = \varphi(T)\chi(\mathbf{k}) \quad (5.109)$$

(что может иметь место, например, при высоких температурах). Тогда получаем

$$\Delta\rho/\rho \sim \sigma^2(T)H^2, \quad (5.110)$$

где $\sigma(T)$ — проводимость. Поэтому ожидается, что величина $\Delta\rho/\rho$ возрастает с понижением T . Соотношение (5.110) находится в согласии с правилом Колера. Следует отметить, что температурная зависимость (5.110) (уменьшение с ростом ρ) противоречит выражениям (5.101), (5.104) для одной группы носителей тока, которые дают увеличение по закону ρ^2 с увеличением T . Таким образом, экспериментальные T -зависимости $\Delta\rho/\rho$ -эффекта соответствуют существенной анизотропии времени релаксации или наличию нескольких групп носителей.

Последовательное вычисление параметра Q , который определен в (5.108), является очень сложной проблемой. Более удобна простая оценка из экспериментальных данных с использованием выражения

$$Q = \frac{1}{H}(\Delta\rho/\rho)^{1/2} \frac{\rho}{R_0} \quad (5.111)$$

(R_0 — коэффициент Холла). Для большинства металлов значение Q лежит в диапазоне от 1 до 4. Важное исключение — полуметаллы As, Sb, Bi, у которых $Q \sim 10^2 \div 10^3$. Гигантский $\Delta\rho/\rho$ -эффект в этих веществах связан с аномалиями их электронной структуры [10]. Некоторые переходные металлы также обладают большим значением Q . Например, для циркония $Q = 20$, что может быть связано с сильной анизотропией для гпу-кристаллов.

Приближения более высокого порядка, которые принимают во внимание \mathbf{k} -зависимость скорости электрона, позволяют получить продольный $\Delta\rho/\rho$ -эффект. Соответствующая поправка к функции распределения имеет следующий вид [1]:

$$f_{\mathbf{k}}^{(3)} = -\tau^3 \frac{e^3}{\hbar^2 c^2} E H^2 \frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \left[v_y \left(\frac{\partial v_y}{\partial k_x} \frac{\partial v_z}{\partial k_z} - \frac{\partial v_z}{\partial k_y} \frac{\partial v_x}{\partial k_z} + v_y \frac{\partial^2 v_z}{\partial k_x^2} - v_x \frac{\partial^2 v_z}{\partial k_x \partial k_y} \right) + x \longleftrightarrow y \right]. \quad (5.112)$$

Согласно экспериментам Капицы (см. [1, 10]), продольный эффект может быть сопоставим с поперечным.

В 50–60-е годы XX века исследования гальваномагнитных эффектов широко применялись к реконструкции формы поверхности Ферми металлов. В сильных магнитных полях, где

$$\omega_c \tau = \frac{eH\tau}{m^*c} \gg 1,$$

найлены три типа поведения $\Delta\rho/\rho$ -эффекта:

- 1) $\Delta\rho/\rho$ насыщается для произвольной ориентации \mathbf{H} в кристалле;
- 2) $\Delta\rho/\rho$ не насыщается для произвольной ориентации \mathbf{H} ;
- 3) $\Delta\rho/\rho$ насыщается для некоторых ориентаций \mathbf{H} и продолжает увеличиваться в сильных полях для других ориентаций.

Тип поведения $\Delta\rho$ зависит от того, насколько скомпенсирован данный металл, т. е. как точно число электронов равняется числу дырок, $n_e = n_h$. Очевидно, ситуация компенсации невозможна для нечетного числа электронов проводимости на атом. Среди переходных элементов компенсированные металлы — Ti, Cr, Mo, W, Re, Fe, Os, Ni, Pd, Pt, а Sc, V, Nb, Ta — некомпенсированные (для других d -металлов данные в [10, 443] отсутствуют).

Как следует из (5.92), при $\omega_c^{e,h}\tau \gg 1$ недиагональные проводимости не зависят от τ и m^* и поля Холла имеют вид

$$E_y^{e,h} = -\frac{1}{n_{e,h}ec} j_x H_z, \quad (5.113)$$

поэтому

$$\sigma_{yx} = \sigma_{yx}^e + \sigma_{yx}^h = (n_h - n_e) \frac{ec}{H}. \quad (5.114)$$

При $n_e = n_h$ величина σ_{yx} исчезает и

$$\sigma_{xx} \simeq ne^2 \left(\frac{\tau_e}{m_e} + \frac{\tau_h}{m_h} \right) \frac{1}{\omega_c^e \omega_c^h \tau_e \tau_h}, \quad (5.115)$$

так что $\rho_{xx} \sim H^2$. Таким образом, в случае компенсированного металла величина $\Delta\rho/\rho$ не насыщается.

Подобным способом можно объяснить существование специфических направлений поля в кристалле, вдоль которых насыщение отсутствует [10, 144]. С этой целью нужно рассмотреть орбиты, открытые в некотором направлении (что соответствует открытой орбите в \mathbf{k} -пространстве). Тогда поле \mathbf{H} не будет влиять на эти электронные состояния, и снова получаем $\rho_{xx} \sim H^2$. Линейный закон Капицы в сильных полях может быть связан с анизотропией $\Delta\rho/\rho$ -эффекта в монокристаллах. Такое поведение получается после усреднения по направлениям с учетом открытых орбит [144].

Приведенная классификация может быть изменена магнитным упорядочением благодаря снятию спинового вырождения. В частности, компенсация может быть нарушена для парциальных чисел заполнения с данной проекцией спина.

5.7. Аномальные кинетические эффекты в ферромагнитных металлах

5.7.1. Аномальный эффект Холла

Согласно (5.91), сопротивление Холла в ферромагнитных кристаллах имеет вид

$$\rho_H = E_y/j_x = R_0H + R_1M = R_0B + 4\pi R_sM, \quad (5.116)$$

где $B = H + 4\pi M$ — «истинное» макроскопическое поле в веществе,

$$R_1 = 4\pi(R_0 + R_s), \quad R_s = \frac{R_1}{4\pi} - R_0. \quad (5.117)$$

Наличие специфического коэффициента Холла R_s в ферромагнетиках установлено в первых экспериментальных исследованиях эффекта Холла (см. [265, 384]). Уже в 1881 г. («нормальный» эффект открыт в 1879 г.) Холл обнаружил влияние намагниченности на поперечное электрическое поле, которое возникло во внешнем магнитном поле. При измерении электрического поля как функции магнитной индукции B в никеле он отметил, что линейный наклон увеличения изменялся после наступления магнитного насыщения.

Типичная зависимость $\rho_H(H)$ в ферромагнетике показана на рис. 5.32. При $0 < H < H_c$ (H_c — величина поля, при которой магнитные домены становятся полностью ориентированными) намагниченность быстро увеличивается от 0 до M_s , так что $\rho_H(H_c) = 4\pi(R_s + R_0)M_s$ и наклон кривой определяется величиной $4\pi(R_0 + R_s)$. При $H > H_c$ наклон определяется обычным коэффициентом R_0 и слабой восприимчивостью в сильных полях (парапроцесс). Коэффициент R_s , определенный таким способом, превышает R_0 на несколько порядков, что очевидно из разрыва графика $\rho_H(B)$. Это явно демонстрирует существование аномального эффекта Холла.

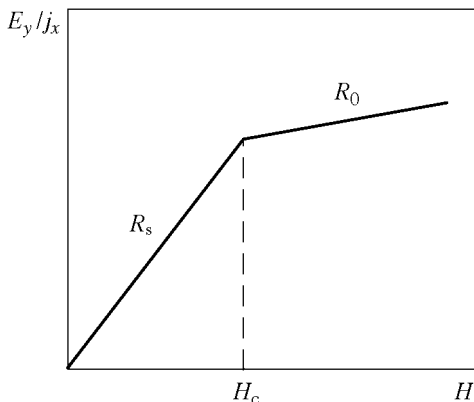


Рис. 5.32. Схематическое поведение холловского сопротивления как функции поля H в ферромагнитных металлах. Зависимость $\rho_H(B)$, явно демонстрирующая разделение нормального и спонтанного эффекта Холла, имеет такой же вид

Кроме того, попытки определить коэффициент Холла в ферромагнетиках в стандартной форме $\rho_H = RB$ приводят к весьма странным температурным зависимостям коэффициента Холла (в частности, к скачку в точке Кюри). Поэтому Пю [449] предложил выразить поле Холла через намагниченность. Кикоин [450] исследовал температурную зависимость поля Холла в никеле в широком диапазоне ниже и выше T_C , и полученные результаты дали убедительное доказательство существования спонтанного эффекта Холла. Температурная зависимость R описывается выражением

$$R_1(T) = a[M^2(0) - M^2(T)]. \quad (5.118)$$

Также обнаружено, что для металлов группы железа при изменении температуры и концентрации примесей имеет место связь с удельным сопротивлением $R(\rho) \sim \rho^n$, где $n = 1,2 \div 2$ (см. [394, 457]). Экспериментальные данные по температурной зависимости R_s в металлах группы железа показаны на рис. 5.33.

Аномальный вклад в эффект Холла в ферромагнетиках возникает даже в парамагнитной фазе, где намагниченность имеет вид $M = \chi H$ и

$$R = R_0 + \chi R_1. \quad (5.119)$$

Несмотря на малое значение $\chi \sim 10^{-3}$, добавка к R_0 может быть значительной. Аномальный эффект Холла также наблюдается в антиферромагнетиках и парамагнетиках. Особенно большие значения получаются

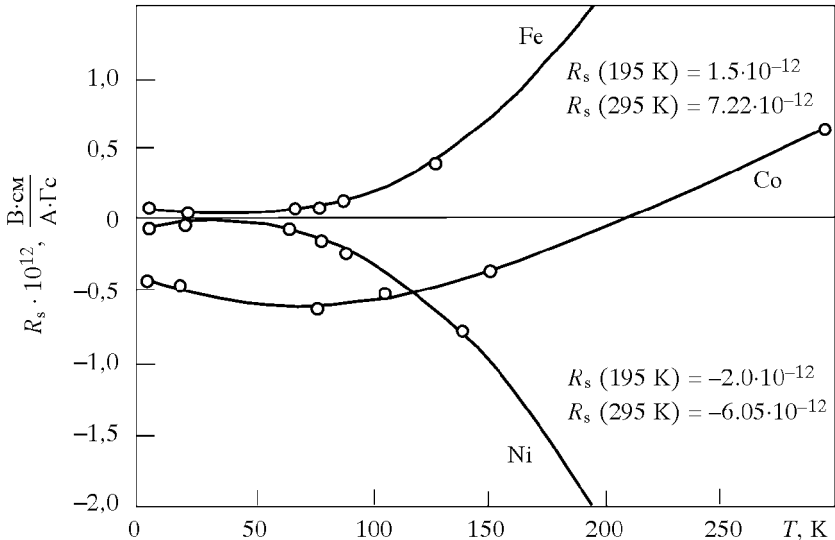


Рис. 5.33. Температурное поведение спонтанного коэффициента Холла в металлах группы железа [451]

в соединениях с высокими значениями χ , включая решетки Кондо и системы с тяжелыми фермионами (см. гл. 6) [451–453].

Первое теоретическое рассмотрение аномального эффекта Холла (АЭХ) выполнено Рудницким [454]. Он показал, что простейшая гипотеза об отклонении намагниченных электронов проводимости в поле, индуцированном электрическим током, не может объяснить величину эффекта, поскольку приводит к значениям, которые на три порядка меньше, чем экспериментальные. Далее он выдвинул идею объяснения эффекта спин-орбитальным взаимодействием. Соответствующая энергия

$$\mathcal{E}_{\text{so}} = \langle \mathcal{H}_{\text{so}} \rangle, \quad \mathcal{H}_{\text{so}} = \lambda \mathbf{l} \mathbf{s} = \lambda [\mathbf{r} \mathbf{p}] \mathbf{s} \quad (5.120)$$

пропорциональна намагниченности $\langle S^z \rangle = M$ и обеспечивает силу

$$\mathbf{F}_{\text{so}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathcal{E}_{\text{so}} \sim [\mathbf{p} \mathbf{M}],$$

которая аналогична силе Лоренца. Оценка

$$\mathcal{E}_{\text{so}} = \mu_B H_{\text{so}} \sim 10^{-13} \text{ эрг}, \quad H_{\text{so}} \sim 10^7 \text{ Э}$$

дает требуемое эффективное магнитное поле.

Уже в статье [455] рассматривался основной вопрос относительно усреднения спин-орбитального взаимодействия (СОВ) по кристаллу с возможным нулевым результатом. Действительно, периодическое СОВ непосредственно не дает эффекта Холла, и следует ввести неоднородности, которые рассеивают носители тока и приводят к асимметрии направлений y и $-y$. Таким образом, значение R_s коррелирует с электросопротивлением.

Первая попытка квантового расчета коэффициента Холла в ферромагнетиках с учетом СОВ предпринята в [456], но ее авторы не приняли во внимание свойства симметрии матричных элементов СОВ. На самом деле линейных поправок СОВ к функции распределения электронов не возникает, так что результат вычислений [456] должен равняться нулю.

Отсутствие АЭХ в приближении низшего порядка в кинетическом уравнении показано Карплюсом и Латтинджером [457]. Чтобы получить ненулевой эффект, они рассмотрели динамические поправки к энергии электрона в электрическом поле (т. е. к полевому члену) вследствие межзонных матричных элементов СОВ и скорости. Соответствующая недиагональная проводимость не зависит от механизма рассеяния. Так как

$$R_s \approx \frac{1}{4\pi} R_1 \approx -\frac{1}{4\pi M} \frac{\sigma_{yx}(M)}{\sigma_{xx}^2}, \quad (5.121)$$

получаем

$$R_s = \alpha \rho_{xx}^2, \quad (5.122)$$

где константа α не зависит от температуры. Результат (5.122) широко использовался для объяснения экспериментальных данных.

Будучи важны для развития теории, вычисления [457] все же были неполны и довольно искусственны. Действительно, они не принимали во внимание поправки к члену столкновений, которые имеют более низкий порядок по амплитуде рассеяния и могут дать большие вклады. Таким образом, теория АЭХ требовала более последовательного рассмотрения.

Шаг в указанном направлении был сделан в работах Кона и Латтинджера [458], где предложен новый метод получения кинетических уравнений с использованием уравнений движения для матрицы плотности. В [459] этот метод применялся для вычисления АЭХ из-за рассеяния магнитно-поляризованных носителей тока на примесных центрах. В отличие от [457], вклады от членов столкновений («косое рассеяние») появляются и в самых низких, и в следующих порядках по амплитуде рассеяния. Окончательный результат имеет вид

$$R_s^i = \alpha \rho_i + \beta \rho_i^2, \quad (5.123)$$

где ρ_i — примесное сопротивление образца. Отношение первого члена в (5.123) ко второму равняется $E_F / (3n_i \bar{\phi})$, где n_i — концентрация атомов примеси, $\bar{\phi}$ — примесный потенциал. При малом значении n_i это отношение будет большим, так что должна наблюдаться почти линейная зависимость $R_s(\rho_i)$.

Детальный вывод линейного по ρ члена рассматривается в приложении М.1, откуда коэффициент α в (5.123) равняется

$$\alpha = - \frac{\mu_B^2 k_F^3}{18\pi \Delta^2} \frac{\rho_{\text{eff}} \bar{\phi}}{M(0)}, \quad (5.124)$$

где эффективная плотность заряда ρ_{eff} определена в (М.51) и включает спин-орбитальный параметр, Δ — расщепление энергетических уровней, которое имеет порядок ширины зоны. Стоит обсудить некоторые особенности этого выражения. Знак R_s определяется знаками не только носителей тока и СОВ, но и потенциала $\bar{\phi}$, поэтому он может меняться при изменении знака заряда примеси. Влияние примесей на коэффициент Холла сильнее, чем на удельное сопротивление, так как R_s пропорционально третьей степени амплитуды рассеяния.

Результаты (5.123) не могут быть легко обобщены заменой ρ_i на полное удельное сопротивление (такая замена может быть сделана только во втором члене), и требуется конкретное рассмотрение различных механизмов рассеяния. Как обсуждалось выше, объяснение АЭХ основывалось на спин-орбитальном взаимодействии, которое приводит к появлению поперечного вклада в ток даже для изотропного рассеяния. Так как СОВ линейно по намагниченности, следует вычислять поправки к функции распределения, которые линейны по СОВ. Вместе с тем, для невырожденных волновых функций (т. е. для замороженных орбитальных моментов) оператор H_{s0} содержит только недиагональные матричные элементы, так

что линейные поправки к энергии электрона отсутствуют. Поэтому кинетическое уравнение в борновском приближении, которое зависит только от энергии электрона и квадрата амплитуды рассеяния, не дает АЭХ. Следовательно, мы должны использовать кинетические уравнения более высокого порядка для различных механизмов рассеяния (см. приложение М).

Фононный механизм рассматривался в [460]. Кинетическое уравнение низшего порядка, которое дает вклад фононного рассеяния в АЭХ, — уравнение второго порядка по гамильтониану возмущения \mathcal{H}' . Согласно (М.71), соответствующее выражение для коэффициента спонтанного эффекта Холла имеет вид

$$R_s^{\text{ph}} = -\frac{2}{3} g \mu_B^2 \frac{e^2 n \hbar}{\Delta^2} \rho_{\text{eff}} t \left\langle \frac{1}{m^*} \right\rangle \frac{\rho^2}{M(0)}, \quad (5.125)$$

где t — число подзон. Вводя эффективное спин-орбитальное поле

$$\mu_B H_{\text{so}} = \mathcal{E}_{\text{so}} = -\frac{\pi}{3} \mu_B^2 \rho_{\text{eff}}, \quad (5.126)$$

получаем

$$R_s^{\text{ph}} = 2t \frac{\mathcal{E}_{\text{so}}}{\Delta^2} \frac{e^2 n \hbar}{m^*} \frac{\rho_{\text{ph}}^2}{M(0)}, \quad (5.127)$$

откуда $R_s^{\text{ph}} \sim \rho_{\text{ph}}^2$. Выражение (5.127) может быть записано как

$$R_s^{\text{ph}} = \pm 2t \frac{\hbar}{\tau_{\text{ph}}} \frac{\mathcal{E}_{\text{so}}}{\Delta^2} \frac{\rho_{\text{ph}}}{M(0)}, \quad (5.128)$$

так что знак R_s определяется знаком m^* : $R_s < 0$ для электронов и $R_s > 0$ для дырок. Полагая $\mathcal{E}_{\text{so}} \sim 10^{-14}$ эрг, $\Delta \sim 10^{-12}$ эрг, $\rho \sim 10^{-5}$ Ом · см, $\tau \sim 10^{-13}$ с, получаем оценку $R_s \sim 10^{-13}$ Ом · см/Гс. Дальнейшие теоретические исследования фононных механизмов выполнены в [461, 462], а роль двухфононных процессов рассеяния исследована в [463].

Квадратичная зависимость $R_s(\rho)$ также была найдена в [464] для рассеяния на спиновых неоднородностях; основной линейный член отсутствовал из-за слишком простого расщепления спиновых корреляторов. Кондо [465] рассмотрел последнюю проблему в рамках s – d -обменной модели с учетом «собственного» СОВ между локализованными электронами. Он не применял кинетическое уравнение, а использовал уравнения Кона и Латтинджера [458] для примесного рассеяния. Таким образом, неупругая часть рассеяния не была учтена. Результат Кондо для d -металлов имеет вид

$$R_s^{\text{mag}} \sim \frac{\lambda}{\Delta} \frac{(m^*)^{5/2}}{E_F^{1/2} \hbar^4 e^2} G_2 \left(G_0^2 - \frac{4}{3} G_0 G_1 \right) \frac{\langle (S^z - \langle S^z \rangle)^3 \rangle}{\langle S^z \rangle}, \quad (5.129)$$

где G — s – d -обменные интегралы типа Слэтера (К.5), Δ — энергетическая разность для магнитных d -электронов. Главным недостатком вычисле-

ния [465] было использование d -электронных состояний с незамороженными орбитальными моментами. В то же время размораживание орбитальных моментов в d -металлах связано с тем же самым СОВ, которое ответственно за АЭХ.

Этот факт был принят во внимание авторами [466], которые рассмотрели в двухзонной s – d -модели два типа СОВ: «собственное» d – d -взаимодействие λ и взаимодействие s -спина с d -орбитой λ' (см. приложение L). Предполагалось, что намагниченные d -электроны коллективизированы, поэтому они описывались приближением сильной связи с малой шириной зоны, так что их орбитальные моменты являются почти замороженными. Результат в случае высоких температур для спина $S = 1/2$ можно записать как (см. (M.98))

$$R_s^{\text{mag}} = \frac{9\pi}{64} \left(\frac{1}{E_F} \right)^2 \frac{\rho_\lambda}{M(0)} \left(\frac{1}{4} - \langle S^z \rangle^2 \right), \quad (5.130)$$

где

$$\rho_\lambda = \lambda_{\text{eff}} \frac{m^*}{e^2 n \hbar}, \quad \lambda_{\text{eff}} \approx \lambda \frac{I^{(1)}}{\Delta E} \frac{2}{3} \bar{l}_z + \lambda'.$$

Принимая во внимание выражения для сопротивления на спиновом беспорядке (5.57), формулу (5.130) можно представить в простом виде

$$R_s^{\text{mag}} = \pm \frac{3}{16} \frac{\lambda_{\text{eff}} \rho_{\text{mag}}}{E_F M(0)}, \quad (5.131)$$

где знаки «+» и «–» соответствуют электронной и дырочной проводимости.

Вклад электрон-электронного рассеяния в АЭХ рассчитан в [467], откуда

$$R_s^{\text{ee}} \sim \lambda \left(\frac{T}{E_F} \right)^4. \quad (5.132)$$

Разделение различных вкладов в АЭХ может быть выполнено путем исследования зависимости $R_s(T)$ при пересечении точки Кюри, так как в далекой парамагнитной области механизм магнитного рассеяния насыщается. Другой возможный путь – рассмотрение зависимости R_s в магнитном поле в фазе ферромагнетика [468]. Так как магнитное поле подавляет спиновый беспорядок, $d\rho_{\text{mag}}/dH < 0$ в области парапроцесса. Поэтому знаки R_s и dR_s/dH должны быть противоположны при условии, что доминирует магнитный механизм. Согласно [468], для никеля знаки как R_s , так и dR_s/dH отрицательные, что можно объяснить большим фонным вкладом, но это не вполне согласуется с зависимостью $R_s(T)$ выше T_C (быстрое увеличение R_s не наблюдается).

Попытка сформулировать новую картину АЭХ сделана Бергером [469], который рассмотрел «боковые прыжки» при рассеянии электронного волнового пакета под влиянием различных механизмов. При таком подходе

получается универсальный результат $R_s \sim \rho^2$. Как позже показано в [470], рассеяние боковыми прыжками — просто другая формулировка «косого рассеяния» Латтинджера (поправки к полевому члену).

В целом, эксперименты при высоких температурах находятся в согласии с упомянутыми теоретическими результатами. Однако измерения при низких температурах не дают линейную зависимость между $\ln R_s$ и $\ln \rho$. Таким образом, требуется специальное рассмотрение спин-волновой области, в которой приближение среднего поля неприменимо. Вычисления Кагана и Максимова в [471] дали результат $R_s \sim T^4$. В [472] был найден другой вклад, который появляется из-за энергетической зависимости функции распределения. Оказывается, что из-за отсутствия членов низшего порядка такие вклады в АЭХ (в отличие от сопротивления) наиболее важны. Заключительный результат [472] имеет вид (см. приложение М.3)

$$R_s = \pm \frac{3\pi}{512} \frac{\hbar I^2}{e^2 k_F M(0)} \left(k \frac{dE_k}{dk} \right)_{k=k_F}^{-2} \left[A \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 + B \left(\frac{T}{T_C} \right)^3 \right], \quad (5.133)$$

где константы

$$A = 1,1\lambda \bar{I} \frac{I^{(1)}}{\Delta E}, \quad B = 0,8\lambda' \quad (5.134)$$

определяют «собственное» и «несобственное» СОВ соответственно. Видно, что простая связь между коэффициентом Холла и удельным сопротивлением при низких температурах отсутствует, а зависимость $R_s(T)$ может быть довольно сложной. Это подтверждается экспериментальными данными для Fe, Co, Ni (рис. 5.33) и разбавленных ферромагнитных сплавов [473], которые демонстрируют немонотонные температурные зависимости R_s , тогда как ρ ведет себя монотонно.

Был выполнен ряд вычислений аномального эффекта Холла с учетом реалистической зонной структуры (например топологии и анизотропии поверхности Ферми) [474, 475]. Результаты показывают сильное влияние деталей поверхности Ферми на аномальный эффект Холла при низких температурах.

Эффект Холла в $4f$ -металлах достоин специального рассмотрения. Из-за многообразия магнитных структур и сложных диаграмм состояния в редкоземельных элементах должна быть исследована роль различных факторов в эффекте Холла. В частности, становится важным влияние антиферромагнетизма и сильной магнитной анизотропии. Вместе с тем, ситуация несколько упрощается по сравнению с d -металлами из-за хорошего разделения между носителями тока (s -, p -, d -электронами) и магнитными f -электронами, что позволяет отделить собственный и несобственный эффекты СОВ.

Нормальный и аномальный эффект Холла в $4f$ -металлах широко исследовались начиная с 1960-х годов. Детальные исследования выполнены для тяжелых редкоземельных элементов (их обзор дан в монографии [15]).

Температурные зависимости коэффициента Холла для тяжелых редкоземельных металлов приведены на рис. 5.34. Главные отличительные особенности аномального эффекта Холла по сравнению с $3d$ -металлами следующие:

1. Зависимость $R_s(T)$ имеет более сложный немонотонный характер, но температуры экстремумов не совпадают с точками переходов между магнитными структурами. Изменение знака в $R_s(T)$ происходит для Tb и Dy при $T \sim 0,8 \div 0,9T_N$.
2. Имеется хорошая пропорциональность между R_s и магнитным сопротивлением (рис. 5.35).
3. Величина R сильно анизотропна: значения в различных кристаллографических направлениях отличаются в несколько раз.
4. На зависимость $R_s(T)$ не влияют ферро-антиферромагнитные переходы.

Было бы поучительно сравнить поведение R_s в АФМ области с данными относительно других антиферромагнетиков, например Cr и Mn [443].

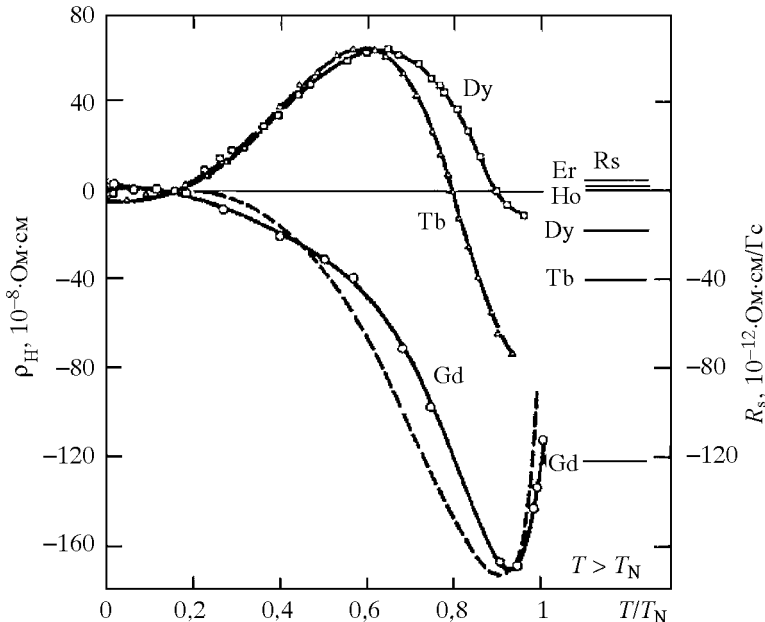


Рис. 5.34. Спонтанное холловское сопротивление в гадолинии, тербии и диспрозии как функции T/T_N . Штриховая кривая — теоретические значения, полученные из результатов Маранзаны. Значения R_s для тяжелых редких земель показаны выше T_N ; они являются температурно-независимыми [15]

Однако это сравнение затруднено, поскольку данные для последних недостаточны для того, чтобы разделить нормальные и аномальные вклады. Теория АЭХ в редкоземельных элементах основана на изложенной выше общей теории, но должны быть приняты во внимание некоторые дополнительные факторы.

Члены с векторными произведениями $[\mathbf{k}, \mathbf{k}']$, которые появляются из матричных элементов орбитальных моментов электронов проводимости $(\mathbf{l})_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, описывают анизотропное рассеяние электронов. Такие члены соответствуют связи тока электронов проводимости во внешнем электрическом поле и момента J и дают поэтому аномальный эффект Холла. Коэффициент Холла пропорционален $A(g-2)$, что соответствует взаимодействию орбитальных моментов электронов с локализованными орбитальными моментами $(2-g)\mathbf{J}$ (см. (В.20)). Эта картина отличается от картины в d -металлах, в которых аномальный эффект Холла возникает из-за слабой спин-орбитальной связи. Для f -электронов она сильна (порядка 1 эВ), что позволяет рассматривать только один J -мультиплет, так что константа спин-орбитальной связи не будет явно входить в результаты. Следует упомянуть, что одной из первых статей, посвященных выводу гамильтониана типа (К.4), была статья Кондо [465] по теории аномального эффекта Холла (которая появилась раньше известных статей по «эффекту Кондо»).

В антиферромагнитной области следует определять намагниченность насыщения через восприимчивость в сильном поле $\chi_s = dM/dH$. Тогда получаем следующие уравнения для удельного сопротивления Холла ρ_H :

$$\rho_H(H_{dm}) = 4\pi(R_0 + R_s)M_s, \quad (5.135)$$

$$\frac{\partial \rho_H}{\partial H} = R_0 + 4\pi[R_s + R_0(1-N)]\chi_s, \quad (5.136)$$

где $H_{dm} = 4\pi N M_s$, N — коэффициент размагничивания. Таким образом, можно разделить нормальные и аномальные коэффициенты Холла, изме-

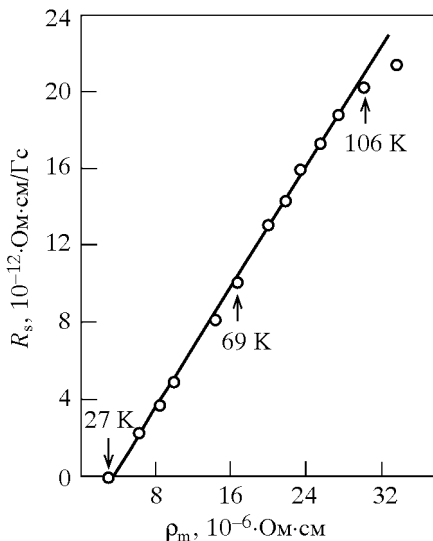


Рис. 5.35. Спонтанный коэффициент Холла диспрозия в магнитном поле вдоль оси a как функция сопротивления на спиновом беспорядке [15]

ря M_s , χ_s , N и $\rho_H(H)$. Следует отметить, что в АФМ области χ ненасыщенна до $H \sim 40$ кЭ.

Хотя механизм рассеяния на спиновом беспорядке [465, 466] дает поведение $R_s(T) \sim \rho_{\text{mag}}(T)$, которое действительно наблюдается при низких температурах, такая простая теория не объясняет изменения знака $R_s(T)$. Попытки объяснить его были сделаны рядом авторов [476–478].

Идея Маранзаны [476] заключалась в использовании членов более высокого порядка в s - f -гамильтониане, полученном Кондо (см. также приложение К). Помимо главного члена анизотропного рассеяния

$$i\lambda_1(2-g)[\mathbf{k}, \mathbf{k}'] J_v c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}'\alpha} = i\lambda_1[\mathbf{k}, \mathbf{k}'] L_v c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}'\alpha}, \quad (5.137)$$

рассматривались члены, которые имеют структуру

$$i\lambda_2 \langle \mathbf{J}_v \mathbf{J}_v \rangle \langle [\mathbf{k}, \mathbf{k}'] \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} \rangle c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}'\beta}, \quad (5.138)$$

где скалярное произведение тензоров определяется следующим образом:

$$\langle AB \rangle \langle CD \rangle = \frac{1}{2} \left\{ (AC)(BD) + (AD)(BC) - \frac{1}{3}(AB)(CD) \right\}. \quad (5.139)$$

В результате появляются более высокие степени операторов момента, что приводит после усреднения к новым функциям намагниченности. В частности, существует вклад в R_s , который пропорционален второй производной функции Бриллюэна:

$$M_3 \equiv \langle (S^z - \langle S^z \rangle)^3 \rangle = -J^3 B'_J(y) = -J^3 f_1 \left(\frac{T}{T_N} \right), \quad (5.140)$$

где

$$y = \frac{3\langle J^z \rangle T_N}{J+1} \frac{T}{T} + \frac{gJ\mu_B H}{k_B T}. \quad (5.141)$$

Поэтому такой вклад ведет себя немонотонно около T_N . Дживованнини [477] ввел еще более сложную функцию

$$M_4 = J^4 \{ B''_J(y) + 2B'_J(y) + 2[B'_J(y)]^2 \} \equiv J^4 f_2 \left(\frac{T}{T_N} \right) \frac{1}{B_J(y)}, \quad (5.142)$$

которая содержит производные более высокого порядка от B_J , что приводит к зависимости вида

$$\rho_H = C_1 f_1 \left(\frac{T}{T_N} \right) + C_2 f_2 \left(\frac{T}{T_N} \right). \quad (5.143)$$

Константы $C_1 \sim \lambda_1$ и $C_2 \sim \lambda_2$ использовались как подгоночные параметры. Для Tb и Dy имеем $C_2/C_1 \sim 30$ и 9 соответственно, тогда как для гадолиния $C_2 = 0$. Значение C_1 для Gd соответствует неразумно большой спин-орбитальной константе $\lambda \cong 0,5$ эВ. Значения R_s в парамагнитных

областях, которые получаются из оценок C_1 и C_2 , оказываются не очень удовлетворительными. Следует также отметить, что C_2 -член отвечает более высокому порядку в s - f -модели и едва ли может дать доминирующий вклад. Поэтому, несмотря на качественное объяснение поведения $R_s(T)$, обсужденный механизм является спорным.

Несколько позже Ферт [478] рассмотрел влияние рассеяния боковыми прыжками, которое соответствует поправкам к полювому члену в кинетическом уравнении. Этот механизм дает некоторые перенормировки коэффициентов при производных от функций Бриллюэна, но значение АЭХ в гадолинии остается необъясненным.

Аномальный эффект Холла в системах с тяжелыми фермионами обсуждается в статьях [479].

5.7.2. Магнитосопротивление в присутствии спонтанной намагниченности

$\Delta\rho/\rho$ -эффект в ферромагнетиках имеет важные особенности. Его значение может иметь порядок 10^2 , что намного больше, чем в обычных металлах, и быть как положительным, так и отрицательным (рис. 5.36), причем правило Колера обычно не удовлетворяется.

Важное обстоятельство в намагниченном образце — возможность ненулевого эффекта в отсутствие внешнего магнитного поля. Спонтанные эффекты замаскированы в многодоменных образцах, где средняя намагниченность равна нулю. Отдельный магнитный домен формируется в полях выше поля технического насыщения H_c . В области низких полей (ниже H_c) эффект происходит из-за изменения относительных объемов доменов с $\mathbf{M} \parallel \mathbf{j}$ и $\mathbf{M} \perp \mathbf{j}$:

$$\rho(H) = \frac{1}{V}(V_{\parallel}\rho_{\parallel} + V_{\perp}\rho_{\perp}). \quad (5.144)$$

При $H = 0$ имеем

$$\rho = \frac{1}{3}\rho_{\parallel} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}, \quad (5.145)$$

так что

$$\Delta\rho_{\parallel}(H_c)/\Delta\rho_{\perp}(H_c) = -2 \quad (5.146)$$

(правило Акулова для четных кинетических эффектов [265]).

Выше технического насыщения $H > H_c$ полевая зависимость сопротивления значительно более слабая и определяется парапроцессом (полевой зависимостью намагниченности $M = M_s + \chi H$). Зависимость $\rho(H)$ появляется вследствие подавления спиновых неоднородностей, что приводит к уменьшению обменного рассеяния носителей тока. Этот эффект также должен иметь место в парамагнитной области $T > T_c$, приводя к отрицательному вкладу в $\Delta\rho/\rho$. Экспериментальные данные часто опи-

сываются уравнением

$$\Delta\rho/\rho = a(M_s^2 - M^2(H)), \quad (5.147)$$

поэтому

$$\Delta\rho/\rho = -a_1 H - a_2 H^2. \quad (5.148)$$

Таким образом, получаем линейный $\Delta\rho/\rho$ -эффект. Следует отметить, что подобные полевые зависимости $\Delta\rho/\rho$ встречаются также в антиферромагнитных металлах. Например, поведение $\Delta\rho/\rho \sim H^{3/2}$ было обнаружено в Fe₃Pt [480].

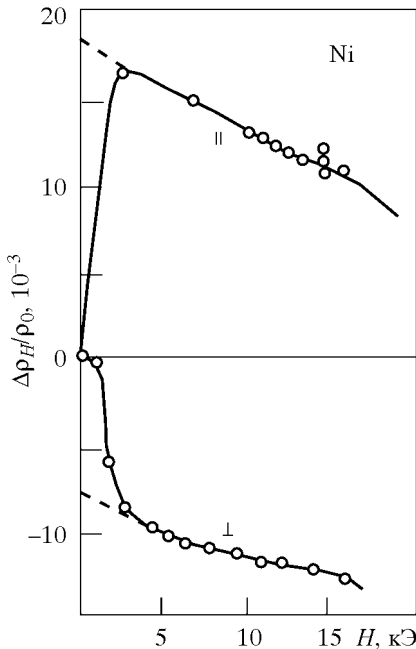


Рис. 5.36. Полевая зависимость $\Delta\rho/\rho$ в ферромагнитном никеле для параллельной и перпендикулярной ориентации тока и магнитного поля [265]

Как видно из приведенных соображений, $\Delta\rho/\rho$ -эффект в отдельном домене определяется разностью ρ_{\perp} и ρ_{\parallel} , т. е. зависимостью сопротивления от угла между векторами \mathbf{j} и \mathbf{M} . Такая зависимость оказывается на один-два порядка величины сильнее, чем обычный $\Delta\rho/\rho$ -эффект, и сила Лоренца не объясняет эффект количественно. Наиболее естественным микроскопическим механизмом является, как и для аномального эффекта Холла, спин-орбитальное взаимодействие. Аномальный $\Delta\rho/\rho$ -эффект, который является квадратичным по M , появляется во втором порядке теории возмущений по этому взаимодействию.

В отличие от эффекта Холла, микроскопическая теория $\Delta\rho/\rho$ -эффекта в ферромагнетиках подробно не развита, а цельная физическая картина отсутствует. Некоторые вычисления с учетом различных механизмов

рассеяния и спин-орбитального взаимодействия выполнялись, начиная с 1950-х годов [265]. Смит [481] и Марсоччи [482] исследовали механизм s - d -переходов Мотта; Кондо [465] учитывал рассеяние на магнитных неоднородностях (как и для эффекта Холла, использовалась картина незамороженных орбитальных моментов).

Ву-Динь-Кы [483] рассмотрел кинетическое уравнение для примесного рассеяния. Во втором порядке по СОВ поправки, которые пропор-

циональны $[\mathbf{kM}]^2$, появляются как в члене столкновений, так и в члене рассеяния. Именно эти поправки дают требуемую анизотропию сопротивления. Окончательный результат довольно громоздкий и может быть представлен в виде

$$\Delta\rho/\rho \sim \lambda^2 M^2, \quad (5.149)$$

так что $\Delta\rho/\rho$ уменьшается с увеличением температуры и исчезает выше точки Кюри. Численная оценка в [483] сделана путем сравнения с аномальным эффектом Холла. Так как удельное сопротивление Холла $\rho_H = 4\pi R_s M$ появляется в первом порядке по λ , но содержит дополнительную степень потенциала примеси $\bar{\phi}$, имеем

$$\Delta\rho/\rho_H \sim H_{so}/\bar{\phi}. \quad (5.150)$$

Полагая для никеля $H_{so} \sim 10^{-13}$ эрг и $\bar{\phi} \sim 10^{-14}$ эрг, получаем $\Delta\rho/\rho \sim 0,1$, что грубо согласуется с экспериментальными данными ($\rho_H/\rho \sim 0,5\%$, $\Delta\rho/\rho \sim 3\%$).

Феноменологическое рассмотрение магнитосопротивления в ферромагнитных металлах можно выполнить, используя двухтоковую модель с сильно различающимися токами j_{\uparrow} и j_{\downarrow} [436].

5.7.3. Магнитооптические эффекты

Магнитооптические (МО) эффекты в ферромагнитных переходных металлах тесно связаны с гальваномагнитными эффектами. Экспериментально углы вращения плоскости поляризации Фарадея и Керра в ферромагнетиках на несколько порядков больше, чем в парамагнитных металлах. Они пропорциональны скорее намагниченности, чем магнитному полю, и сильно уменьшаются выше точки Кюри.

Микроскопические механизмы больших МО эффектов связаны со спин-орбитальным взаимодействием. В частности, эффект Фарадея аналогичен высокочастотному аномальному эффекту Холла. Хотя спонтанный эффект Холла определяется в статическом пределе намагниченностью, разделение магнитных и электрических характеристик при высоких частотах становится невозможным, так что появляется сходство с магнитооптическими эффектами. Пропорциональность поля Холла и вращения Фарадея была установлена уже в 1893 г. Кундтом [484].

С феноменологической точки зрения, вращение плоскости поляризации происходит из-за гиротропии, т. е. присутствия антисимметричных вкладов в диэлектрический и магнитный тензоры проницаемости $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)$ и $\mu_{\alpha\beta}(\omega)$. В оптической области магнитная гиротропия связана главным образом с анизотропией гироэлектрических свойств, при этом играет важную роль q -зависимость $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$.

Первое физическое объяснение МО эффектов в ферромагнетиках дано Хульмом [485] и Киттелем [486], а теория частотной зависимости развита Аргиресом [487] и Купером [488]. Учет рассеяния электронов позволяет

обобщить теорию на низкочастотную область [489, 490] и случай низких температур [381, 491].

Рассмотрим простую теорию МО эффекта Керра. При отражении от магнитной среды с комплексным коэффициентом преломления $\tilde{n} = n + ik$ и недиагональной проводимостью σ_{xy} свет с частотой ω изменяет поляризацию на угол Керра

$$\theta_K = \frac{4\pi A \operatorname{Im} \sigma_{xy} + B \operatorname{Re} \sigma_{xy}}{\omega \sqrt{A^2 + B^2}}, \quad (5.151)$$

где

$$A = n^3 - 3nk^2 - n, \quad B = -k^3 + 3n^2k - k.$$

При малом затухании $k \ll n$ значение θ_K определяется главным образом $\operatorname{Im} \sigma_{xy}$. В простом случае кубической структуры с вектором намагниченности, параллельным плоскости (001), формула Аргиреса имеет вид [316]

$$\operatorname{Im} \sigma_{xy} = \frac{\pi}{\omega} \sum_{\mathbf{k}, m \neq m'} [F_{m'm\uparrow}^{xy}(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}m'\uparrow} (1 - n_{\mathbf{k}m\uparrow}) \delta(\omega - \omega_{mm'\uparrow}(\mathbf{k})) - F_{m'm\downarrow}^{xy}(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}m'\downarrow} (1 - n_{\mathbf{k}m\downarrow}) \delta(\omega - \omega_{mm'\downarrow}(\mathbf{k}))], \quad (5.152)$$

где m — зонный индекс,

$$\omega_{mm'\sigma}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\mathbf{k}m\sigma} - \epsilon_{\mathbf{k}m'\sigma}$$

есть частота межзонного перехода, $n_{\mathbf{k}m\sigma}$ — функция распределения Ферми,

$$F_{m'm\sigma}^{xy}(\mathbf{k}) = 2i \sum_{m''} \left[\frac{(l_{m''m}^z)^*}{\omega_{m'm''\sigma}} p_{m''m}^x p_{mm'}^y + \frac{l_{m''m}^z}{\omega_{m''m'\sigma}} p_{m''m'}^x p_{m'm}^y \right], \quad (5.153)$$

$$p_{m'm}^\alpha = \langle \mathbf{k}m'\sigma | -i\partial/\partial x_\alpha | \mathbf{k}m\sigma \rangle, \quad l_{m'm}^z = \langle \mathbf{k}m'\sigma | \xi l_z | \mathbf{k}m\sigma \rangle,$$

l_z — z -проекция оператора орбитального момента,

$$\xi = \frac{2}{rc^2} \frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial r},$$

V_{eff} — эффективный потенциал для электронов проводимости.

Формула (5.152) демонстрирует сильную зависимость угла Керра от электронной структуры и магнитного упорядочения. Таким образом, МО эффекты являются многообещающими с точки зрения сравнения с расчетами зонной структуры. Сравнение магнитооптических свойств с результатами зонных расчетов выполнено, например, для никеля [381], сплава Fe—Co [492] и гадолиния [493].

Почти полная компенсация первого и второго членов в квадратных скобках (5.152) происходит при условии, что спектр слабо зависит от σ . В то же время эффект будет большим в случае сильного ферромагнетика. В частности, для полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ, см. разд. 4.4) при $\omega < \delta_\sigma$ (δ_σ — щель для проекции спина σ) соответствующий

член в (5.152) исчезает, так что можно ожидать большого значения вращения Керра. Действительно, для системы $\text{NiMnSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ интенсивность пиков в частотной зависимости θ_K резко уменьшается при увеличении x , т. е. когда уровень Ферми выходит из щели [494]. Согласно (5.153), угол θ_K пропорционален спин-орбитальной связи, т. е. увеличивается для тяжелых элементов. Поэтому можно ожидать, что ПМФ, которые содержат платину, должны иметь большие значения θ_K . Гигантские значения $\theta_K \approx 0,15^\circ$ (для красного света), которые существенно превышают значения для NiMnSb , наблюдались в соединениях PtMnSb [307, 308] (результаты вычисления даны в [316]). Следует заметить, однако, что, согласно [495], главное различие между электронными структурами ПМФ PtMnSb и NiMnSb , которое приводит к меньшему значению θ_K в последнем соединении, связано не столько со значениями спин-орбитальных матричных элементов, сколько с изменением некоторых энергетических уровней вследствие «скалярных» релятивистских эффектов (зависимости массы от скорости и поправки Дарвина). В этом смысле простое предположение относительно прямой связи между величиной спин-орбитальной связи и вращением Керра не вполне адекватно.

Рекордные значения θ_K могли бы наблюдаться в ферромагнитной фазе состава UNiSn , который должен также иметь полуметаллическую структуру согласно расчетам [315, 316]. Однако экспериментально он оказался антиферромагнетиком [496, 497] (см. обсуждение в разд. 6.6). Тем не менее, исследование изоструктурных соединений, содержащих актиниды (например, UCoSn , UPdSn), интересно с этой точки зрения.

Полярный, меридианальный и экваториальный эффекты Фарадея и Керра, как и гиротропный эффект (изменение интенсивности отраженного света с изменением намагниченности) в ферромагнитных металлах систематически изучались в [498—500]. В случае, когда намагниченность перпендикулярна плоскости падающей световой волны, возможно одновременно определить действительную и мнимую части тензоров ϵ и μ [500]. Тогда, как оказывается, играют роль и внутризонные (непрямые), и межзонные переходы. Последние важны около частот резонансного поглощения, так что частотная зависимость магнитооптических эффектов есть гипербола $1/\omega$ с пиками вследствие межзонных переходов. Простое выражение для внутризонного вклада в недиагональную магнитную проницаемость может быть представлено в виде [499]

$$\mu_{xy}(\omega) = -\frac{\hbar}{2m^*c^2} i\bar{\gamma} \frac{\omega_p^2}{\omega}, \quad (5.154)$$

где ω_p — плазменная частота, $\bar{\gamma}$ — усредненный по поверхности Ферми безразмерный параметр, который определяет поправки к квазиимпульсу электрона из-за спин-орбитального взаимодействия. Для $\omega \sim 10^{14} \text{с}^{-1}$ имеем $\mu_{xy} \sim 10^{-6} \div 10^{-4}$, что находится в согласии с экспериментальными данными.

Поучительно было бы установить корреляцию между температурными зависимостями магнитооптических и гальваномагнитных эффектов и количественно сравнить соответствующие микроскопические параметры СОВ. В [489] соотношение между аномальным коэффициентом Холла R_s и МО параметрами, определенными из

$$\mathbf{j} = \sigma_1(\omega)\mathbf{E} + \sigma_2(\omega)\left[\frac{\mathbf{M}}{M}\mathbf{E}\right], \quad \frac{\sigma_2(\omega)}{\sigma_1(\omega)} \equiv iq, \quad (5.155)$$

получено в виде

$$4\pi R_s M = -\frac{\sigma_2(0)}{\sigma_1^2(0)}. \quad (5.156)$$

Используя выражения для однозонной проводимости

$$\sigma_1(\omega) = \sigma_1(0)\frac{\gamma}{\gamma + i\omega}, \quad (5.157)$$

где $\gamma = 1/\tau$ — скорость релаксации, находим

$$\operatorname{Re} q = -4\pi R_s M \sigma_1(0)\frac{\omega}{\gamma}, \quad \operatorname{Im} q = 4\pi R_s M \sigma_1(0), \quad (5.158)$$

так что знаки $\operatorname{Re} q$ и $\operatorname{Im} q$ противоположны и определяются знаком R_s , что согласуется с данными [451, 501]. В то же время в случае нормального МО эффекта знаки $\operatorname{Re} q$ и $\operatorname{Im} q$ совпадают. Формула (5.158) дает правильный порядок величины $\operatorname{Im} q$. Так как

$$R_s \sim [\sigma_1(0)]^{-2}, \quad \gamma \sim [\sigma_1(0)]^{-1}, \quad (5.159)$$

получаем из (5.158) температурные зависимости

$$\operatorname{Re} q \sim M(T), \quad \operatorname{Im} q \sim \frac{M(T)}{\sigma(T)}. \quad (5.160)$$

Их проверка затруднена тем, что экспериментальные T -зависимости [501] соответствуют резонансной области. Поэтому желательно исследование длинноволновой области.

МО эффекты в рентгеновской области, по-видимому, также многообещающи для исследования зонной структуры. В частности, эффект магнитного рентгеновского дихроизма обсуждается в разд. 2.6.

5.7.4. Термомагнитные эффекты

Помимо рассмотренных выше электрических, термоэлектрических и гальваномагнитных эффектов, существует ряд эффектов, причиной которых является совместное действие полей \mathbf{E} , \mathbf{H} и $\operatorname{grad} T$ [7, 8, 265]. Термомагнитные эффекты (ТМЭ), хотя сейчас они не исследованы подробно, могут быть интересны, так как обеспечивают дополнительную информацию о микроскопических механизмах переноса в твердых телах.

Трудности в изучении ТМЭ возрастают для переходных металлов, особенно в случае магнитного упорядочения. Первые исследования в этом направлении показали, что ТМЭ описываются в соответствии с теми же концепциями и определяются теми же микроскопическими параметрами, что и гальваномагнитные эффекты. В ряде случаев можно выполнить разделение между «нормальными» и «спонтанными» ТМЭ. Поэтому должна существовать корреляция между ТМЭ и гальваномагнитными эффектами, которая может использоваться для проверки значений микроскопических параметров и разделения различных механизмов рассеяния. Некоторые попытки такого типа уже сделаны (см. [475]).

В настоящее время наиболее исследованными ТМЭ являются эффекты Нернста—Эттинсгаузена и Риги—Ледюка (см. также разд. 5.1). Поперечный эффект Нернста—Эттинсгаузена заключается в появлении поля E_y в присутствии магнитного поля H_z и температурного градиента в x -направлении. Аналогично эффекту Холла имеем

$$E_y^{\text{NE}} = (Q_0 B_z + 4\pi Q_s M_z) \text{grad}_x T, \quad (5.161)$$

где Q_0 и Q_s — нормальные и спонтанные коэффициенты Нернста—Эттинсгаузена. Общее выражение (5.1) при условии

$$\mathbf{j} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (5.162)$$

даёт

$$E_y \approx \frac{\lambda_{xx}\sigma_{yx} - \lambda_{yx}\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (5.163)$$

Экспериментальная зависимость $Q_s(T)$ оказывается более сильной, чем $Q_0(T)$. Она описывается эмпирическим уравнением [502]:

$$Q_s(T) = -T(\alpha + \beta\rho), \quad (5.164)$$

где α определяется примесями. Вывод формулы (5.164) с использованием метода матрицы плотности выполнил Кондорский [503] по аналогии с эффектом Холла. Случай сплавов рассматривался в [504]. Результат (5.164) подтвержден также в подходе с использованием механизма боковых прыжков Бергера [204].

Также исследованы спонтанный эффект Риги—Ледюка (появление $\text{grad}_y T$ в присутствии $\text{grad}_x T$ и M_z) и эффект Эттинсгаузена (появление $\text{grad}_y T$ в присутствии электрического тока j_x и намагниченности M_z) [475]. Нормальный коэффициент Риги—Ледюка, как известно, выражается через коэффициент Холла и проводимость:

$$A_0 = \sigma R_0 = \frac{e\tau}{m^*c}. \quad (5.165)$$

Представляет интерес поиск подобного соотношения и для спонтанного коэффициента.

ГЛАВА 6

Эффект Кондо и аномальные свойства d - и f -соединений

В этой главе рассматривается поведение некоторых классов $4f$ - и $5f$ -соединений, которые имеют аномальные электронные свойства. К ним относятся так называемые решетки Кондо, системы с промежуточной валентностью и тяжелыми фермионами. Их физика близка к физике некоторых d -систем, в частности медь-кислородных высокотемпературных сверхпроводников, где имеют место сильные эффекты корреляции в плоскостях CuO_2 . Наша цель — продемонстрировать применение многоэлектронных моделей к описанию необычных физических явлений в таких веществах. Конечно, мы не собираемся охватить полностью эту тему, которая очень широка и быстро развивается, но рассмотрим некоторые вопросы, выбор которых определен научными интересами авторов.

Наиболее экзотические свойства характерны для соединений с тяжелыми фермионами. Они обладают гигантскими значениями эффективной электронной массы, что наиболее ярко проявляется в огромном значении коэффициента при линейном члене в теплоемкости. Несколько произвольно определяя тяжелофермионные системы, обычно полагают граничное значение γ равным $400 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$. Кроме того, наблюдаются большая парамагнитная восприимчивость при низких температурах и большой коэффициент при T^2 -члене в удельном сопротивлении.

Особый интерес к соединениям с тяжелыми фермионами стимулировался открытием необычной сверхпроводимости в CeCu_2Si_2 , UPt_3 , UBe_{13} . Сверхпроводящее состояние характеризуется анизотропным спариванием (ненулевой угловой момент) и, возможно, не вызвано электрон-фононным взаимодействием [505, 506]; часто сверхпроводимость сосуществует с антиферромагнитным упорядочением.

Свойства «классических» систем с тяжелыми фермионами CeAl_3 , CeCu_6 , CeCu_2Si_2 , UBe_{13} , UPt_3 , U_2Zn_{17} , UCd_{11} , NpBe_{13} рассматриваются подробно в обзоре [507]. В течение последних лет синтезировано большое число тройных соединений Ce с огромным (порядка $1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$) и больше значением γ , например, $2,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$ для CeInPt_4 , $1,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$ для CeInCu_2 . Помимо этого, множество систем, содержащих Ce, Yb и U, обладают умеренными значениями γ (порядка $100 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$). Данные относительно электронной удельной теплоемкости и магнитных свойств некоторых аномальных соединений

редких земель и актинидов, а также соответствующая библиография даны в табл. 6.1 (см. также обзоры [512, 520, 545–547]).

Как и для переходных металлов, отношение коэффициента при T^2 -члене в сопротивлении к γ^2 универсально, но имеет в 25 раз большую величину: $A/\gamma^2 \sim 10^{-5}$ мкОм · см (моль · К/мДж)². Эта корреляция видна на рис. 6.1 [548]. Для сравнения приводятся также данные для d -систем с большим γ (соединения со структурой A15, которые демонстрируют сверхпроводимость с умеренно высокой T_c).

Современные исследования с помощью эффекта де Гааза—ван Альфена дают возможность непосредственно наблюдать некоторые зоны с большими эффективными массами [288, 549, 550]. Таким образом, рассматриваемые вещества представляют собой чрезвычайно интересный пример сильной перенормировки электронных характеристик вследствие межэлектронных корреляций. Стандартные вычисления зонной структуры систем с тяжелыми фермионами обычно значительно недооценивают значения $N(E_F)$. Удовлетворительное согласие может быть достигнуто полуфеноменологическим путем введением больших фазовых сдвигов, соответствующих сильному резонансному рассеянию электронных состояний на уровне Ферми (см. [550, 551]).

Простейшая теоретическая модель, описывающая формирование состояния с тяжелыми фермионами, — s – f -обменная модель. Нужно подчеркнуть, что, в отличие от случая систем с сильными хаббардовскими корреляциями (см. разд. 4.6), затравочное взаимодействие между носителями тока и локализованными моментами, ведущее к аномальному поведению, довольно слабо. Тем не менее, вследствие резонансного характера s – f -рассеяния вблизи уровня Ферми, эффективное взаимодействие в многоэлектронной системе стремится к бесконечности. Следовательно, здесь мы имеем дело с существенно многочастичной проблемой. Начнем рассмотрение данной проблемы со случая одной магнитной $d(f)$ -примеси.

6.1. Эффект Кондо на одном центре

В настоящее время считается, что главная причина аномальных свойств систем с тяжелыми фермионами — эффект Кондо. Он впервые обсуждался в связи с проблемой минимума электросопротивления в разбавленных сплавах переходных металлов. Даже в «чистых» образцах меди, золота и цинка наблюдалось увеличение сопротивления при температурах ниже 10–20 К. Экспериментально установлено, что это явление сильно связано с присутствием малого количества (10^{-2} – 10^{-3} %) примесей переходных металлов (Cr, Fe, Mn), которые сохраняют магнитный момент в матрице простого металла. Такой сильный эффект нельзя объяснить в простых одноэлектронных приближениях для примесного электросопротивления. Кондо [552] показал, что в третьем порядке тео-

Таблица 6.1

Электронная теплоемкость и магнитные характеристики (парамагнитная восприимчивость, температура Кюри или Нееля (в скобках) и момент в основном состоянии) для некоторых аномальных редкоземельных и актинидных соединений (решеток Кондо, систем с промежуточной валентностью и с тяжелыми фермионами)

Система	γ , мДж/моль · К ²	$\chi(0)$, 10 ⁻³ эме/моль	$T_N(T_C)$, К	M_s , μв	$-\theta$, К	Ссылка
CeAl ₃	1620	36	1,2?	0,3?	46	[507–511]
CeAl ₂	135	44	3,8	0,89 ^a	32	[512]
CeCu ₂ Si ₂	1100	7	0,8		164	[507, 513, 514]
CeCu ₆	1450	27			45	[507, 515]
CeCu ₂	90		3,5			[516]
CeCu ₅	100		3,9			[517]
CeCu ₂ Ge ₂	100		4,1	1	18	[518]
CeIn ₃	260	11	10	0,6	50	[512]
CeInCu ₂	1200	20	1,6	0,1	20	[519]
CePb ₃	1000 ^b		1,1	0,1		[520]
CeCu ₄ Al	2000 (< 1 К)				25	[520]
CeCu ₄ Ga	1900	20			26	[520]
CeCu ₃ Al ₂	540 (1,6 К)	29			40	[520]
CeCu ₃ Ga ₂	730 (1,5 К)					[520]
CeAl ₂ Ga ₂	80		8,5	1,2	18	[521]
CeInPt ₄	2500				225	[520]
CePtSi	800				47	[520]
CePtSi ₂	1700 (1,2 К)				17	[520]
CePt ₂ Sn ₂	3500 ^b		0,88		25	[520]
CePtIn	700				73	[520]
CePdIn	330		1,8			[520]
CePdSn			7,5		68	[522]
CePdSb			(17)	1,2	-10	[520]
CeRu ₂ Si ₂	350	17			54	[520]
CeZn ₁₁	2500		2			[523]
CeRh ₃ B ₂	16		(115)	0,37	370	[284]
UPt ₃	450	7	5,0	0,02	200	[524]
URu ₂ Si ₂	180		17,5	0,03	65	[525, 526]
UBe ₁₃	1100	15			53– 70	[507, 527, 528]

Окончание табл. 6.1

Система	γ , мДж/моль · К ²	$\chi(0)$, 10 ⁻³ эме/моль	$T_N(T_C)$, К	M_s , μВ	-θ, К	Ссылка
UZn _{8,5}	535	12,5	9,7	0,8	105	[507, 526, 529]
UCd ₁₁	800	45	5,0		23	[507, 526]
UAgCu ₄	310		18			[520, 530]
UNiAl	164		19	0,8		[531]
UNi ₂ Al ₃			5,2	0,24		[532]
UPd ₂ Al ₃	150		14	0,85	47	[533]
UPdIn	280		20 ^г			[534, 535]
U ₂ PtSi ₃	400		(8)			[536]
YbCuAl	260	25,5			34	[512]
YbAs ^е	270		0,6	0,82		[537, 538]
YbP			0,4	0,79		[537]
YbSb			0,3	0,63		[537]
YbSi			1,5	0,2		[539]
YbPdCu ₄	200		0,8			[520]
YbNiSn	300		(5,5)	0,4 ^д	65	[540]
YbNiSb ^е	175		0,8		13	[541]
Sm ₄ As ₃			(160)	2,5 [?]		[542]
Sm ₄ Sb ₃			(16)	1,5 [?]		[542]
TmS			8,9	4,0		[512]
TmSe			3	1,7		[512]
PrCu ₂ Si ₂	225		21	2,5		[543]
NpBe	900	56	3,4		42	[507]
NpAl ₂	193		(57)			[544]

^а Максимальное значение в структуре с модулированным моментом;^б $\gamma \approx 200$ выше температуры Нееля;^в Выше температуры Нееля;^г Малый скошенный ферромагнитный момент 0,3μВ ниже 7 К;^д Скошенный ферромагнитный момент;^е Низкая концентрация носителей тока

рии возмущений $s-d$ -обменное взаимодействие электронов проводимости с локализованными моментами приводит к сингулярной поправке вида $\ln T$ к сопротивлению вследствие многочастичных эффектов (фермиевской статистики). После объединения с обычным низкотемпературным вкладом T^5 , вызванным электрон-фононным рассеянием, эта поправка

приводит к минимуму сопротивления. Минимизируя выражение

$$\rho = Ac \ln T + BT^5, \quad (6.1)$$

где c — концентрация примесей, получаем $T_{\min} \sim c^{1/5}$, т. е. слабую c -зависимость.

Рассмотрим случай аномалий Кондо в s – d -модели с одним атомом примеси

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - I \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} (\mathbf{S}\sigma\sigma') c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}. \quad (6.2)$$

Матричный элемент s – d -рассеяния в низшем порядке ($t_{\mathbf{k}} = t_{\mathbf{k}'} = E_F$) не отличается от случая обычного рассеяния на потенциале примеси:

$$\langle \mathbf{k}' \uparrow | T | \mathbf{k} \uparrow \rangle = -IS^z. \quad (6.3)$$

Во втором же порядке теории возмущений в матричный элемент (6.3) вносят вклад два типа процессов рассеяния:

1. Электрон переходит из состояния $|\mathbf{k} \uparrow\rangle$ в $|\mathbf{k}' \uparrow\rangle$. Промежуточное состояние $|\mathbf{k}''\sigma\rangle$ должно быть незанято.
2. Электрон из занятого состояния $|\mathbf{k}''\sigma\rangle$ переходит в состояние $|\mathbf{k}' \uparrow\rangle$, и затем электрон из состояния $|\mathbf{k} \uparrow\rangle$ переходит в $|\mathbf{k}''\sigma\rangle$. Знак такого вклада противоположен знаку первого вклада из-за антисимметрии многоэлектронной волновой функции.

Полное выражение для вклада второго порядка имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' \uparrow | T | \mathbf{k} \uparrow \rangle^{(2)} &= I^2 (S^z S^z + S^+ S^-) \sum_{\mathbf{k}''} \frac{1 - n_{\mathbf{k}''}}{t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}''}} - I^2 (S^z S^z + S^- S^+) \sum_{\mathbf{k}''} \frac{n_{\mathbf{k}''}}{t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}''}} = \\ &= I^2 S(S+1) \sum_{\mathbf{k}''} \frac{1}{t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}''}} + I^2 S^z \sum_{\mathbf{k}''} \frac{1 - 2n_{\mathbf{k}''}}{t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}''}}, \end{aligned} \quad (6.4)$$

где мы использовали коммутационное соотношение $[S^+, S^-] = 2S^z$; подобные выражения могут быть получены для других матричных элементов $\langle \mathbf{k}\sigma | T | \mathbf{k}'\sigma' \rangle$. Первый член в правой части (6.4) дает только малую поправку к потенциальному рассеянию. В то же время второй член, который возникает из-за некоммутативности операторов спина и включает фермиевские функции распределения, содержит большой логарифмический множитель, расходящийся с приближением E к уровню Ферми:

$$\sum_{\mathbf{k}''} \frac{1 - 2n_{\mathbf{k}''}}{t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}''}} = \int \rho(E') \frac{1 - 2f(E')}{E' - E} dE' \approx 2\rho \ln \frac{W}{\max\{|E|, T\}}, \quad (6.5)$$

где W имеет порядок ширины зоны проводимости; E отсчитано от уровня Ферми; $\rho(E)$ — затравочная плотность состояний электронов проводимости с определенной проекцией спина, $\rho = \rho(E_F)$. Полный вклад магнитного рассеяния в сопротивление получается после усреднения квадратов

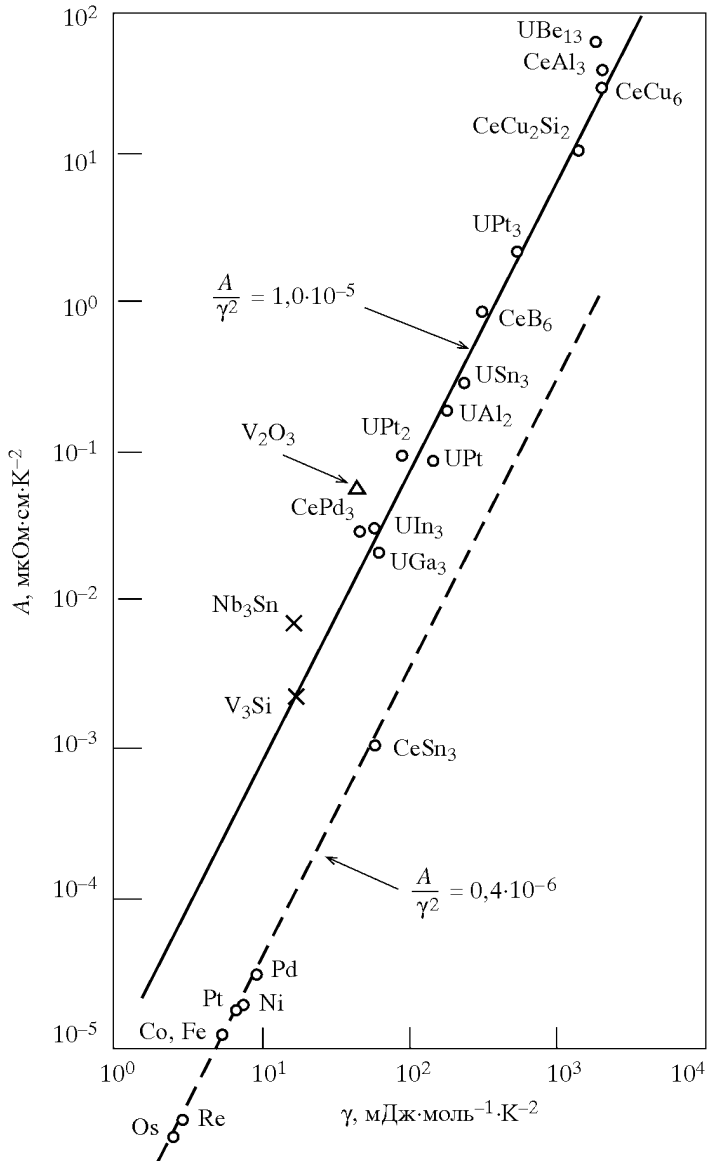


Рис. 6.1. Коэффициент A при T^2 -члене в сопротивлении как функция γ^2 для аномальных редких земель и соединений актиноидов, а также для некоторых d -систем [410]

матричных элементов по проекциям локализованных спинов:

$$\rho_{sd} = \rho_{sd}^{(0)} \left(1 - 4I\rho \ln \frac{W}{T} \right), \quad \rho_{sd}^{(0)} \sim I^2 S(S+1) \quad (6.6)$$

(при вычислении сопротивления $|E| \sim T$). Таким образом, сингулярный кондовский вклад возникает в третьем порядке по I .

Подобные вычисления по теории возмущений могут быть выполнены для других физических свойств [552]. Магнитная восприимчивость уменьшается логарифмической поправкой во втором порядке:

$$\chi = \frac{S(S+1)}{3T} \left(1 - 4I^2 \rho^2 \ln \frac{W}{T} \right), \quad (6.7)$$

s - d -вклад в удельную теплоемкость возникает в четвертом порядке [560]:

$$C_{sd}(T) = 16\pi^2 S(S+1) I^4 \rho^4 \left(1 - 8I\rho \ln \frac{W}{T} \right). \quad (6.8)$$

Логарифмический член в (6.6) приводит к увеличению сопротивления с понижением температуры для $I < 0$. Такой знак параметра s - d -обмена имеет место для магнитных примесей в благородных металлах, для которых эффективный s - d -обмен возникает из-за совместного действия s - d -гибридизации и кулоновского взаимодействия (см. приложение N):

$$I = V^2 \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta + U} \right), \quad (6.9)$$

где V — матричный элемент гибридизации; Δ — положение d -уровня, отсчитываемого от E_F ; U — внутриузельное кулоновское взаимодействие.

При очень низких температурах увеличение сопротивления подавляется магнитным упорядочением примесей, которое обусловлено дальнедействующим РККИ-взаимодействием (в упорядоченной фазе ориентация спинов фиксируется и рассеяние становится неэффективно). Для d -примесей поправка третьего порядка (6.6) в большинстве случаев оказывается достаточной для того, чтобы описать экспериментальные данные при не слишком малых концентрациях s , а вклады более высоких порядков теории возмущений малы вплоть до температуры магнитного упорядочения. Вместе с тем, редкоземельные примеси (например Ce, Yb, Sm, Tm в матрицах Y или La) могут рассматриваться как изолированные до $s \sim 1\%$; даже при больших концентрациях взаимодействие между ними не обязательно приводит к обычному магнитному упорядочению, поскольку происходит формирование «плотных» кондо-систем [545]. Тогда возникает проблема точного учета многоэлектронных эффектов, обусловленных s - $d(f)$ -обменным взаимодействием при низких температурах (проблема Кондо).

Суммирование главных логарифмических членов дает

$$\rho_{sd} = \rho_{sd}^{(0)} \left(1 + 2I\rho \ln \frac{W}{T} \right)^{-2}. \quad (6.10)$$

В случае «ферромагнитного» s – d -обмена $I > 0$ это «паркетное» приближение [14] дает полное решение проблемы Кондо. Однако в более важном случае $I < 0$ такое приближение приводит к расходимости сопротивления при температуре

$$T_K = W \exp \frac{1}{2I\rho}, \quad (6.11)$$

которая называется температурой Кондо.

В отличие от критической температуры ферромагнетика или сверхпроводника, температура Кондо соответствует не фазовому переходу, а только характерному энергетическому масштабу кроссовера между высоко- и низкотемпературными областями. Рассмотрение области $T < T_K$ — очень трудная и красивая математическая проблема. Случай $T \ll T_K$ исследован в рамках феноменологической теории ферми-жидкости [10, 553] и методов аналитической ренормализационной группы [554, 555]. Численное решение получено Вильсоном с использованием метода ренормализационной группы [556]. Наконец, в некоторых упрощающих приближениях (которые сводят задачу к одному измерению) Андреем и Вигманом было предложено точное решение однопримесной s – d -модели с использованием подстановки Бете [557, 558].

Оказывается, что при $T \rightarrow 0$ эффективное (перенормированное) s – d -взаимодействие становится бесконечно сильным, так что примесный магнитный момент полностью компенсируется (экранируется) электронами проводимости. Строго говоря, в обычной s – d -модели с нулевым орбитальным моментом (6.2) такая компенсация имеет место только для $S = 1/2$, а для произвольного S эффект Кондо приводит к уменьшению примесного спина: $S \rightarrow S - 1/2$. Однако в реальной ситуации вырожденных электронных зон число «каналов рассеяния» для электронов проводимости достаточно, чтобы обеспечить экранирование.

Удельное сопротивление стремится при $T \rightarrow 0$ к конечному унитарному пределу (который соответствует максимально возможному фазовому сдвигу $\pi/2$), причем поправки при низкой температуре пропорциональны $(T/T_K)^2$ [14, 552, 558]:

$$\rho_{sd} = \frac{3}{\pi} (\rho_{vFe})^{-2} \left(1 - \frac{\pi^2 T^2}{T_K^2} + O\left(\frac{T}{T_K}\right)^4 \right). \quad (6.12)$$

Удельная теплоемкость системы имеет максимум при $T \sim T_K$ и ведет себя линейно при $T \rightarrow 0$:

$$C_{sd}(T) = \frac{\pi}{3} \frac{T}{T_K} \left(1 + O\left(\frac{T}{T_K}\right)^2 \right), \quad (6.13)$$

что напоминает об электронной удельной теплоемкости с заменой $E_F \rightarrow \pi T_K$.

Магнитная энтропия при $T = 0$

$$S(0) = R \ln(2S + 1)$$

устраняется скорее вследствие экранирования магнитного момента, чем магнитного упорядочения. Магнитная восприимчивость

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi T_K} \left(1 - O\left(\frac{T^2}{T_K^2}\right) \right) \quad (6.14)$$

демонстрирует паулиевское поведение (в отличие от закона Кюри (6.7) при $T > T_K$) и значительно усилена, так же как и удельная теплоемкость. Данные результаты могут быть описаны в терминах узкого многочастичного резонанса Абрикосова—Сула на уровне Ферми с шириной порядка T_K и высотой порядка $1/T_K$, так что T_K играет роль эффективной температуры вырождения. Таким образом, формируется новое фермижидкостное состояние, что сопровождается большими многоэлектронными перенормировками.

Интерполяционную формулу для $\chi(T)$ можно записать в форме закона Кюри—Вейсса с отрицательной парамагнитной температурой Кюри $|\theta| \sim T_K$. В этой связи отметим, что разница между примесями переходных металлов, которые сохраняют магнитный момент в данном образце, и немагнитными примесями имеет по большому счету не качественный, а количественный характер. Во втором случае можно считать, что T_K высока — порядка 10^2 – 10^4 К, что иногда выше, чем точка плавления (в случае обычной паулиевской восприимчивости $T_K \rightarrow E_F$). Подобные рассуждения могут применяться к чистым веществам, где локальные магнитные моменты при низких температурах не существуют (хотя конкретные теоретические модели могут быть весьма различны). Для усиленных паулевских парамагнетиков типа Pd, Pt, UAl₂, где при высоких температурах выполняется закон Кюри—Вейсса, вместо температуры Кондо вводят так называемую температуру спиновых флуктуаций.

6.2. Температура Кондо для *d*-примесей

Из-за сильной экспоненциальной зависимости от параметров модели температура Кондо изменяется в широком интервале от 10^{-2} до 10^4 К. Значения T_K для примесей переходных металлов в меди и золоте [559, 560], которые определяются из особенностей различных физических величин (удельного сопротивления, термоэдс, теплоемкости, магнитной восприимчивости), представлены на рис. 6.2. Видна характерная *V*-зависимость в *3d*-ряде с резким минимумом в середине ряда ($n = 5$). В работах [559] эти данные интерпретируются в модели Шриффера [561]

$$\mathcal{H}_{sd} = -\frac{I}{n} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \mathbf{S}\sigma_{\sigma\sigma'} \sum_m c_{\mathbf{k}l m \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'l m \sigma'}. \quad (6.15)$$

Последняя довольно искусственна, так как не принимает во внимание рассеяние орбитальными степенями свободы, хотя оно должно играть важную роль [562]. Модель (6.15) дает следующую зависимость T_K от n :

$$T_K = W \exp\left(-\frac{n}{2|I\rho}\right). \quad (6.16)$$

Рассмотрим вычисление температуры Кондо с учетом орбитального рассеяния для локализованного вырожденного d -уровня (конфигурация d^n , $n < 5$) в пренебрежении внутриконтинуальным расщеплением [563]. Тогда зависимость от квантовых чисел в МЭ членах исчезает,

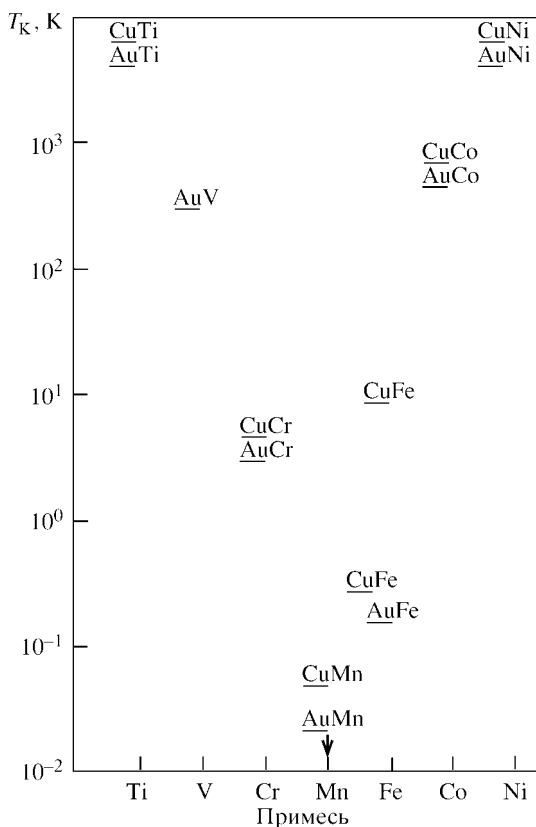


Рис. 6.2. Экспериментальные данные по температуре Кондо для d -примесей в меди и золоте [559, 560]

так что гамильтониан однопримесной модели принимает вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}m} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}m}^{\dagger} c_{\mathbf{k}m} - I \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'m m' m_i} \left[X(\{m_1 \dots m_{n-1}, m'\}, \{m_1 \dots m_{n-1}, m\}) - \frac{1}{2[l]} \delta_{mm'} \right] c_{\mathbf{k}m}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'m'}, \quad (6.17)$$

где все индексы в наборах $\{m_i\}$ ($m_i = 1, 2, \dots, 2[l]$) включают как спиновые, так и орбитальные индексы, $[l] = 2l + 1$, $l = 2$ для d -электронов различны, X -операторы дают все возможные переходы, второй член в скобках вычитается, чтобы исключить потенциальное рассеяние, $I < 0$. Для $l = 0$ модель (6.17) сводится к обычной s - d -обменной модели (6.2) с $S = 1/2$.

Температура Кондо находится через полюса T -матрицы, определяемой соотношением

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}'m} | c_{\mathbf{k}m}^{\dagger} \rangle\rangle_E = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{E - t_{\mathbf{k}}} + \frac{T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(E)}{(E - t_{\mathbf{k}})(E - t_{\mathbf{k}'})}. \quad (6.18)$$

Запишем уравнение движения:

$$(E - t_{\mathbf{k}'}) \langle\langle c_{\mathbf{k}'m} | c_{\mathbf{k}m}^{\dagger} \rangle\rangle_E = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - I \sum_{\mathbf{p}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{p}m}(E), \quad (6.19)$$

$$\Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}m}(E) = \sum_{m_1 \dots m_{n-1} m'} \left\langle\left\langle \left[X(\{m_1 \dots m_{n-1}, m'\}, \{m_1 \dots m_{n-1}, m\}) - \frac{1}{2[l]} \delta_{mm'} \right] c_{\mathbf{q}m} \left| c_{\mathbf{k}m}^{\dagger} \right. \right\rangle\right\rangle_E. \quad (6.20)$$

Выполняя простейшее расщепление в уравнении движения для Γ (которое является аналогом расщепления Нагаока, см. [552]), находим

$$\begin{aligned} (E - t_{\mathbf{q}}) \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}m}(E) = & -I \left\{ 1 - [l]^{-1} (2[l] - n + 1)^{-1} + \frac{1}{4} [l]^{-2} + \right. \\ & + (n - 2) \sum_{m' m'' \mathbf{p}} \left\langle c_{\mathbf{p}m''}^{\dagger} c_{\mathbf{q}m'} \left[X(\{m_1 \dots m_{n-1}, m'\}, \{m_1 \dots m_{n-1}, m\}) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2[l]} \delta_{m'm''} \right] \right\rangle \sum_{\mathbf{k}} \langle\langle c_{\mathbf{k}'m} | c_{\mathbf{k}m}^{\dagger} \rangle\rangle_E - \\ & \left. - I \left\{ (2[l] - 2n + 2) n_{\mathbf{q}} - n - 1 - \frac{1}{2[l]} \right\} \sum_{\mathbf{p}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{p}m}(E). \quad (6.21) \right. \end{aligned}$$

Решая уравнение (6.21), получаем оценку для T_K из расходимости в «паркетном» приближении, которое соответствует второму борновскому приближению для удельного сопротивления:

$$T_K = W \exp \left(-\frac{1}{2[I] - 2n + 2} \frac{1}{|I\rho} \right). \quad (6.22)$$

Для второй половины d -ряда $n > 5$ вырождение конфигурации d^n меньше, чем для d^{n-1} . Таким образом, мы должны рассмотреть случай, когда уровень d^n лежит выше уровня Ферми, т. е. $\Delta > 0$ (в противном случае эффект Кондо отсутствует). Затем можно перейти к дырочному представлению и воспроизвести результат (6.22) с заменой $n \rightarrow 2[I] - n$. Формула (6.22) может быть подогнана к экспериментальным данным рис. 6.2 с $|I\rho = 1/16$, тогда как использование (6.16) дает необоснованно большое значение $|I\rho = 1/4$.

Зависимость от МЭ квантовых чисел, которой пренебрегалось в изложенном рассмотрении, кажется важной, так как интервал между различными термами в свободном атоме имеет порядок нескольких электронвольт. Учет МЭ расщепления терма выполнен в приложении N для вырожденной модели Андерсона. Результат имеет вид

$$T_K = W \exp \left(-\left(\frac{[S][L]}{[S'][L']} - 1 \right)^{-1} \left(n^{1/2} G_{S'L'}^{SL} \right)^{-2} \frac{1}{|I\rho} \right), \quad I = \frac{v_I^2(\mathbf{k}_F)}{\Delta}. \quad (6.23)$$

Хотя общая картина ионных уровней (особенно в кристаллическом поле) очень сложна, появление квадратов генеалогических коэффициентов $(n^{1/2} G_{S'L'}^{SL})^{-2}$, как ожидается, приведет к дальнейшему обострению зависимости $T_K(n)$. Действительно, зависимость генеалогических коэффициентов от n в среднем имеет минимум в середине d -серии, поскольку общее количество МЭ термов максимально около $n = 5$ по комбинаторным причинам, а для данного n значения G^2 удовлетворяют правилам сумм (A.8). Однако прямое использование формулы (6.23) дает сильно осциллирующую зависимость $T_K(n)$ в противоречии с экспериментальными данными, вероятно, переоценивая роль МЭ эффектов.

При выводе (6.23) мы ограничились случаем LS -расщепления и пренебрегли эффектами кристаллического поля (КП), которые могут быть очень важны. В частности, КП приводит к тому, что $L = 0$ для некоторых d -примесей (например для V и Ni [555]). Расщепление в КП может быть учтено подобным способом, но это требует более сложных вычислений с использованием коэффициентов Клебша—Гордана и генеалогических коэффициентов для точечной группы (их можно найти, например, в [564]). При оценках T_K нужно также принимать во внимание влияние нескольких групп вырожденных уровней (например, соответствующих различным атомным термам или термам, расщепленным кристаллическим полем).

Выражение для двух групп уровней (Δ_1 с кратностью вырождения N_1 и Δ_2 с кратностью вырождения N_2) имеет вид [565]

$$T_K = T_K^{(0)} \left(\frac{T_K^{(0)}}{\Delta_2 - \Delta_1} \right)^{N_2/N_1}, \quad (6.24)$$

где

$$T_K^{(0)} = W \exp \left(\frac{\Delta_1}{\rho V^2 (N_1 + N_2)} \right).$$

Впрочем, такие вычисления требуют детальной информации относительно электронной структуры кондовских примесей.

Следует также обсудить роль межконфигурационного расщепления. Выше предполагалось, что эффективные *s*–*d*-параметры, т. е. значения ν , Δ и ρ , не зависят от конфигурации d^n . Однако хорошо известно, что в многоэлектронной картине эти конфигурации обладают различной стабильностью (например, значение Δ должно быть связано с атомными ионизационными потенциалами). В частности, довольно устойчива сферически-симметричная конфигурация d^5 . Это может приводить к большому значению $|\Delta|$, так что значение T_K для марганца уменьшается.

6.3. Спиновая динамика и электронные свойства решеток Кондо

Аномальные редкоземельные и актинидные соединения классифицируются как концентрированные кондо-системы, или решетки Кондо, так как образование низкотемпературного состояния Кондо дает наиболее естественное объяснение их необычных свойств (большие значения γ и $\chi(0)$). Для большинства таких соединений имеется $\ln T$ -вклад в сопротивление при высоких температурах, но они имеют металлическое основное состояние с $\rho(T \rightarrow 0) \sim T^2$. Однако известны и примеры непроводящих решеток Кондо. В частности, система CeNiSn обладает при низких температурах чрезвычайно малой энергетической щелью порядка нескольких градусов [566, 567]. Частичная замена Ni на Cu приводит к тяжелофермионному металлическому поведению [568]. Подобная ситуация имеет место для узкощелевого соединения CeRhSb [569]: система $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x\text{RhSb}$ демонстрирует при $x \sim 0,4$ огромное значение $\gamma > 1$ Дж/(моль \cdot К²) [570]. Узкие энергетические щели найдены также для NdBiPt [571], $\text{Ce}_3\text{Bi}_3\text{Pt}_4$ [572].

Картина изоляторной решетки Кондо используется иногда для узкощелевых полупроводников с промежуточной валентностью SmB_6 , SmS («золотая фаза») [545], которые обсуждаются в разд. 6.5. Образование непроводящего состояния Кондо может быть описано в терминах когерентного рассеяния Кондо, когда резонанс Абрикосова—Сула трансформируется в узкую многоэлектронную щель.

Рассмотрим проявления эффекта Кондо для периодической решетки локализованных f -моментов в рамках s - f -обменной модели (G.2). Этот случай отличается от случая одиночной кондовской примеси присутствием межузельных обменных взаимодействий и, следовательно, спиновой динамики, которая приводит к ослаблению обычных кондовских расходимостей, а также к некоторым новым эффектам. Мы используем теорию возмущений по параметру s - f -обмена, причем гейзенберговское f - f -взаимодействие учитывается точно. Вычисление вклада второго порядка в электронную собственную энергию дает [367]

$$\Sigma_{\mathbf{k}}^{(2)}(E) = I^2 \sum_{\mathbf{q}} \int K_{\mathbf{q}}(\omega) \left(\frac{1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega} + \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega} \right) d\omega, \quad (6.25)$$

где $K_{\mathbf{q}}(\omega)$ — спектральная плотность подсистемы локализованных спинов, определенная формулой

$$\langle \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}(t) \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} K_{\mathbf{q}}(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (6.26)$$

Видно, что в присутствии спиновой динамики расходимости кондовского типа в собственной энергии возникают уже во втором порядке. Формально они связаны с функцией Ферми:

$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \pm \bar{\omega}} \simeq \rho \ln \frac{W}{\max\{|E|, T, \bar{\omega}\}}, \quad (6.27)$$

где $\bar{\omega}$ — характерная частота спиновых флуктуаций. Как следует из спектрального представления для коммутаторной функции Грина (см. (E.18)),

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} N_{\text{В}}(\omega) \text{Im} \chi_{\mathbf{q}\omega}, \quad \chi_{\mathbf{q}\omega} = \langle\langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} | \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\omega}, \quad \text{Im} \chi_{\mathbf{q}\omega} = -\text{Im} \chi_{\mathbf{q}-\omega}. \quad (6.28)$$

Тогда в классическом пределе $\omega \ll T$ имеем

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) = K_{\mathbf{q}}(-\omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{T}{\omega} \text{Im} \chi_{\mathbf{q}\omega},$$

так что члены с функциями Ферми сокращаются. Однако в квантовом случае $\Sigma(E)$ резко изменяется в окрестности E_{F} с шириной $\bar{\omega}$, что ведет к заметной перенормировке вычета функции Грина Z (см. (G.53)) и, следовательно, электронной эффективной массы m^* и удельной теплоемкости. Эти перенормировки обращаются в нуль при $T \gg \bar{\omega}$. В частности, результат (6.25) с $I \rightarrow U$ дает спин-флуктуационную (парамагнетонную) перенормировку в модели Хаббарда [573].

Выражения, подобные (6.25), можно получить в других ситуациях. Для

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) \sim [1 - f(\Delta_{\text{cf}})] \delta(\omega + \Delta_{\text{cf}}) + f(\Delta_{\text{cf}}) \delta(\omega - \Delta_{\text{cf}}) \quad (6.29)$$

формула (6.25) описывает эффекты взаимодействия с возбуждениями в кристаллическом поле [263], причем Δ_{cf} — величина расщепления уровня КП. В случае электрон-фононного взаимодействия I заменяется соответствующим матричным элементом, а

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) = [1 + N_{\mathbf{B}}(\omega_{\mathbf{q}})]\delta(\omega + \omega_{\mathbf{q}}) + N_{\mathbf{B}}(\omega_{\mathbf{q}})\delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (6.30)$$

Спектральная плотность вида (6.29) с Δ , которое слабо зависит от \mathbf{q} , соответствует локализованным спиновым флуктуациям. Перенормировка m^* вследствие таких флуктуаций намного больше, чем перенормировка, даваемая мягкими парамагнонами, из-за малости фазового объема флуктуаций в последнем случае.

Таким образом, определение эффекта Кондо в системах с динамикой нетривиально. Условие $Z \ll 1$, характеризующее решетки Кондо, может быть удовлетворено не только из-за обычного эффекта Кондо (образование резонанса Абрикосова—Сула при $T < T_K$), но также из-за взаимодействия с низкоэнергетическими спиновыми или зарядовыми флуктуациями.

Результат $m^* \sim 1/\bar{\omega}$, который следует из (6.25), (6.27), не меняет свой вид при учете членов более высокого порядка, даже для произвольно малой $\bar{\omega}$. Данная проблема исследована в [574] для простой модели, описывающей взаимодействие с локальными возбуждениями двухуровневой системы. После приведения всех сингулярных членов рассматриваемого типа получаем в $(n+1)$ -ом порядке сингулярные множители $\ln^n |(E \pm \bar{\omega})/\bar{\omega}|$, т. е. расходимости сдвигаются с E_F и параметр обрезания есть $\bar{\omega}$, а не ширина полосы W . Кроме того, все особенности исчезают при $\bar{\omega} \rightarrow 0$ из-за множителей типа $\text{th}(\bar{\omega}/2T)$.

Рассмотрим теперь «истинные» кондовские расходимости, соответствующие другой последовательности сингулярных членов, которая описывает процессы с переворотом спина и начинается с третьего порядка по s - f -параметру. Эти расходимости не исчезают при отсутствии динамики и действительно дают при $E \rightarrow 0$ множители $\ln(W/\max\{\bar{\omega}, T\})$. С учетом спиновой динамики соответствующий вклад в мнимую часть собственной энергии имеет вид

$$\text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}}^{(3)}(E) = 2\pi I^3 \rho(E) \int \sum_{\mathbf{q}} K_{\mathbf{q}}(\omega) \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega} d\omega \quad (6.31)$$

(вещественная часть сингулярного вклада отсутствует [367]). Величина (6.31) определяет затухание одночастичных состояний и, следовательно, скорость релаксации $\tau^{-1}(E)$. При сравнении (6.31) с (6.4) видно, что спиновая динамика приводит к размытию логарифмического вклада в сопротивление. Использование, например, простого диффузионного приближения для спектральной плотности

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{S(S+1)}{\pi} \frac{D_s \mathbf{q}^2}{\omega + (D_s \mathbf{q}^2)^2}, \quad (6.32)$$

где D_s — коэффициент спиновой диффузии, дает

$$\delta\tau^{-1}(E) = 4\pi I^3 \rho^2 S(S+1) \ln \frac{E^2 + \bar{\omega}^2}{W^2}, \quad (6.33)$$

где $\bar{\omega} = 4D_s k_F^2$. Таким образом, в сопротивлении

$$\ln T \rightarrow \frac{1}{2} \ln(T^2 + \bar{\omega}) \approx \ln(T + a\bar{\omega}), \quad a \sim 1. \quad (6.34)$$

Подобная замена может быть сделана в других физических свойствах (например, в парамагнитной восприимчивости и теплоемкости). В этой связи обсуждались сдвиги в кривых $\rho(T)$ и $C(T)$ при изменении содержания компонент в системах с тяжелыми фермионами [367].

Теперь обсудим термоэдс $\alpha(T)$ в решетках Кондо. При достаточно высоких (по сравнению с T_K) температурах $\alpha(T)$ обычно велика и имеет экстремум (максимум при $\alpha > 0$, минимум при $\alpha < 0$). Большие кондовские вклады в $\alpha(T)$ соответствуют аномальному нечетному вкладу в $\tau^{-1}(E)$ [552], который должен возникать, в силу аналитических свойств $\Sigma(E)$, из логарифмической особенности в $\text{Re} \Sigma(E)$ [367]. Хотя такая особенность отсутствует в обычной проблеме Кондо, она имеется в случае рассеивающего потенциала V , который ведет к появлению комплексных множителей

$$1 + V \sum_{\mathbf{k}} (E - t_{\mathbf{k}} + i0)^{-1}, \quad (6.35)$$

которые «перемешивают» $\text{Im} \Sigma$ и $\text{Re} \Sigma$ в некогерентном режиме. Спиновая динамика ведет к заменам

$$\ln \frac{|E|}{W} \rightarrow \frac{1}{2} \ln \frac{E^2 + \bar{\omega}^2}{W^2}, \quad \text{sign } E \rightarrow \frac{2}{\pi} \arctg \frac{E}{\bar{\omega}}, \quad (6.36)$$

в $\text{Im} \Sigma$ and $\text{Re} \Sigma$ соответственно, и аномальный вклад к $\alpha(T)$ имеет вид

$$\alpha(T) \sim \frac{I^3 V}{e\rho(T)} \int \frac{E}{T} \frac{\partial f(E)}{\partial E} \arctg \frac{E}{\bar{\omega}} dE \sim \frac{I^3 V}{e\rho(T)} \frac{T}{\max\{T, \bar{\omega}\}}. \quad (6.37)$$

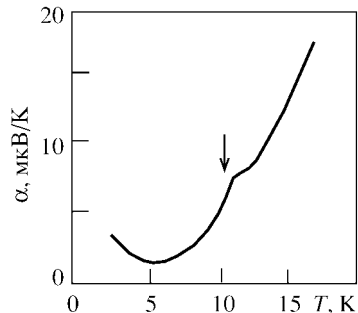


Рис. 6.3. Аномалия термоэлектродвижущей силы в CeIn_3 в точке Нееля [578]

Следовательно, величина $\bar{\omega}$ играет роль характерного флуктуирующего магнитного поля, которое введено в [552], чтобы описать термоэлектродвижущую силу разбавленных кондовских систем.

Вблизи точки магнитного упорядочения T_M величина $\bar{\omega}$ содержит неаналитические вклады, пропорциональные $(T - T_M)^{1-\alpha}$ (α — критический индекс для теплоемкости). Поэтому аномалии Фишера—Лангера в кинетических свойствах вблизи точек магнитных фазовых переходов [575] должны усиливаться в кондо-магнетиках. Это подтверждается экспериментальными данными для Ce_3Al [576], UCu_5 [577], $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{In}_3$ [578], где наблюдались заметные изломы термоэдс в точке Нееля (рис. 6.3).

6.4. Основное состояние решеток Кондо

Вычисления, приведенные в предыдущем разделе, соответствуют температурной области $T \gg T_K$. Как и в случае одной кондовской примеси, ниже T_K режим теории возмущений переходит в режим сильной связи с подавленными магнитными моментами и возникает новое фермижидкостное состояние со значительно увеличенной эффективной электронной массой.

Помимо температуры Кондо, вводят иногда второй энергетический масштаб — температуру когерентности T_{coh} , которая соответствует переходу к когерентному кондовскому рассеянию различными узлами решетки. Она обычно мала по сравнению с T_K . Именно картина образования когерентного состояния позволяет объяснить экспериментальные данные по низкотемпературным аномалиям термоэдс в системах с тяжелыми фермионами [545, 579, 580]. С уменьшением T ниже обсуждавшегося высокотемпературного экстремума $\alpha(T)$ часто изменяет знак, снова имеет экстремум и линейно исчезает при $T \rightarrow 0$ (рис. 6.4). Такое поведение можно объяснить появлением псевдощели с изменением знака величины $dN(E)/dE$ на уровне Ферми, которая определяет знак $\alpha(T)$ (см. разд. 5.4). Кроме того, формирование когерентного состояния приводит к положительному магнитосопротивлению и резкому отрицательному пику в коэффициенте Холла.

Чтобы описать образование синглетного кондо-состояния в области сильной связи, используем простой гамильтониан $\text{SU}(N)$ -решетки Андерсона:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{km}} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{km}}^\dagger c_{\mathbf{km}} + \Delta \sum_{i\mathbf{m}} X_i(\mathbf{m}\mathbf{m}) + V \sum_{\mathbf{km}} [c_{\mathbf{km}}^\dagger X_{\mathbf{k}}(0\mathbf{m}) + X_{-\mathbf{k}}(\mathbf{m}0)c_{\mathbf{km}}] \quad (6.38)$$

($m = 1, \dots, N$). Эта модель удобна при описании межконфигурационных переходов f^0-f^1 (церий, $J = 5/2$) или $f^{14}-f^{13}$ (иттербий, $J = 7/2$) и часто применяется в рамках разложения по $1/N$. Более реалистичная модель s - f -гибридизации с включением двух (вообще говоря, магнитных) конфигураций исследована в приложении N. Модель (6.38) может быть

сведена каноническим преобразованием, исключаящим гибридизацию, к модели Коблина—Шриффера:

$$\mathcal{H}_{\text{CS}} = \sum_{\mathbf{k}m} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}m}^{\dagger} c_{\mathbf{k}m} - I \sum_{i\mathbf{m}m'} X_i(mm') c_{\mathbf{k}m'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}m}, \quad I = \frac{V^2}{\Delta}. \quad (6.39)$$

Однако проще исследовать состояние кондо-решетки в режиме сильной связи непосредственно в модели (6.38). Чтобы избежать трудностей вследствие сложных соотношений коммутации для X -операторов, можно использовать представление [551, 581]:

$$X_i(m0) = f_{im}^{\dagger} b_i^{\dagger}, \quad X_i(m'm) = f_{im'}^{\dagger} f_{im}, \quad X_i(00) = b_i^{\dagger} b_i, \quad (6.40)$$

где f^{\dagger} — фермиевские операторы, b^{\dagger} — вспомогательные бозе-операторы. Такое представление удовлетворяет необходимым коммутационным соотношениям (A.35). В то же время, согласно (A.28), нужно требовать выполнения вспомогательного условия

$$\sum_m X_i(mm) + X_i(00) = \sum_m f_{im}^{\dagger} f_{im} + b_i^{\dagger} b_i = 1. \quad (6.41)$$

Тогда параметр $\langle b_i \rangle$ перенормирует матричные элементы гибридизации.

Описание кроссовера между когерентным и некогерентным режимом проводилось в рамках модифицированной $SU(N)$ -модели Андерсона [582]. Температурная зависимость эффективного параметра гибридизации была получена в форме

$$V_{\text{eff}}^2 \sim \langle b_i^{\dagger} b_i \rangle \sim \varphi(T),$$

$$\varphi(T) = (N + e^{-T_{\text{coh}}/T} + 1)^{-1} = \begin{cases} 1, & T \ll T_{\text{coh}}, \\ O(1/N), & T_{\text{coh}} \ll T \ll T_{\text{K}} \end{cases} \quad (6.42)$$

с температурой когерентности $T_{\text{coh}} = T_{\text{K}} / \ln N$.

Ниже мы опишем простой подход к проблеме основного состояния решеток Кондо, который непосредственно использует представление X -операторов [367]. (Альтернативная трактовка состояния решетки Кондо, которая исходит непосредственно из s — f -обменной модели с $S = 1/2$ и использует псевдофермионное представление для операторов спина, дана в приложении О и разд. 6.6.) Рассмотрим запаздывающую функцию Грина для состояний локализованного уровня

$$G_{\mathbf{k}m}^f(E) = \langle\langle X_{\mathbf{k}}(0m) | X_{-\mathbf{k}}(m0) \rangle\rangle_E. \quad (6.43)$$

Запишем уравнение Дайсона в форме

$$G_{\mathbf{k}m}^f(E) = R \left[E - \Delta - \Sigma_{\mathbf{k}}^f(E) \right]^{-1}, \quad (6.44)$$

где

$$R = N_0 + N_m = 1 - \frac{N-1}{N} n_f. \quad (6.45)$$

Уравнение движения для $G_{km}^f(E)$ имеет вид

$$(E - \Delta)G_{km}^f(E) = R \left(1 + V \langle\langle c_{km} | X_{-k}(m0) \rangle\rangle_E + V \sum_{m' \neq m} \langle\langle X_q(m'm) c_{k-qm'} | c_{km}^\dagger \rangle\rangle_E \right). \quad (6.46)$$

Здесь выполнено расщепление члена, который соответствует процессам без изменения m и описывает образование гибрида щели, так что соответствующий спектр находится из уравнения

$$(E - t_k)(E - \Delta) = V^2 R. \quad (6.47)$$

Далее для простоты пренебрежем влиянием щели, что можно обосновать тем, что последняя лежит значительно ниже уровня Ферми (кроме того, такие вклады формально малы по обратному вырождению f -уровня $1/N$). Члены с $m \neq m'$ дают вклад в кондовские расходимости. Выполняя расщепления в уравнениях для функции Грина в правой части (6.46), получаем

$$\Sigma_k^f(E) = (N - 1)V^2 \sum_q \frac{n_q}{E - t_q} \approx (N - 1)\rho V^2 \ln \frac{W}{|E|}. \quad (6.48)$$

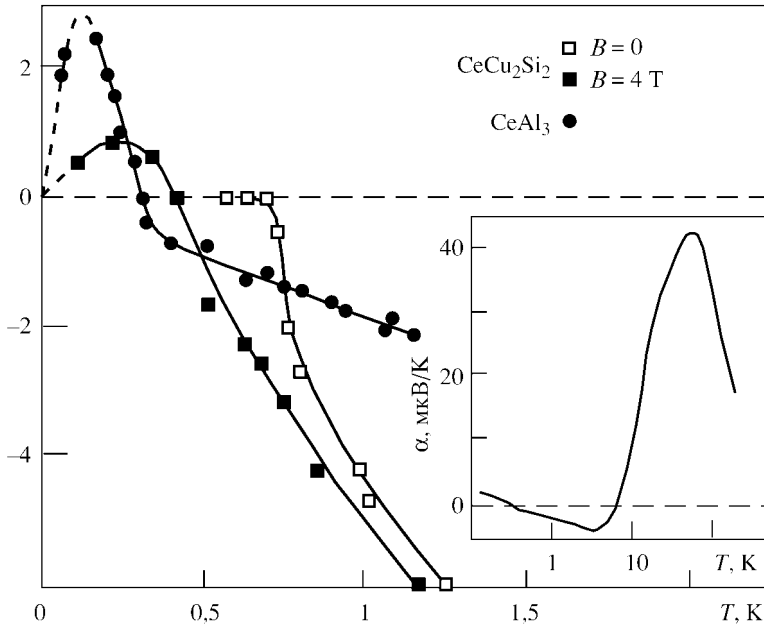


Рис. 6.4. Температурная зависимость термоэлектродвижущей силы CeCu_2Si_2 и CeAl_3 ; вставка показывает зависимость CeAl_3 между 0,15 и 350 К в логарифмическом масштабе [579]

Здесь мы снова применили приближение (6.5). Тогда функция Грина (6.44) имеет полюс, экспоненциально близкий к уровню Ферми:

$$E = \Delta^* = T_K \approx W \exp\left(-\frac{|\Delta|}{N\rho V^2}\right). \quad (6.49)$$

Вблизи этого полюса можно провести разложение

$$G_{km}^f(E) \approx \frac{Z}{E - \Delta^*}, \quad (6.50)$$

где вычет функции Грина определяет обратную эффективную массу:

$$Z = R \left(1 - \frac{\partial \Sigma_{\mathbf{k}}^f(E)}{\partial E}\right)_{E=\Delta^*}^{-1} \approx \frac{R}{N} \frac{T_K}{\rho V^2} \ll 1. \quad (6.51)$$

Таким образом, полюс (6.49) определяет характерный низкоэнергетический масштаб кроссовера — температуру Кондо. Заметим, что здесь мы пренебрегаем в духе $1/N$ -разложения единицей по сравнению с N , чтобы получить результат, правильный в случае $N = 2$, который соответствует s - f -модели с $S = 1/2$. В приложении N подобные вычисления проделаны в рамках моделей с реальными атомными конфигурациями (N.9), (N.5), чтобы получить результаты (N.23), (N.24). Эти формулы имеют простой физический смысл: в показателе степени имеем отношение кратностей вырождения мультиплетов Γ_n и Γ_{n-1} .

Результаты для температуры Кондо в рассмотренном приближении справедливы и для случая одной магнитной примеси. Полученное значение T_K определяет положение резонанса Абрикосова—Сула. Экспоненциальная зависимость от внешних параметров (в частности от положения f -уровня Δ) затрудняет экспериментальное установление надежных корреляций T_K с МЭ квантовыми числами. Впрочем, выражение (N.23) позволяет объяснить очень низкие значения T_K , которые наблюдаются для примесей Tm (они не получаются в рамках $1/N$ -разложения [565]). Действительно, в этом случае конфигурации Γ_n и Γ_{n-1} магнитны: $J = 7/2$ для Tm^{2+} и $J = 6$ для Tm^{3+} , так что отношение $(J - J')/(2J' + 1)$ в показателе степени (N.23) мало.

В периодической решетке f -моментов (аномальные соединения редких земель и актинидов) функция Грина электронов проводимости имеет вид

$$\langle\langle c_{km}|c_{km}^\dagger \rangle\rangle_E = \left[E - t_{\mathbf{k}} - V^2 G_{km}^f(E)\right]^{-1}. \quad (6.52)$$

Как следует из сравнения (6.52) с (6.47), (6.50), эффективный параметр гибридизации около E_F оценивается как $V^* \sim VZ^{1/2} \sim (T_K/\rho)^{1/2}$. Следовательно, вместо резонанса Абрикосова—Сула около уровня Ферми появляется кондовская щель (или псевдощель), имеющая ширину порядка T_K . Щели соответствуют пики плотности состояний, причем последние, вообще говоря, сдвинуты из щели. Данная картина энергетического спектра

для металлических соединений с тяжелыми фермионами подтверждена прямыми инфракрасными данными и туннельной спектроскопией [583].

6.5. Системы с промежуточной валентностью

Ряд редкоземельных элементов (Ce, Sm, Eu, Tm, Yb и, возможно, Pr) не обладают устойчивой валентностью, но меняют ее в различных соединениях. В некоторых соединениях данные элементы могут находиться в так называемом смешанном валентном состоянии, где на атом приходится нецелое число *f*-электронов. Такая ситуация возникает, если конфигурации $4f^n(5d6s)^m$ и $4f^{n-1}(5d6s)^{m+1}$ почти вырождены, так что сильны межконфигурационные флуктуации. В металлических системах это соответствует *f*-уровню, расположенному около уровня Ферми, причем *f*-состояния гибридизованы с состояниями зоны проводимости.

Состояние промежуточной валентности (ПВ) характеризуется наличием одной линии в мессбауэровских экспериментах (масштаб времени измерений — около 10^{-11} с), которая имеет промежуточное положение. Вместе с тем в рентгеновских экспериментах (время — около 10^{-16} с) наблюдаются две линии, которые соответствуют конфигурациям f^n и f^{n-1} . Специфической особенностью перехода в состояние ПВ является также изменение решеточного параметра к значению, промежуточному между соответствующими значениями целочисленных валентных состояний. Такие превращения (например под давлением), как правило, резкие (переходы первого рода). Помимо этого, ПВ-соединения обладают при низких температурах значительно увеличенной электронной теплоемкостью и магнитной восприимчивостью. При высоких температурах величина $\chi(T)$ подчиняется закону Кюри—Вейсса с эффективным моментом, промежуточным между значениями для соответствующих атомных конфигураций.

Примеры соединений ПВ дают металлические соединения YbAl₂, YbZn, YbCu₂Si₂, YbAgCu₄, CeN, CeBe₁₃, CeSn₃, EuCu₂Si₂ (см. обзоры [512, 520, 584]), узкощелевые полупроводники TmSe, SmB₆, «золотая фаза» SmS (под давлением более, чем 6 кбар), YbB₁₂.

Металлический церий в α -фазе ранее рассматривался как ПВ-система [584], что, по-видимому, подтверждалось изменением объема при γ — α -переходе под давлением. Однако теперь считается, что такой переход на самом деле есть переход Мотта—Хаббарда в *f*-полосе (делокализация *4f*-электронов из-за перекрытия *f*-состояний на различных узлах) без значительного изменения валентности [585]. Это подтверждено спектральными данными [586] и зонными расчетами [587]. Кроме того, разница энергий f^0 - и f^1 -конфигураций в металлическом церии слишком велика для образования малой теплоты образования металлических сплавов церия. Согласно работе [588], «четыревалентное» состояние церия (без локализованных *f*-электронов) должно быть приписано скорее f^{2-} , чем f^0 -конфигурации. Как следует из атомных вычислений (см. [81]),

коллапс f -электронов в церии имеет место при малых изменениях атомного потенциала, что согласуется с сильным уменьшением ширины f -зоны.

Для d -металлов и их соединений едва ли можно использовать термин «промежуточная валентность», так как гибридизация, а следовательно ширина d -пику, как правило, большие и флуктуации валентности слишком быстрые. Таким образом, мы будем наблюдать в любом эксперименте (включая рентген) ионные состояния с нецелым числом d -электронов.

$5f$ -ионы в соединениях актинидов показывают большой разброс валентных состояний — от $1+$ до $7+$ [371], причем гибридизация также довольно сильная. Лишь соединения с ионной связью имеют относительно стабильные конфигурации валентности. Следовательно, ситуация с актинидами ближе к $3d$ -элементам, чем к редкоземельным. Делокализация $5f$ -электронов и аналогия между промежуточной валентностью в актинидах и церии обсуждается в [81, 589].

«Однородную» промежуточную валентность нужно отличать от неоднородного случая, когда узлы решетки, соответствующие различным валентностям, неэквивалентны и межконфигурационные флуктуации очень медленны. Такая ситуация имеет место, например, в соединении Sm_3S_4 , которое характеризуется зарядовым упорядочением (подобному магнетиту Fe_3O_4). Неоднородное состояние со смешанной валентностью дает две различающихся линии не только в рентгеновском, но также и в мессбауэровском спектрах. Этот случай противоположен случаю быстрых флуктуаций валентности в d -металлах. В ряде систем, например, EuM_2Si_2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Cu}$), EuPd_2P_2 [584] переход от неоднородного состояния к однородному наблюдается с увеличением температуры.

Рассмотрим простые теоретические модели для описания состояния ПВ. Гамильтониан бесспиновой модели Фаликова—Кимбалла имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} [t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \Delta f_{\mathbf{k}}^\dagger f_{\mathbf{k}} + V(c_{\mathbf{k}}^\dagger f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}})] + G \sum_i f_i^\dagger f_i c_i^\dagger c_i, \quad (6.53)$$

где G — внутриузельный кулоновский интеграл; для простоты пренебрегаем зависимостью гибридизации от \mathbf{k} . Этот гамильтониан позволяет легко учесть сильное f — f -отталкивание на узле (в бесспиновой модели дважды занятые состояния запрещаются принципом Паули) и удобен при описании валентных фазовых переходов, причем взаимодействие G важно для многоэлектронных экситонных эффектов. Модель Фаликова—Кимбалла может быть обобщена включением кулоновского взаимодействия на различных узлах, которое позволяет описывать зарядовое упорядочение.

В отличие от модели (6.53), периодическая модель Андерсона учитывает спиновые степени свободы и позволяет описывать магнитные свойства, но включает явно хаббардовское отталкивание. В пренебрежении орбитальным вырождением гамильтониан Андерсона записывается

как

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} [t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \Delta f_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{\mathbf{k}\sigma} + V(c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{\mathbf{k}\sigma} + f_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma})] + U \sum_i f_{i\uparrow}^{\dagger} f_{i\uparrow} f_{i\downarrow}^{\dagger} f_{i\downarrow}. \quad (6.54)$$

Случай промежуточной валентности соответствует ситуации, когда ширина f -пика, обусловленная гибридизацией, $\Gamma = \pi V^2 \rho$, мала по сравнению с расстоянием $|\Delta| = |\varepsilon_{\text{F}} - E_{\text{F}}|$. Напротив, состояние решетки Кондо (с тяжелыми фермионами) может рассматриваться как предел состояния ПВ с почти целой валентностью (ее изменение не превышает нескольких процентов). В некотором смысле, ПВ-системы могут рассматриваться как решетки Кондо с большими значениями T_{K} [545], причем, в отличие от состояния кондо-решетки, в состоянии ПВ играют важную роль не только спиновые, но и зарядовые флуктуации. Соответствующее ренормгрупповое рассмотрение модели Андерсона—Фаликова проведено в работе [732].

Спектр возбуждений в ПВ-системах может быть получен диагонализацией гамильтониана (6.53) в простейшем приближении Хартри—Фока, которое соответствует картине «экситонного конденсата» (формирование электронно-дырочных пар) [590]. Это достигается преобразованием, подобным преобразованию Боголюбова в теории сверхпроводимости:

$$c_{\mathbf{k}}^{\dagger} = \cos \frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} + \sin \frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2} \beta_{-\mathbf{k}}, \quad f_{\mathbf{k}}^{\dagger} = \cos \frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2} \beta_{-\mathbf{k}} - \sin \frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}. \quad (6.55)$$

Подстановкой (6.55) в (6.53) получим

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle = & \sum_{\mathbf{k}} [t_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}^{\alpha} + \Delta(1 - n_{\mathbf{k}}^{\beta})] + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} (t_{\mathbf{k}} - \Delta)(1 - \cos \theta_{\mathbf{k}}) + \\ & + V \sum'_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} + \frac{1}{4} G \left[1 - \left(\sum'_{\mathbf{k}} \cos \theta_{\mathbf{k}} \right)^2 \right] - \frac{1}{4} G \left(\sum'_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} \right)^2, \quad (6.56) \end{aligned}$$

где четвертый и пятый члены соответствуют хартриевскому и фоковскому расщеплениям, $n_{\mathbf{k}}^{\alpha, \beta} = f(E_{\mathbf{k}}^{\alpha, \beta} \mp \zeta)$ — фермиевские функции распределения для «электронных» и «дырочных» возбуждений,

$$\sum'_{\mathbf{k}} \dots \equiv \sum_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}}^{\alpha} - n_{\mathbf{k}}^{\beta}) \dots$$

Одночастичные энергии даются формулой

$$E_{\mathbf{k}}^{\alpha, \beta} = \frac{\delta \langle \mathcal{H} \rangle}{\delta n_{\mathbf{k}}^{\alpha, \beta}} = \frac{1}{2} [E_{\mathbf{k}}^{\alpha, \beta} \pm (t_{\mathbf{k}} + \Delta)], \quad (6.57)$$

где

$$E_{\mathbf{k}} = [X^2 + (t_{\mathbf{k}} + Y)^2]^{1/2}, \quad X = 2V - G \sum'_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}}, \quad Y = \Delta + G \sum'_{\mathbf{k}} \cos \theta_{\mathbf{k}}.$$

Гибридизационная картина электронного спектра (рис. 6.5) подтверждена оптическими спектрами и другими данными для ПВ-полупроводников SmB_6 , SmS и YbB_{12} [591] и исследованием кинетических свойств для TmSe [592].

В случае полупроводника химический потенциал находится из условия

$$\sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}}^{\alpha} - n_{\mathbf{k}}^{\beta}) = 0. \quad (6.58)$$

Перенормированный гибридизационный параметр X определяет «прямую» энергетическую щель:

$$|X| = \min_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_{\mathbf{k}}^{\beta}), \quad (6.59)$$

которая наблюдается в оптических переходах. В отличие от случая обычных полупроводников, экстремумы валентной зоны и зоны проводимости не совпадают. Ширина гибридизационной щели оценивается через X и ширину полосы W как $\delta \sim X^2/W$. Величина Y есть положение f -уровня в приближении Хартри–Фока. Варьируя (6.56) по $\theta_{\mathbf{k}}$, получаем

$$\sin \theta_{\mathbf{k}} = -\frac{X}{E_{\mathbf{k}}}, \quad \cos \theta_{\mathbf{k}} = \frac{t_{\mathbf{k}} - Y}{E_{\mathbf{k}}},$$

и уравнения для X и Y принимают вид

$$X = 2V \left(1 - G \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{E_{\mathbf{k}}} \right)^{-1}, \quad (6.60)$$

$$Y = \Delta + G \left(1 - \sum_{\mathbf{k}}' \frac{t_{\mathbf{k}} - Y}{E_{\mathbf{k}}} \right). \quad (6.61)$$

Они имеют, вообще говоря, несколько ПВ-решений с различными значениями энергетической щели. Рассмотрим случай $T = 0$. Для узкощелевого ПВ-состояния с $|X| \ll W$ величина Y приблизительно равна энергии Ферми, и уравнение (6.60) преобразуется к форме

$$X = 2V \left(1 - 2\lambda \ln \frac{aW}{|X|} \right)^{-1}, \quad \lambda = G\rho, \quad a \sim 1. \quad (6.62)$$

Решение

$$X_1 = 2V \left(1 - 2\lambda \ln \frac{aW}{|V|} \right)^{-1} \quad (6.63)$$

описывает состояние с гибридизационной щелью, которая перенормирована корреляционными эффектами. Отметим, что логарифмические расходимости в узкощелевом состоянии обрезаны на ширине энергетической

щели, так что, в отличие от металлических решеток Кондо, режим сильной связи не достигается. При $\lambda \geq 1$ выражение (6.63) дает единственное узкощелевое решение. В этом случае есть также два широкощелевых решения, которые приблизительно (в пренебрежении V) определяются из уравнения

$$G \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{E_{\mathbf{k}}} = 1, \quad (6.64)$$

описывающего состояния с «экситонной» щелью, обусловленной кулоновским взаимодействием.

В случае $\lambda \ll 1$ уравнение (6.62) имеет дополнительные узкощелевые экситонные решения при условии, что

$$|V| < V_c = aW\lambda \exp\left(-\frac{1}{2\lambda} - 1\right). \quad (6.65)$$

Для $V \ll V_c$ они оцениваются как

$$|X_{2,3}| = aW \exp\left(-\frac{1}{2\lambda}\right) \pm \frac{|V|}{\lambda}. \quad (6.66)$$

Соответствующая полная энергия лежит ниже, чем для состояния с гибридационной щелью (6.63). Таким образом, для данной валентности имеются метастабильные изоляторные состояния. Можно предполагать, что в реальных ПВ-полупроводниках $V \sim V_c$, так что ширина щели

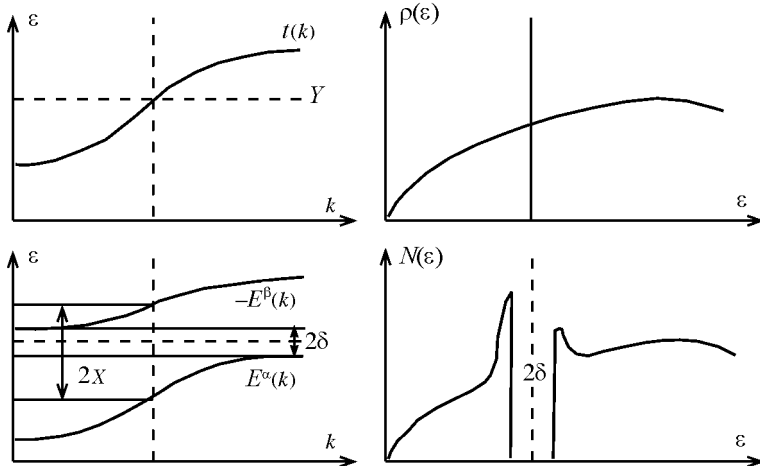


Рис. 6.5. Энергетический спектр и плотность состояний в эффективной гибридационной модели для систем с промежуточной валентностью

определяется совместным действием гибридизации и многоэлектронных (экситонных) эффектов. Фазовые переходы между состояниями с различными щелями наблюдались в системе $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [593].

Нужно отметить, что величина гибридизационной щели может в принципе быть найдена из расчета зонной структуры. Такие вычисления с учетом релятивистских эффектов выполнены для SmS [594].

Выражение для плотности состояний для спектра (6.57) в терминах затравочной плотности состояний $\rho(t)$ s -зоны имеет вид

$$N^{\alpha,\beta}(E) = \left(1 + \frac{X^2}{4(E \mp Y)^2}\right) \rho\left(\frac{X^2}{4(Y \mp E)} \pm E\right). \quad (6.67)$$

Около потолка затравочной полосы и нижней гибридизационной «дырочной» зоны

$$\rho(T) = A(t_{\max} - t)^{1/2}, \quad (6.68)$$

$$N^\beta = \tilde{A}(E_{\max} - E)^{1/2}, \quad \tilde{A} = A\left(\frac{2t_{\max}}{X}\right)^2 \approx A\frac{W}{\delta}. \quad (6.69)$$

Принимая во внимание перенормировку химического потенциала (отсчитанного от потолка зоны), получаем для усиления электронной теплоемкости в сильнолегированном полупроводнике

$$\frac{\tilde{\gamma}}{\gamma} = \frac{N(\tilde{\xi})}{\rho(\tilde{\xi})} = \frac{\tilde{A}}{A} \left(\frac{\tilde{\xi}}{\xi}\right)^{1/2} = \left(\frac{\tilde{A}}{A}\right)^{2/3} = \left(\frac{W}{\delta}\right)^{2/3}. \quad (6.70)$$

Таким образом, состояния вблизи щели обладают большой эффективной массой. Это объясняет большое значение линейной теплоемкости ($\gamma = 145$ мДж/(моль \cdot К²)) [595] в «золотой фазе» SmS , где носители тока (тяжелые дырки) находятся около нижнего края щели.

Чтобы рассмотреть поведение при конечных температурах, ограничимся простейшим случаем, когда зона проводимости симметрична и f -уровень лежит точно в центре зоны проводимости, так что среднее число f -электронов равно $1/2$, а химический потенциал не зависит от температуры. Тогда уравнение (6.61) принимает вид

$$X = \frac{2V}{1 - GL}, \quad L = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1 - 2n_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}. \quad (6.71)$$

В узкощелевом состоянии

$$L = \int_{-W}^W \frac{\rho(E)}{(E^2 + X^2)^{1/2}} \text{th} \frac{(E^2 + X^2)^{1/2} + E}{4T} dE \approx \rho \int_{-W/2T}^{W/2T} \frac{\text{th} x}{x} dx. \quad (6.72)$$

При высоких температурах энергетическая щель логарифмически уменьшается с температурой:

$$X(T) \approx \frac{2V}{\lambda \ln(T/T^*)}, \quad T \gg \delta(T=0), T^*, \quad (6.73)$$

где

$$T^* = \frac{\pi}{4} \frac{W}{1,14} \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right), \quad (6.74)$$

порядка прямой экситонной щели. Такое поведение качественно объясняет данные относительно ПВ-полупроводника SmB_6 , где заметная температурная зависимость щели наблюдалась в ЭПР-экспериментах [596]. При низких температурах поправки экспоненциально малы, как и в случае сверхпроводящей щели.

Чтобы вычислить электронную теплоемкость в узкощелевом изоляторном состоянии, запишем выражение для энтропии квазичастиц α и β

$$S = - \sum_{\mathbf{k}, j=\alpha, \beta} \left[n_{\mathbf{k}}^j \ln n_{\mathbf{k}}^j + (1 - n_{\mathbf{k}}^j) \ln (1 - n_{\mathbf{k}}^j) \right].$$

Тогда получим

$$C(T) = T \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{1}{T} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{\partial n_{\mathbf{k}}^j}{\partial E_{\mathbf{k}}^j} \left(1 - \frac{T}{2} \frac{\partial}{\partial T}\right) (E_{\mathbf{k}}^j)^2. \quad (6.75)$$

При низких температурах $T \ll \delta(0)$ теплоемкость экспоненциально мала:

$$C(T) \approx \frac{2\rho}{T} X^2(0) \exp\left(\frac{\delta}{T}\right). \quad (6.76)$$

При высоких температурах $\delta \ll T < |X|$ имеем

$$C(T) = \frac{\rho}{T} X^2(T) \left[1 - \frac{2}{\ln(T^*/T)}\right] + \frac{\pi^2}{3} \rho T. \quad (6.77)$$

Первый член в (6.77) доминирует над обычным линейным членом, и поэтому $C(T)$ должна иметь максимум при $T \sim \delta$. Такое поведение $C(T)$ напоминает аномалию Шоттки для локализованных состояний, но из-за гибридизации зависимость $1/T^2$ заменяется на $1/T$.

Магнитные свойства состояния ПВ могут быть исследованы после включения спиновых переменных в модель (6.54) [597]. Соответствующий энергетический спектр в магнитном поле дается формулой

$$E_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha, \beta}(H) = E_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha, \beta}(0) - \frac{\sigma}{2} H \left[\mu_s + \mu_f \pm (\mu_s - \mu_f) \frac{t_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{F}}}{E_{\mathbf{k}}} \right], \quad (6.78)$$

где μ_s и μ_f — магнитные моменты s - и f -электронов. Зависимость от поля энергетической щели оказывается простой:

$$\delta(H) = \frac{1}{2} \left[\min_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}\uparrow}^{\alpha}(H) + \min_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}\uparrow}^{\beta}(H) \right] \approx \delta(0) - \mu_f H. \quad (6.79)$$

Видно, что при $\delta = \mu_f H$ щель исчезает и происходит переход в металлическое состояние. Такой переход наблюдался в YbB_{12} при $H \sim 200$ кЭ [598].

Магнитная восприимчивость записывается как

$$\chi(T) = \lim_{H \rightarrow 0} \sum_{\sigma} \frac{\sigma(\mu_f \langle f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} \rangle + \mu_s \langle c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} \rangle)}{H}. \quad (6.80)$$

При высоких температурах $T \gg \delta$ величина χ определяется вкладом переходов между гибридными подзонами:

$$\Delta\chi(T) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \left(-\frac{\partial n_{\mathbf{k}}^{\alpha}}{\partial E_{\mathbf{k}}} \right) \left[\mu_f \left(1 - \frac{t_{\mathbf{k}} - E_F}{E_{\mathbf{k}}} \right) + \mu_s \left(1 + \frac{t_{\mathbf{k}} - E_F}{E_{\mathbf{k}}} \right) \right]^2 + \left(-\frac{\partial n_{\mathbf{k}}^{\alpha}}{\partial E_{\mathbf{k}}} \right) \left[\mu_f \left(1 + \frac{t_{\mathbf{k}} - E_F}{E_{\mathbf{k}}} \right) + \mu_s \left(1 - \frac{t_{\mathbf{k}} - E_F}{E_{\mathbf{k}}} \right) \right]^2 \right\} \approx \frac{\mu_f^2}{T} \rho W. \quad (6.81)$$

Таким образом, вследствие сильной энергетической зависимости плотности состояний (узкие пики) получаем поведение типа Кюри с нецелым магнитным моментом. Этот механизм температурной зависимости обсуждался также для переходных d -металлов [599]. При $T \ll \delta$ вклад (6.81) экспоненциально мал и $\chi(T)$ определяется вкладом внутризонных переходов, который дается формулой

$$\chi(0) = 2(\mu_s - \mu_f)^2 \rho. \quad (6.82)$$

Заметим, что при $\mu_s = \mu_f$ выражение (6.82) обращается в нуль, так как основное состояние — синглет. Видно, что $\chi(T)$ должна иметь максимум при $T \sim \delta$. Характерный энергетический масштаб δ играет, следовательно, роль температуры Кондо. Такой максимум слабо проявляется в SmB_6 и SmS [512] и отчетливо наблюдается в YbB_{12} [600]. Восприимчивость при низких температурах, по-видимому, маскируется ван-флековским вкладом от ионов Sm^{2+} или парамагнитными примесями.

6.6. Магнитное упорядочение в решетках Кондо и соединениях с тяжелыми фермионами

Много лет считалось, что конкуренция межузельного обменного РККИ-взаимодействия и эффекта Кондо должна привести к формированию или обычного магнитного упорядочения с большими атомными магнитными моментами (как в чистых редкоземельных металлах), или немагнитного состояния Кондо с подавленными магнитными моментами. Однако затем экспериментальные исследования убедительно продемонстрировали, что магнитное упорядочение и выраженные спиновые флуктуации весьма широко распространены среди систем с тяжелыми фермионами и других аномальных $4f$ - и $5f$ -соединений, которые обычно рассматриваются как концентрированные кондо-системы. Данные относительно магнитных свойств таких систем представлены в табл. 6.1.

Класс «кондовских» магнетиков характеризуют следующие особенности [601]:

1. Логарифмическая температурная зависимость удельного сопротивления при $T > T_K$, присущая кондо-системам (рис. 6.6).
2. Малое значение магнитной энтропии в точке упорядочения по сравнению со значением $R \ln(2S + 1)$, которое соответствует обычным магнетикам с локализованными моментами (рис. 6.7). Это явление связано с подавлением магнитной теплоемкости вследствие эффекта Кондо (см. разд. 6.1).
3. Упорядоченный магнитный момент M_s мал по сравнению с высокотемпературным моментом μ_{eff} , найденным из константы Кюри. Последний имеет, как правило, нормальное значение, близкое к соответствующему значению для редкоземельного иона (например $\mu_{\text{eff}} \approx 2,5\mu_B$ для иона Ce^{3+}). Такое поведение напоминает слабые коллективизированные магнетики (см. разд. 4.4).
4. Парамагнитная точка Кюри θ , как правило, отрицательна (даже для ферромагнетиков) и заметно превышает по абсолютной величине температуру магнитного упорядочения, что обязано большому

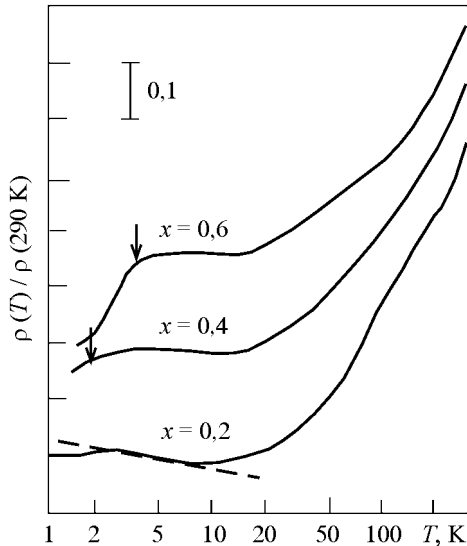


Рис. 6.6. Температурная зависимость сопротивления для соединений $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ge}_2$ (ферромагнитных при $0,4 < x < 1$); использована логарифмическая шкала. Стрелки указывают значение T_C [601]

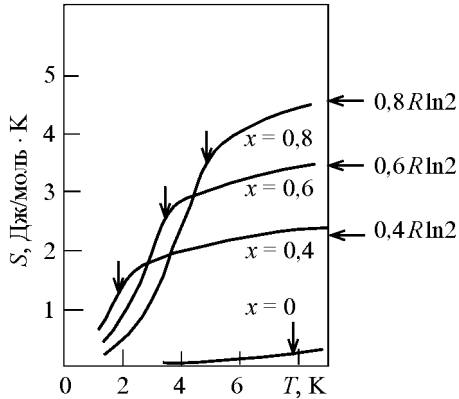


Рис. 6.7. Температурная зависимость магнитной энтропии для системы $Ce_xLa_{1-x}Ge_2$. Стрелки указывают значение T_C [601]

одноузловому кондовскому вкладу в парамагнитную восприимчивость ($\chi(T=0) \sim 1/T_K$). Наиболее яркий пример здесь — кондовский ферромагнетик $CeRh_3B_2$ с $T_C = 115$ К, $\theta = -370$ К [284] и небольшим $\gamma = 16$ мДж/(моль \cdot К²). (Большое значение T_C в этом соединении, превышающее T_C даже для $GdRh_3B_2$, где она равна 105 К, нетипично и, вероятно, связано с сильной d - f -гибридизацией.)

Существуют многочисленные примеры систем, где кондовские аномалии в термодинамических и кинетических свойствах сосуществуют с магнитным упорядочением, а момент насыщения M_s имеет величину порядка магнетона Бора. Это ферромагнетики $CePdSb$, $CeSi_x$, Sm_3Sb_4 , Ce_4V_3 , $NpAl_2$, антиферромагнетики $CeAl_2$, TmS , CeB_6 , $UAgCu_4$; некоторые экспериментальные данные и библиография представлены в табл. 6.1.

Что касается самих систем с тяжелыми фермионами, здесь положение более сложное. Существуют недвусмысленные свидетельства антиферромагнетизма в UCd_{11} и U_2Zn_{17} с тем же порядком величины M_s [507]. Для соединений UPt_3 и URu_2Si_2 , $M_s \approx 2 \div 3 \cdot 10^{-2} \mu_B$ [524–526]. Антиферромагнитное упорядочение с очень малым M_s также наблюдалось для $CeAl_3$ [509, 510], UBe_{13} [527], $CeCu_2Si_2$ [513, 514]. Признаки возможного магнитного перехода при 2 мК обнаружены для $CeCu_6$ [515]. Впрочем, данные для $CeAl_3$ и UBe_{13} не были подтверждены в [511, 528] соответственно.

Вообще, характерная особенность тяжелофермионных магнетиков — высокая чувствительность M_s к внешним параметрам, таким, как давление и легирование малым количеством примесей. Например, UBe_{13} становится антиферромагнитным с заметным M_s под давлением $P > 23$ кбар;

напротив, CeAl_3 становится парамагнитным под давлением выше $P = 3$ кбар [510]. Момент в UPt_3 увеличивается до значений порядка одного μ_B при замене 5% Pt на Pd или 5% U на Th [602]. Ряд систем с тяжелыми фермионами претерпевают метамагнитные переходы в слабых магнитных полях с резким увеличением магнитного момента [603]. Такое «маргинальное» положение в магнитном состоянии систем с тяжелыми фермионами обсуждается в [604] с использованием экспериментальных данных по их критическому поведению.

Проблема магнитного упорядочения в решетках Кондо исследована во многих теоретических работах [605–612]. Относительные роли эффекта Кондо и межузельного РККИ-взаимодействия задаются величинами двух энергетических масштабов: температуры Кондо $T_K = W \exp(1/2I\rho)$, которая определяет кроссовер между режимом свободных моментов и областью сильной связи, и $T_{\text{РККИ}} \sim I^2\rho$. Последняя величина имеет порядок температуры магнитного упорядочения T_M в отсутствие эффекта Кондо. Отношение T_K/T_M может изменяться в зависимости от внешних параметров и состава сплава. Например, рис. 6.8 показывает концентрационную зависимость намагниченности насыщения M_0 , T_K и T_C в сплаве $\text{CeNi}_{1-x}\text{Pd}_x$.

В немагнитном случае $T_{\text{РККИ}} \sim \bar{\omega}$, где $\bar{\omega}$ — характерная частота спиновых флуктуаций. Для большинства рассматриваемых соединений $T_K > T_{\text{РККИ}}$. Однако существуют также аномальные магнетики, содержащие церий и уран, с $T_K \ll T_N$, например CeAl_2Ga_2 [521], UAgCu_4 ($T_N = 18$ К, $T_K = 3$ К [530]). Этот случай близок к обычным редкоземельным

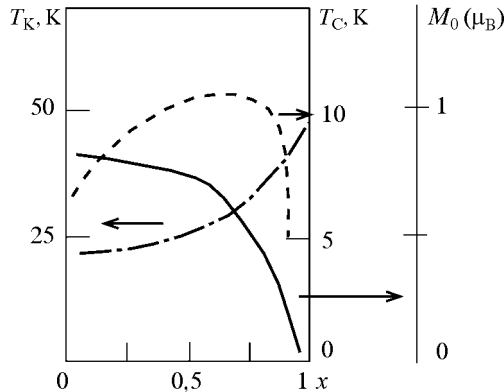


Рис. 6.8. Концентрационная зависимость момента насыщения M_0 (сплошная линия), T_C (штриховая линия) и T_K (схематически, штрихпунктирная линия) в системе $\text{CeNi}_x\text{Pd}_{1-x}$ [601]

магнетикам, где эффект Кондо почти полностью подавлен магнитным упорядочением.

Для описания формирования состояния кондовского магнетика рассмотрим поправки теории возмущений к магнитным характеристикам с учетом спиновой динамики. Вычисление магнитной восприимчивости [367] приводит к результату (см. (6.7))

$$\chi = \frac{S(S+1)}{3T}(1 - 4I^2L), \quad (6.83)$$

где

$$L = \frac{1}{S(S+1)} \sum_{pq} \int K_{p-q}(\omega) \frac{n_p(1-n_q)}{(t_q - t_p - \omega)^2} d\omega \quad (6.84)$$

и спиновая спектральная плотность определена (6.26).

Из простой оценки интеграла в (6.84) следует

$$\chi = \frac{S(S+1)}{3T} \left(1 - 2I^2\rho^2 \ln \frac{W^2}{T^2 + \bar{\omega}^2} \right), \quad (6.85)$$

где величина в скобках описывает подавление эффективного момента. Кондовские поправки к магнитному моменту в ферро- и антиферромагнитном состояниях получаются с использованием стандартного спин-волнового результата

$$\delta\bar{S} = - \sum_{\mathbf{q}} \langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \rangle \quad (6.86)$$

подстановкой поправки к числам заполнения магнонов при нулевой температуре,

$$\delta\langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \rangle = 2I^2S \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}\downarrow}(1 - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow})}{(t_{\mathbf{k}\downarrow} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} - \omega_{\mathbf{q}})^2}, \quad (6.87)$$

$$\delta \left\{ \begin{array}{l} \langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \rangle \\ \langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} \rangle \end{array} \right\} = 2I^2S \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{n_{\mathbf{k}}(1 - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})}{(t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}})^2} \pm \frac{n_{\mathbf{k}}(1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}-\mathbf{q}})}{(t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \right) \quad (6.88)$$

соответственно (см. приложение G). Интегрирование в обоих случаях дает

$$\frac{\delta\bar{S}}{S} = -2I^2\rho^2 \ln \frac{W}{\bar{\omega}}. \quad (6.89)$$

Эти поправки к моменту в основном состоянии возникают в любых проводящих магнетиках, включая чистые $4f$ -металлы. Однако в последнем случае они должны быть малы (порядка 10^{-2}). Вместе с тем, было бы интересно обнаружить их в редкоземельных соединениях с большими значениями ρ .

В целях получения самосогласованной картины для магнетика с заметными кондовскими перенормировками мы должны вычислить поправки к

характерным частотам спиновых флуктуаций $\bar{\omega}$. В парамагнитной фазе можно использовать оценку из поправки второго порядка к динамической восприимчивости

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \frac{(\dot{S}_{-\mathbf{q}}^z, \dot{S}_{\mathbf{q}}^z)}{(S_{-\mathbf{q}}^z, S_{\mathbf{q}}^z)}, \quad (6.90)$$

где

$$(A, B) \equiv \int_0^{1/T} \langle \exp(\lambda H) A \exp(-\lambda H) B \rangle d\lambda. \quad (6.91)$$

Расчет приводит к [608]:

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \frac{4}{3} S(S+1) \sum_{\mathbf{p}} (J_{\mathbf{q}-\mathbf{p}} - J_{\mathbf{p}})^2 [1 - 4I^2 L(1 - \alpha_{\mathbf{q}})]. \quad (6.92)$$

Здесь L определена в (6.84),

$$\alpha_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{R}} J_{\mathbf{R}}^2 \left(\frac{\sin k_{\mathbf{F}} R}{k_{\mathbf{F}} R} \right)^2 [1 - \cos \mathbf{qR}] \left/ \sum_{\mathbf{R}} J_{\mathbf{R}}^2 [1 - \cos \mathbf{qR}]. \quad (6.93) \right.$$

Поскольку $0 < \alpha_{\mathbf{q}} < 1$, эффект Кондо приводит к уменьшению зависимости $\bar{\omega}(T)$ при понижении температуры. В приближении ближайших соседей (с периодом решетки d) для $J(\mathbf{R})$ значение α не зависит от \mathbf{q} :

$$\alpha_{\mathbf{q}} = \alpha = \left(\frac{\sin k_{\mathbf{F}} d}{k_{\mathbf{F}} d} \right)^2. \quad (6.94)$$

Поправки к частоте спиновой волны в ферромагнитной и антиферромагнитной фазе вследствие магнон-магнонного взаимодействия находятся с использованием результатов приложения Е (Е.5), (Е.13), (6.87), (6.88). Тогда

$$\frac{\delta\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}} = -4I^2 \rho^2 a \ln \frac{W}{\bar{\omega}}, \quad (6.95)$$

где множитель a зависит от типа магнитного упорядочения.

Приведенные результаты теории возмущений дают возможность качественного описания состояния кондо-решетки как магнетика с малым магнитным моментом. Предположим, что мы понижаем температуру, стартуя с парамагнитного состояния. При этом магнитный момент «компенсируется», но, в отличие от однопримесной ситуации, степень компенсации определяется $(T^2 + \bar{\omega}^2)^{1/2}$ вместо T . В то же время сама $\bar{\omega}$ уменьшается согласно (6.92). Этот процесс не может быть описан аналитически в рамках теории возмущений. Впрочем, если иметь в виду образование универсального энергетического масштаба порядка $T_{\text{К}}$, то нужно выбрать $\bar{\omega} \sim T_{\text{К}}$ при $T < T_{\text{К}}$. Последний факт подтверждается большим числом экспериментальных данных относительно квазиупругого нейтронного рассеяния

в кондо-системах, которые показывают, что при низких температурах типичная ширина центрального пика $\Gamma \sim \bar{\omega}$ имеет тот же самый порядок величины, что и фермиевская температура вырождения, определенная из термодинамических и кинетических свойств, т. е. T_K . Следовательно, процесс компенсации магнитного момента завершается где-то на границе области сильной связи и приводит к состоянию с конечным (хотя, возможно, и малым) моментом насыщения M_s .

Количественное рассмотрение проблемы магнетизма кондо-решетки может быть выполнено в рамках подхода ренормализационной группы в простейшей форме андерсоновского «скейлинга для бедных» (poor man scaling) [554]. Выражения, полученные выше из теории возмущений, позволяют записать ренормгрупповые уравнения для эффективного s - f -параметра и $\bar{\omega}$ [612], что достигается рассмотрением интегралов по \mathbf{k} с фермиевскими функциями в кондовских поправках к электронной собственной энергии (G.34), (G.73) и частоте спиновых флуктуаций. Чтобы построить процедуру скейлинга, нужно выделить вклады от энергетического слоя $C < E < C + \delta C$ около уровня Ферми $E_F = 0$. Например, в случае ферромагнетика для эффективного расщепления в электронном спектре

$$2I_{\text{eff}}S = 2IS - \left[\Sigma_{\mathbf{k}\uparrow}^{\text{FM}}(E_F) - \Sigma_{\mathbf{k}\downarrow}^{\text{FM}}(E_F) \right]_{k=k_F} \quad (6.96)$$

находим, используя (G.34),

$$\delta I_{\text{eff}} = I^2 \sum_{C < t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} < C + \delta C} \left(\frac{1}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}} + \frac{1}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}} \right) = \frac{\rho I^2}{\bar{\omega}} \delta C \ln \left| \frac{C - \bar{\omega}}{C + \bar{\omega}} \right|, \quad (6.97)$$

где

$$\bar{\omega} = 4Dk_F^2,$$

D — спин-волновая жесткость. Вводя безразмерные константы связи

$$g = -2I\rho, \quad g_{\text{eff}}(C) = -2I_{\text{eff}}(C)\rho, \quad (6.98)$$

получаем систему уравнений ренормгруппы. В приближении ближайших соседей для межузельного обменного взаимодействия Гейзенберга они имеют простую форму:

$$\frac{\partial g_{\text{eff}}(C)}{\partial C} = -\Phi, \quad \frac{\partial \ln \bar{\omega}_{\text{eff}}(C)}{\partial C} = \frac{a}{2}\Phi, \quad \frac{\partial \ln \bar{S}_{\text{eff}}(C)}{\partial C} = \frac{1}{2}\Phi, \quad (6.99)$$

где

$$\Phi = \Phi(C, \bar{\omega}_{\text{eff}}(C)) = \frac{g_{\text{eff}}^2(C)}{C} \phi \left(\frac{\bar{\omega}_{\text{eff}}(C)}{C} \right). \quad (6.100)$$

Скейлинговая функция для пара-, ферро- и антиферромагнитных фаз выглядит так:

$$\phi(x) = \begin{cases} x^{-1} \arctg x, & \text{ПМ,} \\ (2x)^{-1} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|, & \text{ФМ,} \\ -x^{-2} \ln |1-x^2|, & \text{АФМ.} \end{cases} \quad (6.101)$$

Во всех случаях $\phi(0) = 1$, что гарантирует правильный предел одной кондо-примеси (см. разд. 6.1).

Результаты исследования уравнений (6.99)–(6.101) [612] следующие. В зависимости от соотношения между однопримесной температурой Кондо и затравочной частотой спиновых флуктуаций возможны три режима при $I < 0$:

1. Режим сильной связи, где g_{eff} расходится при некотором C , грубо определенным условием

$$\bar{\omega} < T_K = W \exp\left(-\frac{1}{g}\right). \quad (6.102)$$

Тогда $I_{\text{eff}}(C \rightarrow 0) = \infty$, так что все электроны проводимости связаны в синглетные состояния и спиновая динамика подавлена.

2. Режим «кондовского» магнетика с заметной, но неполной компенсацией магнитных моментов, который реализуется в интервале $T_K < \bar{\omega} < AT_K$ (A — числовой множитель порядка единицы), соответствующем малому интервалу $\delta g \sim g^2$. В этом интервале перенормированные значения магнитного момента и частоты спиновых флуктуаций $S_{\text{eff}}(0)$ и $\bar{\omega}_{\text{eff}}(0)$ увеличиваются от нуля до почти затравочных значений.
3. Режим «обычных» магнетиков с малыми логарифмическими поправками к моменту основного состояния (см. (6.89)), возникающий при $\bar{\omega} > AT_K$. Обратим внимание, что та же ситуация имеет место для «ферромагнитного» s – f -обменного взаимодействия $I > 0$.

Высокая чувствительность магнитного состояния к внешним факторам, которая обсуждалась выше, объясняется тем, что в случае 2 магнитный момент сильно меняется при малых вариациях затравочного параметра взаимодействия. Конечно, количественное описание должно отличаться для реального дальнедействующего поведения РККИ-взаимодействия. Перенормировка последнего не может быть описана единственной постоянной α .

Механизм формирования магнитного состояния с малым M_s внешне радикально отличается от обычного механизма для слабых коллективизированных ферромагнетиков, которые, как предполагается, находятся в непосредственной близости к неустойчивости Стонера. Вспомним, однако, что и энергетический спектр новых фермиевских квазичастиц, и эффективное взаимодействие между ними претерпевают сильные перенормировки. Поэтому практически очевидна неприменимость критерия Стонера с затравочными параметрами для кондовских магнетиков.

Так как существует непрерывный переход между сильно коррелированными кондо-решетками и «обычными» системами коллективизированных электронов (в частности, паулиевские парамагнетики могут рассматриваться как системы с высоким T_K — порядка энергии Ферми), возникает вопрос относительно роли, которую многоэлектронные эффек-

ты играют в «классических» слабых зонных магнетиках, подобных $ZrZn_2$. Может оказаться, что близость основного состояния к точке стонеровской неустойчивости, т. е. малость M_s , в последних системах имеет место не из-за случайных затравочных значений $N(E_F)$, а из-за их перенормировок. В этом контексте было бы интересно описать слабые коллективизированные магнетики не с зонной точки зрения, а с точки зрения локальных магнитных моментов, которые почти скомпенсированы. Поскольку сейчас принято трактовать UPt_3 , $CeSi_x$ и $CeRh_3B_2$ как слабые коллективизированные магнетики (см., напр., [613]), то второй подход кажется уже не менее естественным, чем первый. С формальной точки зрения, вычисления в модели Хаббарда (см. приложение G), которая описывает систему коллективизированных электронов, подобны вычислениям в s - f -обменной модели, если постулировать существование локальных моментов.

Простое аналитическое описание кроссовера между высокотемпературной областью $T > T_K$, где применима теория возмущений, и режимом сильной связи, вряд ли возможно. Поэтому важно обсудить приближения, работающие при $T < T_K$. Специальное приближение среднего поля для основного состояния магнитной кондо-решетки рассматривается в приложении O. Этот подход использует псевдофермионное представление для операторов спина и сводит s - f -обменную модель к эффективной гибридационной модели.

Соответствующий энергетический спектр содержит узкие пики плотности состояний вследствие псевдофермионного вклада (рис. 6.9). Нужно отметить, что f -псевдофермионы в рассматриваемой ситуации становятся коллективизированными. Делокализация f -электронов в системах с тяжелыми фермионами, которая подтверждена наблюдением больших электронных масс в экспериментах по эффекту де Гааза—ван Альфена, нетривиальна в s - f -обменной модели (в отличие от модели Андерсона с f -состояниями вблизи уровня Ферми, где имеется затравочная s - f -гибридация). Эта делокализация аналогична появлению фермиевской ветви возбуждения в теории резонирующих валентных связей (РВС) для высокотемпературных сверхпроводников (см. разд. 6.8).

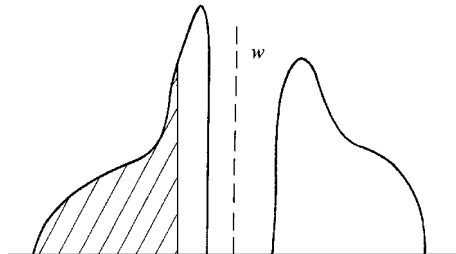


Рис. 6.9. Картина плотности состояний в приближении среднего поля для s - f -обменной модели (немагнитная фаза) [608]

Как обсуждалось в разд. 6.4, гибридационный вид электронного спектра с присутствием пиков плотности состояний подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями кондо-решеток, включая системы с тяжелыми фермионами. Что касается ферромагнитных кондо-систем, интересны результаты для температурных зависимостей намагниченности в Sm_4Sb_3 и Sm_4As_3 [542], которые оказываются немонотонными. Такое поведение (индуцированный температурой ферромагнетизм) можно объяснить резкой энергетической зависимостью плотности состояний в гибридационной модели [614].

Благодаря зависимости эффективной гибридазации от проекции спина существуют, вообще говоря, несколько ферромагнитных решений. Для постоянной заправочной плотности состояний оказывается устойчивым только насыщенное ферромагнитное состояние (рис. 0.2; напомним, что та же ситуация имеет место в модели Вольфарта, т. е. модели Стонера с прямоугольной плотностью состояний). Можно предположить, что в более общих моделях (например, для большой кратности вырождения электронных зон) роль этой зависимости не так важна, так что ею можно пренебречь. Тогда критерий ферромагнетизма $J \sim T_K$ сводится, грубо говоря, к критерию Стонера с заменой внутриатомного параметра взаимодействия параметром межузельного обмена J , причем эффективная плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F) \sim 1/T_K$ является большой из-за гибридационных пиков плотности состояний. Таким образом, магнетизм кондо-решеток имеет особенности, свойственные как магнетикам с локализованными спинами (существенная роль межузельного обменного взаимодействия), так и коллективизированным магнетикам (нецелое значение магнитного момента и связь со структурой плотности состояний).

Влияние спин-флуктуационных поправок к приближению среднего поля исследовано в [608]. Вычисляя вклад в намагниченность насыщения от флуктуаций гейзенберговского взаимодействия по аналогии с (6.88), получаем

$$\delta\bar{S} \sim -\frac{J}{T_K} \ln \frac{T_K}{J}. \quad (6.103)$$

(T_K играет роль характерного энергетического масштаба в электронном спектре). Итак, при $J \sim T_K$ имеем $\delta\bar{S} \sim S$ и возможно образование состояния с малым моментом.

Чтобы рассмотреть антиферромагнитное упорядочение кондо-решеток, нужно перейти к локальной системе координат (см. (E.8)). Тогда в приближении среднего поля гамильтониан *f*-подсистемы в псевдофермионном представлении принимает вид

$$\mathcal{H}_f = -J_Q \bar{S} \sum_{\mathbf{k}} (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\uparrow}^\dagger f_{\mathbf{k}\downarrow} + f_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\uparrow}). \quad (6.104)$$

В отличие от случая ферромагнетика можно пренебречь зависимостью от гибридазации, так как поправки вследствие поляризации спина имеют

структуру $(J_Q \bar{S})^2 / (t_{k+Q} - t_k)$ и пропорциональны $(J_Q \bar{S})^2 / W$. Таким образом, критерий антиферромагнетизма принимает обычную форму:

$$J_Q \chi_Q > 1, \quad (6.105)$$

где χ_Q — неусиленная ($\mathcal{H}_f \rightarrow 0$) восприимчивость f -подсистемы в эффективной гибридационной модели (О.2). Использование преобразования Боголюбова (О.8) дает

$$\chi_Q = \sum_{\mathbf{k}} \left[v_{\mathbf{k}}^2 v_{\mathbf{k+q}}^2 \frac{n_{\mathbf{k}}^{\alpha} - n_{\mathbf{k+q}}^{\alpha}}{E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_{\mathbf{k+q}}^{\alpha}} + u_{\mathbf{k}}^2 u_{\mathbf{k+q}}^2 \frac{n_{\mathbf{k}}^{\beta} - n_{\mathbf{k+q}}^{\beta}}{E_{\mathbf{k}}^{\beta} - E_{\mathbf{k+q}}^{\beta}} - 2u_{\mathbf{k}}^2 v_{\mathbf{k+q}}^2 \frac{n_{\mathbf{k}}^{\beta} - n_{\mathbf{k+q}}^{\alpha}}{E_{\mathbf{k}}^{\beta} - E_{\mathbf{k+q}}^{\alpha}} \right]. \quad (6.106)$$

Благодаря гибридационным пикам вклад от межзонных переходов (последний член в скобках (6.106)) оказывается большим: $\chi_Q \sim 1/T_K$. Следовательно, антиферромагнетизм появляется при

$$J_Q > \nu T_K, \quad (6.107)$$

где постоянная ν порядка единицы определяется зонной структурой.

Электронный спектр антиферромагнитных кондо-решеток искажен как гибридационной (кондовской), так и антиферромагнитной щелью. Рассмотрим некоторые экспериментальные примеры. Для ПВ-полупроводника TmSe щель около E_F , по-видимому, имеет гибридационную природу, так как она сохраняется в парамагнитном состоянии [592]. Как обсуждается в разд. 6.4, изоляторное состояние Кондо с очень малой (порядка 3 К) щелью возникает в соединении CeNiSn, которое является немагнитным (однако в этом веществе найдены статические корреляции спина с чрезвычайно малым локальным моментом порядка $10^{-3} \mu_B$ при $T < 0,13$ К [615]). Система YbNiSn имеет малый скошенный ферромагнитный момент (см. табл. 6.1); отсутствие щели, вероятно, связано со слабостью d - f -гибридации в соединениях иттербия.

Соединение UNiSn оказывается антиферромагнитным [496, 497], в противоречии с расчетами зонной структуры [315], которые дают состояние полуметаллического ферромагнетика. Переход от металлического антиферромагнитного состояния к полупроводниковому парамагнитному происходит с увеличением температуры при 47 К (в отличие от обычной картины индуцированного температурой перехода металл—изолятор [25]), причем щель в полупроводниковом состоянии довольно мала (порядка 10 К). Наиболее просто это можно объяснить как появление намагнитченности подрешетки, которое приводит к сдвигу уровня Ферми за пределы энергетической щели. Щель может иметь или кондовскую природу (как в CeNiSn), или обычное зонное происхождение. Последнее имеет место в системах TiNiSn, ZrNiSn, где щель в решетке C_{1b} имеет вакансионную природу [566]. (Такая ситуация напоминает сплавы Гейслера

RMnSb, см. разд. 4.5; недавно выдвинута гипотеза образования полуметаллического ферромагнитного состояния в TiCoSn с $T_C = 143$ К [616]. Однако щель в этих соединениях велика (порядка 10^3 К). Поэтому кондовское происхождение щели в UNiSn кажется более вероятным. Тогда возможное объяснение перехода металл—изолятор следующее: антиферромагнитное обменное взаимодействие подавляет кондовский параметр порядка $V \sim \langle c^\dagger f \rangle$ (см. приложение O) и, следовательно, щель [508].

6.7. Носители тока в двумерном антиферромагнетике

В последнее время интерес к многоэлектронным моделям с сильными корреляциями значительно возрос в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости в медь-кислородной керамике $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [617] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [618]. Носители тока в этих системах движутся в слабо связанных CuO_2 -слоях и образуют довольно узкие энергетические зоны. Характерная особенность обсуждаемых соединений — присутствие заметных спиновых флуктуаций и, для некоторых составов, антиферромагнитное упорядочение. Важная роль корреляций подтверждается тем, что La_2CuO_4 — типичный изолятор Мотта—Хаббарда. Это соединение также дает лучший пример квазидвумерного гейзенберговского антиферромагнетика с малой магнитной анизотропией.

В данном разделе мы не обсуждаем непосредственно проблему высокотемпературной сверхпроводимости, но демонстрируем применение МЭ подхода к описанию состояний носителей тока в сильно коррелированных двумерных системах. Электронные состояния в CuO_2 -плоскостях медь-кислородных перовскитов могут быть описаны так называемой моделью Эмери:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\epsilon p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} + \Delta d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} + V_{\mathbf{k}} (p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} + d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma})] + U \sum_i d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow}, \quad (6.108)$$

где ϵ и Δ — положения *p*- и *d*-уровней для Cu- и O-ионов соответственно. \mathbf{k} -зависимость матричных элементов *p*—*d*-гибридизации для квадратной решетки имеет вид

$$V_{\mathbf{k}} = 2V_{pd} (\sin^2 k_x + \sin^2 k_y)^{1/2}. \quad (6.109)$$

При $|V_{pd}| \ll \epsilon - \Delta$ гамильтониан (6.108) приводится каноническим преобразованием [619] к модели Хаббарда с сильным кулоновским отталкиванием и эффективными интегралами перескока Cu—Cu

$$t_{\text{eff}} = \frac{V_{pd}^2}{\epsilon - \Delta}. \quad (6.110)$$

В настоящее время разработано большое число моделей для высокотемпературных сверхпроводников, которые учитывают формирование нескольких гибридизованных узких и широких зон с орбитальным вырождением.

Здесь мы ограничиваемся простым рассмотрением носителей тока в рамках s – d -обменной модели [620].

Важное свойство двумерных гейзенберговских магнетиков — отсутствие дальнего порядка при конечных температурах, так как он разрушен длинноволновыми флуктуациями. В то же время сильный ближний порядок с большой корреляционной длиной ξ сохраняется до температур порядка параметра межузельного обмена J . В отличие от строго двумерных гейзенберговских магнетиков, из-за слабой связи между слоями J' и (или) магнитной анизотропии типа «легкая ось» квазидвумерные соединения обладают конечными значениями температуры упорядочения, которые грубо оцениваются как

$$T_M = 4\pi|J|S^2 \left(\ln \frac{|J|}{\max\{|J'|, |J^z - J^\perp|\}} \right)^{-1}. \quad (6.111)$$

Таким образом, температура упорядочения мала, что напоминает слабые коллективизированные магнетики, и можно применять теорию возмущений. Оказывается, что формула (6.111) еще недостаточна для количественного описания экспериментальных данных. Эту задачу позволяют решить формулы, полученные в [728] (см. конец Приложения P).

Экспериментальные данные относительно слоистых перовскитов (включая La–Cu–O системы) демонстрируют заметный ближний порядок выше точки Нееля [621]. Подобная ситуация имеет место во фрустрированных трехмерных антиферромагнетиках, где дальний магнитный порядок также частично подавлен (см. разд. 6.8).

Последние успехи в теории двумерных гейзенберговских антиферромагнетиков обеспечили простое и успешное описание их термодинамических свойств. В отличие от обычного приближения среднего поля, самосогласованные спин-волновые теории (ССВТ), базирующиеся на нелинейных представлениях швингеровских бозонов [622, 623] или идеальных магнонов Дайсона–Малеева [624], дают плавный переход от упорядоченного состояния при $T = 0$ к состоянию с сильным ближним порядком при конечных температурах; корреляционная длина ξ является экспоненциально большой при низких температурах. Параметр ближнего порядка формально описывается как аномальное среднее бозе-операторов, а дальний порядок — как бозе-конденсация. С физической точки зрения ясно, что электронный спектр в двумерных системах при низких температурах не меняет своей формы по сравнению с упорядоченным состоянием и должен определяться ближним порядком (ситуация, напоминающая о спонтанном спиновом расщеплении выше точки Кюри в сильных коллективизированных ферромагнетиках).

Чтобы получить количественное описание, вычислим электронную функцию Грина. Сначала исследуем случай широкой зоны с использованием разложения по s – d -обменному параметру I . Подставляя результат для спектральной спиновой плотности $K_q(\omega)$ в ССВТ (см. (P.18), (P.22))

в выражение для электронной собственной энергии (6.25), находим

$$\Sigma_{\mathbf{k}}(E) = \frac{I^2 \bar{S}_{\text{eff}}^2}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} + I^2 \bar{S}_{\text{eff}} \sum_{q:|\mathbf{q}-\mathbf{Q}|>\xi^{-1}} \left(\frac{1 - \Phi_{\mathbf{q}}}{1 + \Phi_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + N_{\text{B}}(\omega_{\mathbf{q}})}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}} + \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + N_{\text{B}}(\omega_{\mathbf{q}})}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}} \right), \quad (6.112)$$

где

$$\Phi_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2}(\cos q_x + \cos q_y).$$

Полученное выражение имеет тот же вид, что и собственная энергия обычного трехмерного антиферромагнетика при $T \ll T_{\text{N}}$ (G.69). Первый член в (6.112) описывает образование антиферромагнитной щели («эффективная» намагниченность подрешетки $\bar{S}_{\text{eff}}(T)$ определяется сингулярным вкладом в спиновую корреляционную функцию и имеет линейную T -зависимость (P.21)), а второй член соответствует взаимодействию с магнонами.

Рассмотрим особенности электронного спектра около дна зоны в случае одного носителя тока. Суммируя поправки высших порядков ряда теории возмущений (т. е. заменяя энергетические знаменатели точными функциями Грина) [520], получим самосогласованное уравнение

$$\Sigma_{\mathbf{k}}(E) = \Phi_{\mathbf{k}}(E) - \frac{I^2 \bar{S}_{\text{eff}}^2}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(E)}, \quad (6.113)$$

где

$$\Phi_{\mathbf{k}}(E) = I^2 \sum_{|\mathbf{q}-\mathbf{Q}|>\xi^{-1}} \int K_{\mathbf{q}}(\omega) G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(E + \omega) d\omega. \quad (6.114)$$

Для $T = 0$ имеем

$$\Phi_{\mathbf{k}}(E) = I^2 \bar{S}_{\text{eff}} \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{1 - \Phi_{\mathbf{q}}}{1 + \Phi_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(E - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (6.115)$$

Чтобы решить уравнение (6.113), воспользуемся приближением «доминирующего полюса» [625]

$$G_{\mathbf{k}}(E) = \frac{Z_{\mathbf{k}}}{E - \tilde{E}_{\mathbf{k}}} + G_{\text{inc}}(\mathbf{k}, E), \quad (6.116)$$

где G_{inc} — некогерентный вклад в функцию Грина,

$$Z_{\mathbf{k}} = \left(1 - \frac{\partial}{\partial E} \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(E) \right)_{E=\tilde{E}_{\mathbf{k}}}^{-1} \quad (6.117)$$

есть вычет в полюсе около дна зоны, соответствующий спектру новых квазичастиц:

$$\tilde{E}_{\mathbf{k}} \simeq t_{\min} + Z_{\mathbf{k}}(t_{\mathbf{k}} - t_{\min}) \simeq t_{\min} + Z|t|k^2. \quad (6.118)$$

Подставляя (6.116) в (6.115) и выполняя интегрирования по q , получаем оценку в двумерном случае

$$Z^{-1} - 1 \sim \frac{I^2}{|Jt|}. \quad (6.119)$$

Следовательно, с увеличением $|J|$ спектральный вес переходит в некогерентный вклад и незатухающие квазичастицы становятся тяжелыми, так что при $I^2 \gg |Jt|$ имеем «тяжелофермионную» ситуацию с $m^*/m = Z^{-1} \gg 1$. В трехмерном случае расходимость слабее, а поправки к эффективной массе содержат логарифмический множитель:

$$Z^{-1} - 1 \sim \frac{I^2 S}{t^2} \ln \left| \frac{t}{JS} \right|. \quad (6.120)$$

Члены с бозевскими функциями в (6.112) дают поправку к (6.119), которая пропорциональна $T/\xi J$, т. е. экспоненциально мала. Поэтому картина электронного спектра сохраняется при конечной $T \ll J$.

Следует отметить, что подобные результаты получаются в случае взаимодействия с акустическими фононами, если заменить

$$I^2 \bar{S}_{\text{eff}} \left(\frac{1 - \phi_{\mathbf{q}}}{1 + \phi_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} \rightarrow \Lambda^2 q,$$

где Λ — константа электрон-фононного взаимодействия. Тогда оценка для перенормировки вычета имеет вид

$$Z^{-1} - 1 \sim \frac{\Lambda^2}{\bar{\omega}|t|} \sim 1. \quad (6.121)$$

Поучительно провести сравнение со случаем обычного парамагнетика без сильных антиферромагнитных корреляций, в котором матричный элемент спин-электронного взаимодействия постоянен при $q \rightarrow 0$ вместо пропорциональности $q^{1/2}$. В такой ситуации можно использовать приближение спиновой диффузии (6.32). Тогда квазичастицы обладают сильным затуханием:

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = -I^2 \sum_{\mathbf{q}} \text{Im} \int K_{\mathbf{q}}(\omega) \frac{Z_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\tilde{E}_{\mathbf{k}} - \tilde{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega} d\omega, \quad (6.122)$$

при малом k

$$\Gamma_{\mathbf{k}} \sim \frac{I^2 JS^3}{Zt^2} \begin{cases} |\ln k|, & D = 2, \\ 1, & D = 3. \end{cases} \quad (6.123)$$

Используя приближение «доминирующего полюса» (6.116) с заменой $\tilde{E}_{\mathbf{k}} \rightarrow \tilde{E}_{\mathbf{k}} - i\Gamma_{\mathbf{k}}$, получаем

$$Z^{-1} - 1 \sim \begin{cases} |t/JS|^{1/2}, & D = 2, \\ |I^2S/tJ|^{1/2}, & D = 3. \end{cases} \quad (6.124)$$

Хотя вычет затухающих квазичастиц может все еще быть малым, трудно выделить их на фоне некогерентного вклада.

Далее исследуем s - d -модель с сильными корреляциями $|I| \rightarrow \infty$, которая включает как частный случай модель Хаббарда с $U \rightarrow \infty$ (см. приложение I). Рассмотрим функцию Грина

$$G_{\mathbf{k}\alpha\alpha}(E) = \langle\langle g_{\mathbf{k}\alpha\alpha} | g_{\mathbf{k}\alpha\alpha}^\dagger \rangle\rangle_E, \quad \alpha = \text{sign } I,$$

где операторы g определены в (I.4). Результат вычисления с учетом спиновых флуктуаций имеет вид [620]:

$$G_{\mathbf{k}\alpha}(E) = \left[E \left(\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(E) - \frac{\bar{S}_{\text{eff}}^2 t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} / (2S+1)^2}{E - \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(E) t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \right)^{-1} - t_{\mathbf{k}} \right]^{-1}, \quad (6.125)$$

где

$$\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(E) = P_{\alpha+} \sum_{|\mathbf{q}-\mathbf{Q}| > \xi^{-1}} \frac{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{(2S+1)^2} \int K_{\mathbf{q}}(\omega) \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha}^{-1}(E) G_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha}(E+\omega) d\omega, \quad (6.126)$$

$$P_+ = \frac{S+1}{2S+1}, \quad P_- = \frac{S}{2S+1}.$$

В пренебрежении спиновыми флуктуациями $\Psi_{\alpha} = P_{\alpha}$ и электронный спектр содержит две подполосы квазичастиц, так же как в трехмерном антиферромагнетике (см. (I.15)):

$$E_{\mathbf{k}\alpha}^{1,2} = \frac{P_{\alpha}}{2} (t_{\mathbf{k}} + t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \pm \left(\frac{P_{\alpha}^2}{4} (t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})^2 + \frac{\bar{S}_{\text{eff}}^2}{(2S+1)^2} t_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \right)^{1/2}. \quad (6.127)$$

В приближении ближайших соседей ($t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = -t_{\mathbf{k}}$)

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = \pm \frac{t_{\mathbf{k}}}{2S+1} \begin{cases} \left[S^2 - \bar{S}_{\text{eff}}^2(T) \right]^{1/2}, & \alpha = -, \\ \left[(S+1)^2 - \bar{S}_{\text{eff}}^2(T) \right]^{1/2}, & \alpha = +. \end{cases} \quad (6.128)$$

Второй член в (6.126) (поправки от спиновых флуктуаций) ведет к качественным изменениям в спектре около дна зоны. Чтобы решить систему (6.125), (6.126) при $T = 0$, снова используем приближение «доминирующего полюса»

$$G_{\mathbf{k}\alpha}(E) = \Psi_{\mathbf{k}\alpha} \left[\frac{Z_{\mathbf{k}}}{E - \tilde{E}_{\mathbf{k}}} + G_{\text{inc}}(\mathbf{k}, E) \right]. \quad (6.129)$$

Оценка для вычета аналогична (6.119), причем I^2 заменяется на $(t/2S)^2$, что типично для предела сильной связи. Тогда

$$Z^{-1} - 1 \sim \begin{cases} |t/JS|^{1/2}, & D = 2, \\ S^{-1} \ln |t/JS|^{1/2}, & D = 3. \end{cases} \quad (6.130)$$

Таким образом, около дна затравочной зоны в двумерной ситуации формируется узкая квазичастичная зона с шириной порядка $|J|$. Данный результат впервые получен аналитически [625] и подтвержден численными расчетами в t - J -модели [626].

Видно, что сильное спин-электронное взаимодействие в двумерных системах может приводить к большой электронной массе около дна зоны даже в случае одного носителя тока. Одновременное рассмотрение этого эффекта и многоэлектронных кондовских расходимостей — интересная физическая проблема. Здесь можно вспомнить систему $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$, где увеличение x приводит к подавлению сверхпроводимости и тяжелофермионного поведения [627], и высокотемпературный сверхпроводник $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, имеющий логарифмический член в температурной зависимости сопротивления [628]. В работе [629] в последней системе найдено тяжелофермионное поведение с очень большим γ при $T < 0,3$ К.

Исследование электронного спектра в двумерном антиферромагнитном металле проведено в [433]. Показано, что в некотором интервале около уровня Ферми из-за межзонных переходов наблюдается поведение, подобное маргинальной ферми-жидкости [645] (линейная зависимость электронного затухания от $|E - E_F|$). Это приводит к аномальным температурным зависимостям термодинамических и кинетических свойств при не слишком низких температурах. Подобная картина имеет место и в трехмерном случае при условии нестинга $t_{k+Q} - E_F = E_F - t_k$. Взаимодействие с решеточными степенями свободы (сильные поляронные эффекты) должно также играть важную роль в формировании электронного спектра высокотемпературных сверхпроводников. Исследование взаимодействия электронов и ионов в двухъямном потенциале выполнено в [630] в применении к сверхпроводникам со структурой A15 с умеренной T_c . Модель псевдо-кондо-решетки, описывающая взаимодействие носителей тока с сильно ангармоническими смещениями атомов кислорода (которые могут рассматриваться как двухуровневые системы), развита в работах [405, 442].

6.8. Состояние спиновой жидкости в системах со спиновыми и зарядовыми степенями свободы

Рассмотрение основного состояния кондо-решеток (см. разд. 6.6, приложение O) по существу использует идею физической реальности вспомогательных псевдофермионов, которые возникают, когда операторы локализованного спина «разобраны». Псевдофермионное представление при-

менялось Колменом и Андреем [711] к описанию состояния спиновой жидкости в двумерной периодической s – f -модели. Подобные концепции широко использовались в теории резонирующих валентных связей (РВС) Андерсона для медь-кислородных высокотемпературных сверхпроводников [631]. Это состояние характеризуется отсутствием дальнего магнитного порядка и образованием синглетных связей между соседними спинами на квадратной решетке. Как и в квантовой химии (например для молекулы бензола), связи могут двигаться (резонировать) в кристалле, так что основное состояние является суперпозицией соответствующих волновых функций.

Андерсон выдвинул идею разделения спиновых и зарядовых степеней свободы, используя представление вспомогательных («slave») бозевских и фермиевских операторов,

$$c_{i\sigma}^\dagger = X_i(\sigma, 0) + \sigma X_i(2, -\sigma) = s_{i0}^\dagger e_i + \sigma d_i^\dagger s_{i-\sigma}, \quad (6.131)$$

где s_{i0}^\dagger — операторы рождения для нейтральных фермионов (спионов), e_i^\dagger , d_i^\dagger — операторы рождения для заряженных бесспиновых бозонов (голонов). Физический смысл таких возбуждений можно объяснить следующим образом [632]. Рассмотрим решетку с одним электроном на узле с сильным хаббардовским отталкиванием, так что каждый узел нейтрален. В основном РВС-состоянии каждый узел принимает участие в одной связи. Когда связь нарушается, появляются два неспаренных узла, которые обладают спинами, равными $1/2$. Соответствующие возбуждения (спионы) незаряжены. Вместе с тем, пустой узел (дырка) в системе несет заряд, но не спин.

Требование фермиевских соотношений коммутации для электронных операторов дает

$$e_i^\dagger e_i + d_i^\dagger d_i + \sum_{\sigma} s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} = 1. \quad (6.132)$$

Для полузаполненной зоны присутствуют только спионные возбуждения с кинетической энергией порядка $|J|$. При допировании системы дырками возникают носители заряда, которые описываются операторами голонов e_i^\dagger . В простейшей бесщелевой версии гамильтониан системы для квадратной решетки может быть представлен в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} (4t\phi_{\mathbf{k}} - \zeta) e_{\mathbf{k}}^\dagger e_{\mathbf{k}} + 4 \sum_{\mathbf{k}} (\Delta + t\delta) \phi_{\mathbf{k}} (s_{\mathbf{k}0}^\dagger s_{-\mathbf{k}-\sigma}^\dagger + s_{\mathbf{k}\sigma} s_{-\mathbf{k}-\sigma}) + \dots, \quad (6.133)$$

где Δ является параметром порядка состояния РВС, который определен аномальными средними спионными операторов, причем $\delta = \langle e_i^\dagger e \rangle$ — концентрации дырок. Таким образом, возникает состояние спиновой жидкости с подавленным дальним магнитным порядком. При этом в чисто спиновых системах без электронов проводимости вследствие существования фермиевской поверхности спионов появляются малый энергетический масштаб J и большой линейный член в удельной теплоемкости

($\gamma \sim 1/|J|$). Некоторые экспериментальные данные указывают на присутствие T -линейного члена в непроводящей фазе медь-кислородных систем.

Позже были развиты более сложные варианты теории PBC, которые используют топологическое рассмотрение и аналогии с дробным квантовым эффектом Холла (см., напр., [633]). Эти идеи привели к довольно необычным и красивым результатам. Например, показано, что спионы могут подчиняться дробной статистике, т. е. волновая функция системы приобретает комплексный коэффициент при перестановке двух квазичастиц.

Здесь мы покажем подавление дальнего магнитного порядка при $T = 0$ и появление состояния спиновой жидкости в рамках простого спин-волнового рассмотрения двумерного гейзенберговского антиферромагнетика [601, 609]. С этой целью запишем поправку к намагниченности подрешетки из-за нулевых колебаний (см. (E.14)):

$$\delta\bar{S} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left[S \frac{4J_{\mathbf{Q}} - J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} - J_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}} - 2J_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}} - 1 \right]. \quad (6.134)$$

При $q \rightarrow 0$

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 \simeq S^2 (J_{\mathbf{Q}} - J_0) [\alpha q^2 + \beta f(\phi) q^4], \quad (6.135)$$

где $\beta > 0$ и $f(\phi)$ — положительная функция полярного угла. Для $\alpha \rightarrow 0$ (ситуация фрустрации)

$$\bar{S} = S - a \ln \frac{\beta}{\alpha}, \quad a = \frac{1}{16\pi^2} (J_{\mathbf{Q}} - J_0)^{1/2} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{[\beta f(\phi)]^{1/2}}, \quad (6.136)$$

так что $\bar{S} = 0$ в области параметров

$$\alpha < \beta \exp\left(-\frac{S}{a}\right). \quad (6.137)$$

Следовательно, в отличие от кондо-решеток (см. (6.89), (6.103)), исчезновение магнитного порядка происходит скорее благодаря фрустрации f — f -обменного взаимодействия, чем из-за кондовского экранирования магнитных моментов. Можно предположить, что подобные эффекты фрустрации (например большие обменные взаимодействия между следующими за ближайшими соседями или существование равносторонних треугольников из ближайших соседей) могут приводить к полному или частичному разрушению магнитного момента в некоторых трехмерных системах. Гейзенберговские системы, обладающие развитыми спиновыми флуктуациями, имеют подавленные магнитные моменты и сильный ближний порядок выше точки Нееля [634], чем в известном смысле напоминают коллективизированные магнетики.

Существует ряд экспериментальных данных, которые указывают на реализацию состояния спиновой жидкости в трехмерных *d*- и *f*-системах [609, 635]. Рассмотрим некоторые примеры.

Соединение YMn_2 имеет фрустрированную АФМ структуру и заметный ближний порядок при температуре выше T_N [636]. В системе $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_2$ с $x = 0,03$ дальний порядок разрушен, в то время как линейный член в удельной теплоемкости достигает очень большого значения $\gamma = 140$ мДж/(моль \cdot К²) (подобная ситуация возникает и под давлением) [637]. Это значение превышает в 10 раз результат зонных расчетов и является рекордным для *d*-систем.

Мотговский изолятор NiS_{2-y} [638] имеет магнитный порядок, но и здесь можно говорить о подавлении магнетизма: подобно магнитным кондо-решеткам $T_N = 45$ К мала по сравнению с $|\theta| \approx 1500$ К. Наклон линии фазовой диаграммы указывает на высокое значение энтропии для непроводящей фазы [44], что является характерной чертой состояния спиновой жидкости. В металлическом $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ вблизи перехода ($x \approx 0,5$) значение $\gamma = 30$ мДж/(моль \cdot К²) довольно велико.

Наиболее яркой реализацией состояния спиновой жидкости, вероятно, является полупроводник с промежуточной валентностью Sm_3Se_4 [639] — система не только со спиновыми, но также и с зарядовыми степенями свободы, где ионы Sm^{2+} и Sm^{3+} распределены по кристаллографически эквивалентным узлам в Th_3P_4 -решетке. Такая ситуация может быть описана эффективным (вообще говоря, анизотропным) псевдоспиновым гамильтонианом для зарядовых степеней свободы [635]. В противоположность изоструктурным соединениям типа Eu_3S_4 , в Sm_3Se_4 нет признаков зарядового упорядочения вплоть до $T = 0$, а величина γ имеет при $T < 1$ К гигантское значение 4,5 Дж/(моль \cdot К²).

В системе $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{P}_4$ со структурой анти- Th_3P_4 , где зарядовое упорядочение происходит около 300 К, величина γ растет от 200 до 400 мДж/(моль \cdot К²), когда x изменяется от 0 до 0,3, а концентрация носителей тока n (порядка 10^{-3} на атом) остается практически неизменной [640]. Таким образом, мы имеем дело с новым классом систем с тяжелыми фермионами с чрезвычайно малой концентрацией носителей тока. Сюда относятся также соединения YbAs с $n \sim 10^{-2}$, $\gamma = 270$ мДж/(моль \cdot К²) [538] и, возможно, YbNiSb [541], YbBiPt [571, 641]. В последней системе γ достигает значения 8 Дж/(моль \cdot К²).

Хотя в большинстве случаев нет серьезных оснований сомневаться в том, что эффект Кондо является главной причиной аномального поведения *f*-систем, которое обсуждалось выше, должна быть также исследована роль *f*—*f*-взаимодействия в формировании низкоэнергетического спектра. По-видимому, в некоторых соединениях возникает промежуточное состояние между обычным магнитным состоянием и состоянием спиновой жидкости. В кондо-решетках с малым числом носителей тока фрустрация обменного взаимодействия может быть даже более важна, чем

эффект Кондо. В частности, полуметалл CeSb (классический пример системы с конкуренцией обменных взаимодействий) показывает сложную магнитную диаграмму состояния типа «чертова лестница» [642]. Согласно [643], система $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Sb}$ обладает большой электронной теплоемкостью. «Фрустрированная» картина магнетизма, напоминающая состояние спинового стекла (отсутствие заметного фазового перехода), обсуждалась для CeAl_3 [508]. Проблема роли «фрустраций» и эффекта Кондо в формировании сложных магнитных структур и уменьшении магнитных моментов представляет интерес и для редкоземельных металлов (см. разд. 4.7).

В заключение настоящей главы кратко обсудим некоторые современные концепции в теории систем с сильными корреляциями. Андерсоном была развита идея необычного спектра возбуждений в коррелированных металлических системах [644]. Он выдвинул концепцию неадекватности картины ферми-жидкости и формирования состояния латтинджеровской жидкости. Последняя характеризуется отсутствием простых полюсов для одноэлектронной функции Грина, т. е. обычных одночастичных фермиевских возбуждений. Переход в состояние латтинджеровской жидкости связан с фазовым сдвигом на уровне Ферми вследствие сильного электронного рассеяния.

Феноменологическая теория «маргинальной» ферми-жидкости высокотемпературных сверхпроводников, которая дает достаточно близкие результаты, предложена Вармой и др. [645]. Нефермижидкостное поведение (необычные степенные температурные зависимости электронной теплоемкости, сопротивления и т. д.) обнаружено сейчас для ряда f -электронных систем [646]. Для его объяснения был предложен ряд механизмов (в частности, в работе [731] была рассмотрена конкуренция эффекта Кондо и межузельных обменных взаимодействий в случае спиновой динамики с особой спектральной функцией). Помимо этого, степенная расходимость магнитной восприимчивости $\chi(T) \sim T^{-\alpha}$ наблюдается в низкоразмерных органических проводниках; аналогия с поведением керамик на основе иттрия обсуждалась в [647].

В модели Латтинджера [648], которая развита для одномерных электронных систем, затравочный спектр содержит две линейные ветви:

$$E_k^{1,2} = \pm v_F k \quad (k > 0), \quad (6.138)$$

что напоминает релятивистские модели в квантовой электродинамике (вакуум состояний с $k < 0$ исключается). Гамильтониан Латтинджера может быть «бозонизирован» с введением коллективных операторов возбуждения ($n = 1, 2; q > 0$):

$$\rho_n(q) = \sum_k c_{k+q,n}^\dagger c_{kn}, \quad \rho_n(-q) = \rho_n^\dagger(q), \quad (6.139)$$

так что

$$b_q^\dagger = \left(\frac{2\pi}{N|q|} \right)^{1/2} \begin{cases} \rho_1(q), & q > 0, \\ \rho_2(q), & q < 0, \end{cases} \quad (6.140)$$

суммирование в (6.139) идет как по положительным, так и по отрицательным k , N — число узлов в решетке. Операторы (6.140) удовлетворяют бозевским соотношениям коммутации, что связано с учетом «вакуумных» состояний в (6.139) [649]. Операторы заряда и спина можно представить в виде

$$a_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(b_{k\uparrow}^\dagger + b_{k\downarrow}^\dagger), \quad s_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(b_{k\uparrow}^\dagger - b_{k\downarrow}^\dagger). \quad (6.141)$$

В представлении (6.140) гамильтонианы кинетической энергии (6.138) и взаимодействия содержат только квадратичные члены. Тогда одноэлектронная функция Грина рассчитывается точно и, как оказывается, имеет особенности вида

$$G_k^{1,2}(E) \sim (E \mp v_F k)^{\alpha-1}, \quad (6.142)$$

где параметр $\alpha > 0$ определен межэлектронным взаимодействием. Тогда электронная функция распределения при $T = 0$ имеет вместо скачка степенное поведение на «фермиевской поверхности»:

$$\langle c_{kn}^\dagger c_{kn} \rangle - \frac{1}{2} \sim |k \mp k_F|^\alpha \text{sign}(k \mp k_F). \quad (6.143)$$

Такое поведение может быть получено строго для одномерной модели Хаббарда, допускающей точное рассмотрение (в этом случае, в противоречии с теорией Ландау, произвольно малое взаимодействие ведет к перестройке основного состояния, например к переходу металл—изолятор для полузаполненной зоны). Однако обобщение этих результатов на двумерные системы взаимодействующих электронов — очень сложная проблема. Как обсуждалось Андерсоном [644], нарушение фермижидкостной картины можно описать в терминах хаббардовского расщепления: состояние в верхней подзоне Хаббарда соответствует аномальному рассеянию «вперед». Современная трактовка фермижидкостного состояния и его неустойчивостей с использованием бозевского представления дается, например, в [650].

Заключение

В настоящей книге мы попытались рассмотреть комплекс различных физических свойств переходных металлов. Их характеристики намного более сложны и интересны, чем характеристики простых металлов. Одновременное рассмотрение всех свойств ПМ позволяет установить некоторые закономерности заполнения d - и f -оболочек и их связь с электронной структурой. Из общих соображений можно было бы ожидать подобия свойств в пределах данного периода, так как, с некоторыми исключениями, общее количество внешних sp -электронов не изменяется.

Действительно, химические и большинство физических свойств (кристаллическая структура и т. д.) редкоземельных элементов очень близки. В то же время магнитные характеристики $4f$ -металлов существенно зависят от числа f -электронов. Кроме того, как показано в разд. 4.8.2, существует некоторая периодичность в пределах $4f$ -ряда, так что последний образует миниатюрную «периодическую таблицу». Эта регулярность связана со структурой термов многоэлектронных $4f$ -оболочек.

С другой стороны, не только магнитные, но и прочие свойства d -металлов сильно зависят от числа d -электронов n_d , причем последние играют важную роль в формировании кристаллической структуры. Заметная делокализация d -состояний непосредственно наблюдается в экспериментальных исследованиях поверхности Ферми.

В аномальных редкоземельных и актинидных системах f -электроны также принимают участие в формировании фермиевской поверхности как из-за одноэлектронных механизмов (гибридизация), так и из-за многоэлектронных (как в кондо-решетках). Это может приводить к возникновению состояний с довольно экзотическими свойствами, например к значительно увеличенным электронным эффективным массам (см. гл. 6). Однако в металлическом церию важную роль играет прямое f - f -перекрывание.

«Двойственный» (локализованный и коллективизированный) характер d -электронов требует использования различных методов для анализа физических свойств переходных металлов и их соединений. Здесь можно указать два главных подхода. Первый основан на одноэлектронных зонных расчетах из первых принципов. Согласно теореме Хоэнберга—Кона, эти вычисления могут обеспечивать точное описание некоторых характеристик основного состояния. В то же время стандартные зонные расчеты, которые используют приближение локальной плотности, часто недостаточны для узких d -, $5f$ - и, в особенности, $4f$ -зон. Помимо этого, метод функционала плотности, вообще говоря, неспособен описать спектр возбуждений и термодинамические свойства.

Зонный подход может объяснять аномальные свойства переходных металлов, которые связаны с особенностями электронной плотности состояний. Наличие таких особенностей ведет иногда к значительным модификациям стандартных формул теории твердого тела, например, для электронной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости. Стоит также отметить, что для «плоских» участков спектра с малыми значениями $\text{grad } E(\mathbf{k})$, т. е. для пиков плотности состояний, многоэлектронные поправки теории возмущений становятся большими и роль эффектов корреляции увеличивается.

Второй подход учитывает электронные корреляции микроскопическим путем, стартуя с атомной картины, адекватность которой очевидна для сильно локализованных $4f$ -состояний. Однако атомные черты сохранены в некоторой степени и для d -состояний. В частности, это подтверждается характерной «зубчатой» n_d -зависимостью электронных свойств в переходных металлах и многоэлектронными эффектами в спектральных измерениях.

В этой связи представляется существенной проблема сильного десятикратного вырождения d -состояний. Хотя вырождение снимается при расширении атомных уровней в энергетические зоны за счет периодического потенциала решетки, оно сохраняется в некоторых точках зоны Бриллюэна. Такое вырождение важно, например, для вклада орбитальных моментов, который определяет анизотропию ряда свойств. Нужно подчеркнуть, что указанная схема снятия вырождения имеет место только в одноэлектронной картине, но классификация электронных состояний изменяется в многоэлектронном представлении, где появляются новые квантовые числа. Соответствующие новые квазичастицы могут обладать различной степенью локализации и подвижности, что может существенно менять результаты стандартной зонной теории.

С точки зрения качественного микроскопического описания оказывается очень полезным исследование простых теоретических моделей, которые включают эффекты сильных внутриатомных электронных корреляций. Такие эффекты оказываются особенно яркими для некоторых d - и f -соединений. В случае узких зон (большое кулоновское взаимодействие) корреляции приводят к радикальной перестройке электронного спектра — формированию хаббардовских подзон. Удобный инструмент для описания атомной статистики возбуждений в данной ситуации — формализм многоэлектронных хаббардовских операторов. Вместе с тем, даже малое взаимодействие между локализованными и коллективизированными электронами может привести к перестройке электронного спектра при низких температурах вследствие особенностей резонансного рассеяния в многочастичных системах (эффект Кондо).

Перспективными кажутся методы, комбинирующие расчеты зонной структуры и модельные рассуждения. Как обсуждалось в книге, такие

подходы развиты для оксидов переходных металлов и систем с тяжелыми фермионами.

Во многих случаях эффекты корреляции сводятся к модификации электронного спектра и плотности состояний (например формирование щели гибридизации или резонанса Абрикосова—Сула в системах с промежуточной валентностью и кондовских системах), так что электронные свойства можно рассчитать феноменологическим способом с использованием результатов одноэлектронной теории. Однако перенормировка самих параметров электронного спектра непосредственно не может быть получена в стандартной зонной теории. В частности, параметры могут сильно зависеть от температуры вследствие многоэлектронной перенормировки.

В то же время в некоторых ситуациях спектр возбуждения не описывается в рамках обычной квазичастичной картины и имеет существенно некогерентный характер. Простые примеры здесь дают электронный спектр хаббардовского ферромагнетика (см. приложение J) и двумерного проводящего антиферромагнетика (см. разд. 6.7).

Спектр сильно коррелированных систем часто описывается в терминах вспомогательных ферми- и бозе-операторов, которые соответствуют квазичастицам с экзотическими свойствами (нейтральные фермионы, заряженные бозоны и т. д.). В последнее время такие идеи широко применялись в связи с необычными спектрами высокотемпературных сверхпроводников и систем с тяжелыми фермионами. Исследование этих проблем ведет к сложной математике, которая использует все многообразие современных методов квантовой теории поля, и к очень красивой физике. Например, становится возможно описание состояния ферми-жидкости в терминах бозе-возбуждений. Подобные концепции существенным образом изменяют классические понятия теории твердого тела.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Многоэлектронные операторы рождения для атомных конфигураций и операторы Хаббарда

В этом приложении рассмотрим операторы для многоэлектронных систем с сильными межузельными кулоновскими корреляциями.

При переходе к стандартному представлению вторичного квантования многоэлектронные (МЭ) волновые функции кристалла $\Psi(x_1 \dots x_N)$ ($x = \{\mathbf{r}_i s_i\}$, s_i — спиновые координаты) выбираются в виде линейных комбинаций слэтеровских определителей. Они составлены из одноэлектронных волновых функций $\psi_\lambda(x)$ ($\lambda = \{\nu\gamma\}$, ν — индексы ячеек в решетке, а γ — одноэлектронные наборы квантовых чисел):

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_N} c(\lambda_1 \dots \lambda_N) \Psi_{\lambda_1 \dots \lambda_N}(x_1 \dots x_N), \quad (\text{A.1})$$

где

$$\Psi_{\lambda_1 \dots \lambda_N}(x_1 \dots x_N) = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P P \prod_i \psi_{\lambda_i}(x_i), \quad (\text{A.2})$$

а P пробегает всевозможные перестановки x_i . Разложение (A.1) справедливо при условии, что система функций ψ_λ полная [651]. Представление вторичного квантования вводится путем использования одноэлектронных чисел заполнения n_λ в качестве новых переменных:

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = \sum_{\{n_\lambda\}} c(\dots n_\lambda \dots) \Psi_{\{n_\lambda\}}(x_1 \dots x_N). \quad (\text{A.3})$$

Тогда $c(\dots n_\lambda \dots)$ играет роль новой волновой функции. Одноэлектронные операторы рождения и уничтожения Ферми определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} a_\lambda c(\dots n_\lambda \dots) &= (-1)^{\eta_\lambda} n_\lambda c(\dots n_\lambda - 1 \dots), \\ a_\lambda^\dagger c(\dots n_\lambda \dots) &= (-1)^{\eta_\lambda} (1 - n_\lambda) c(\dots n_\lambda + 1 \dots), \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

причем

$$\eta_\lambda = \sum_{\lambda' > \lambda} n_{\lambda'}, \quad a_\lambda^\dagger a_\lambda = \hat{n}_\lambda.$$

Теперь попробуем обобщить этот метод, вводя квантовые числа электронных групп. В частности, можно объединить электроны на каждом

узле в решетке ($\Lambda = \{\nu\Gamma\}$, Γ_i — МЭ уровни), получая

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = \sum_{\{N_\lambda\}} c(\dots N_\lambda \dots) \Psi_{\{N_\lambda\}}(x_1 \dots x_N). \quad (\text{A.5})$$

В случае конфигурации эквивалентных электронов l^n МЭ волновая функция электронной группы определяется следующим образом (см. [20]):

$$\Psi_{\Gamma_n}(x_1 \dots x_N) = \sum_{\Gamma_{n-1}, \gamma} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} \Psi_{\Gamma_{n-1}}(x_1 \dots x_{n-1}) \Psi_{\gamma}(x_n), \quad (\text{A.6})$$

где C — коэффициенты Клебша—Гордана. В случае LS -связи используем систему обозначений

$$C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} \equiv C_{L_{n-1} M_{n-1}, l m}^{L_n M_n} C_{S_{n-1} \{j_{n-1}, \frac{1}{2}\} \sigma}^{S_n M_n}, \quad (\text{A.7})$$

где суммирование по $\gamma = \{lm\sigma\}$ (опускаем для краткости главное квантовое число) стоит вместо суммирования по одноэлектронным орбитальным проекциям m и спиновым проекциям σ , но не по l . Случай jj -связи, где в первую очередь должна быть принята во внимание сильная спин-орбитальная связь, имеет отношение к соединениям актиноидов. Здесь $\gamma = j\mu$ при $j = l + 1/2$, $\Gamma = JM$, так что рассмотрение формально упрощается. Величины

$$G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} \equiv G_{S_{n-1} L_{n-1} \alpha_{n-1}}^{S_n L_n \alpha_n}$$

называются генеалогическими коэффициентами (α — дополнительные квантовые числа, которые отличают различные состояния с совпадающими S , L , например, числа «сеньорити», введенные Рака; для краткости будем опускать α , где это возможно). Они не зависят от проекций момента импульса, а величины $(G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n})^2$ имеют смысл вкладов терма Γ_{n-1} в формирование терма Γ_n (при $n < 2$, $G \equiv 1$). Генеалогические коэффициенты удовлетворяют соотношениям ортогональности [20, 32]:

$$\sum_{\{S'L'\alpha'\}} G_{S'L'\alpha'}^{SL\alpha} G_{S'L'\alpha'}^{S'L'\alpha''} = \delta_{\alpha\alpha''}, \quad (\text{A.8a})$$

$$n \sum_{\{SL\alpha\}} [S][L] G_{S'L'\alpha'}^{SL\alpha} G_{S'L'\alpha''}^{S'L'\alpha} = (2[l] + 1 - n)[S'][L'] \delta_{\alpha'\alpha''}, \quad (\text{A.8б})$$

где

$$[A] \equiv 2A + 1.$$

Соотношение (A.8б) получается из (A.8a) после перехода к дырочному представлению в атомных оболочках. В случае jj -связи

$$[S][L] \rightarrow [J], \quad 2[l] \rightarrow [j]. \quad (\text{A.9})$$

Рекуррентная формула (A.6) позволяет получить МЭ функции с произвольным числом электронов n . Генеалогические коэффициенты и коэффициенты Клебша—Гордана гарантируют антисимметричность функции (A.6) относительно перестановки электронных координат.

Если добавленный электрон принадлежит другой оболочке, можно записать

$$\Psi_{\Gamma_n}(x_1 \dots x_n) = n^{-1/2} \sum_{i, \Gamma_{n-1}, \gamma} (-1)^{n-i} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} \Psi_{\Gamma_{n-1}}(x_1 \dots x_{i-1}, x_{i+1} \dots x_{n-1}) \Psi_{\gamma}(x_i) \quad (\text{A.10})$$

(в отличие от случая эквивалентных электронов, здесь антисимметризация необходима). Следует обратить внимание, что такое представление МЭ функций и операторов, которые описывают несколько электронных оболочек, работает в теории твердого тела только при условии, что взаимодействие между оболочками велико по сравнению с зонными энергиями (например, в узкозонной модели s – d -обмена — см. приложение I).

Волновая функция всего кристалла (А.5) может быть теперь получена как антисимметризованное произведение МЭ функций для электронных групп.

По аналогии с (А.6), (А.10) можно ввести МЭ операторы рождения для электронных групп [652]. Для эквивалентных электронов

$$A_{\Gamma_n}^{\dagger} = n^{-1/2} \sum_{\Gamma_{n-1}, \gamma} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} a_{\gamma}^{\dagger} A_{\Gamma_{n-1}}^{\dagger}. \quad (\text{A.11})$$

При добавлении электрона из другой оболочки

$$A_{\Gamma_n}^{\dagger} = \sum_{\Gamma_{n-1}, \gamma} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} a_{\gamma}^{\dagger} A_{\Gamma_{n-1}}^{\dagger}. \quad (\text{A.12})$$

Антисимметрия функций

$$|\Gamma_n\rangle = A_{\Gamma_n}^{\dagger} |0\rangle \quad (\text{A.13})$$

обеспечивается антикоммутиацией ферми-операторов. Дополнительные множители $(1/n)^{1/2}$ в (А.11), (А.12) по сравнению с (А.6), (А.10) соответственно возникают при переходе от x -представления к представлению вторичного квантования.

В частном случае двух эквивалентных электронов

$$A_{\Gamma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ \sigma_1, \sigma_2}} C_{lm_1, m_2}^{LM} C_{\frac{1}{2}\sigma_1, \frac{1}{2}\sigma_2}^{S\mu} a_{lm_2\sigma_2}^{\dagger} a_{lm_1\sigma_1}^{\dagger}. \quad (\text{A.14})$$

Из (А.14) вытекает, что возможны только термы с четным значением $S + L$ [20]: как следует из свойств коэффициентов Клебша–Гордана, A_{Γ} обращается в нуль, если $S + L$ нечетно.

В отличие от ферми-операторов, коммутационные соотношения для операторов A более сложны. Например, из (А.14) мы имеем

$$[A_{\Gamma}, A_{\Gamma}^{\dagger}] = \delta_{\Gamma\Gamma'} + 2 \sum_{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3} C_{\gamma_1 \gamma_3}^{\Gamma} C_{\gamma_2 \gamma_3}^{\Gamma'} a_{\gamma_2}^{\dagger} a_{\gamma_1}.$$

Представляя результат действия операторов через одноэлектронные ферми-операторы, умножая скалярно на эрмитово сопряженное выражение и используя соотношения ортогональности для коэффициентов Клебша—Гордана и генеалогических коэффициентов, получим

$$\langle 0|A_{\Gamma'}A_{\Gamma}^{\dagger}|0\rangle = \delta_{\Gamma'\Gamma}, \quad A_{\Gamma'}A_{\Gamma}^{\dagger}|0\rangle = \delta_{\Gamma'\Gamma}|0\rangle. \quad (\text{A.15})$$

Однако при $m < n$

$$A_{\Gamma'}A_{\Gamma}^{\dagger}|0\rangle \neq 0.$$

Поэтому операторы (A.11), (A.12) удобны только для работы с конфигурациями с фиксированным числом электронов (скажем, в модели Гайтлера—Лондона). В то же время их недостаточно для рассмотрения проблемы с перемещением электронов между оболочками или узлами из-за «неортогональности» при различных n . В таких ситуациях уместно определить новые МЭ операторы рождения, которые содержат проекционные множители [653, 654]:

$$\tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger} = A_{\Gamma}^{\dagger} \prod_{\gamma} (1 - \hat{n}_{\gamma}). \quad (\text{A.16})$$

Формально произведение в (A.16) идет по всем допустимым одноэлектронным состояниям γ . Однако из-за тождества $a_{\gamma}^{\dagger}\hat{n}_{\gamma} = 0$ достаточно сохранить только те γ , которые не входят в соответствующие произведения операторов в A_{Γ} . Нужно отметить, что, вводя МЭ операторы, которые зависят от всех одноэлектронных квантовых чисел (как занятых, так и свободных состояний), мы делаем следующий шаг в квантово-полевом описании после обычного вторичного квантования.

Теперь вместо (A.15) получаем следующие тождества

$$\tilde{A}_{\Gamma}\tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger} = \delta_{\Gamma'\Gamma} \prod_{\gamma} (1 - \hat{n}_{\gamma}), \quad (\text{A.17})$$

$$\tilde{A}_{\Gamma}\tilde{A}_{\Gamma'} = \tilde{A}_{\Gamma'}^{\dagger}\tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger} = 0 \quad (|\Gamma\rangle \neq 0) \quad (\text{A.18})$$

(после приведения к нормальной форме члены с ферми-операторами в левой стороне (A.17) уничтожаются множителями $(1 - \hat{n}_{\gamma})$). Таким образом, можно прийти к представлению МЭ чисел заполнения N_{Γ} на данном узле:

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{\Gamma}|\Gamma'\rangle &= \delta_{\Gamma'\Gamma}|0\rangle, & \tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger}|\Gamma'\rangle &= \delta_{\Gamma'\Gamma}|0\rangle, \\ \tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger}\tilde{A}_{\Gamma} &= \hat{N}_{\Gamma}, & \hat{N}_{\Gamma}|\Gamma\rangle &= \delta_{\Gamma'\Gamma}|\Gamma\rangle, & \sum_{\Gamma} \hat{N}_{\Gamma} &= 1. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Отличие от (A.4), только одно из чисел N_{Γ} не равно нулю, и коммутационное соотношение для операторов (A.16) существенно отличается от соотношений для ферми-операторов:

$$[\tilde{A}_{\Gamma}, \tilde{A}_{\Gamma'}^{\dagger}]_{\pm} = \hat{N}_0 \delta_{\Gamma'\Gamma} \pm \tilde{A}_{\Gamma'}^{\dagger}\tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger}, \quad (\text{A.20})$$

причем

$$\hat{N}_0 = \prod_{\gamma} (1 - \hat{n}_{\gamma}) = \prod_{\Gamma} (1 - \hat{N}_{\Gamma}).$$

Поэтому при практических вычислениях удобно перейти от МЭ операторов рождения и уничтожения к X -операторам, которые обладают более простыми свойствами.

Для различных Γ и Γ' произведение

$$X(\Gamma, \Gamma') = \tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger} \tilde{A}_{\Gamma'} \quad (\text{A.21})$$

переводит состояние Γ' в состояние Γ . Такие операторы впервые предложены Хаббардом [31] аксиоматическим способом как обобщенные проекционные операторы:

$$X(\Gamma, \Gamma') = |\Gamma\rangle\langle\Gamma'|, \quad (\text{A.22})$$

где $|\Gamma\rangle$ — точные собственные состояния гамильтониана.

Использование введенных выше операторов электронных конфигураций позволяет получить явные выражения для X -операторов через одноэлектронные операторы:

$$X(\Gamma, 0) = \tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger}, \quad X(\Gamma, \Gamma) = \hat{N}_{\Gamma}. \quad (\text{A.23})$$

Например, рассмотрим простейший случай s -электронов, где $\gamma = \sigma = \pm(\uparrow, \downarrow)$, $\Gamma = 0$, σ , 2 и $|0\rangle$ — свободное состояние (дырка), а $|2\rangle$ — дважды занятое синглетное состояние на узле. Тогда

$$\begin{aligned} X(0, 0) &= (1 - \hat{n}_{\uparrow})(1 - \hat{n}_{\downarrow}), & X(2, 2) &= \hat{n}_{\uparrow}\hat{n}_{\downarrow}, \\ X(\sigma, \sigma) &= \hat{n}_{\sigma}(1 - \hat{n}_{-\sigma}), & X(\sigma, -\sigma) &= a_{\sigma}^{\dagger}a_{-\sigma}, \\ X(\sigma, 0) &= a_{\sigma}^{\dagger}(1 - \hat{n}_{-\sigma}), & X(2, \sigma) &= -\sigma a_{-\sigma}^{\dagger}\hat{n}_{\sigma}. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Как следует из (A.17), простые правила умножения, постулированные Хаббардом [31], имеют вид

$$X(\Gamma, \Gamma')X(\Gamma'', \Gamma''') = \delta_{\Gamma'\Gamma''}X(\Gamma, \Gamma'''). \quad (\text{A.25})$$

Для каждого числа электронов n выполняется правило сумм:

$$\sum_{\Gamma_n} X(\Gamma, \Gamma) = \frac{1}{n!} \sum_{\gamma_i \neq \gamma_j} \hat{n}_{\gamma_n} \hat{n}_{\gamma_{n-1}} \dots \hat{n}_{\gamma_1} \prod_{\gamma \neq \gamma_i} (1 - \hat{n}_{\gamma}) \equiv X_n, \quad (\text{A.26})$$

что может быть проверено простым умножением:

$$X(\Gamma', \Gamma_m)X_n = \delta_{nm}X(\Gamma', \Gamma_m). \quad (\text{A.27})$$

Наконец, можно доказать соотношение полноты:

$$\sum_{\Gamma} X(\Gamma, \Gamma) = \sum_n X_n = 1. \quad (\text{A.28})$$

Произвольный оператор \hat{O} , действующий на электроны на данном узле i , выражается через X -операторы так:

$$\hat{O} = \left(\sum_{\Gamma'} \int \Psi_{\Gamma'}^*(x_1 \dots x_n) \hat{O} \Psi_{\Gamma'}(x_1 \dots x_n) dx_1 \dots dx_n \right) \tilde{A}_{\Gamma'}^{\dagger} \tilde{A}_{\Gamma'} = \sum_{\Gamma'} \langle \Gamma | \hat{O} | \Gamma' \rangle X(\Gamma, \Gamma'). \quad (\text{A.29})$$

Из (A.11) следует, что матричные элементы одноэлектронных ферми-операторов равны

$$\langle \Gamma_n | a_{\gamma}^{\dagger} | \Gamma_{n-1} \rangle = n^{1/2} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n}. \quad (\text{A.30})$$

Тогда получаем представление [32]:

$$a_{\gamma}^{\dagger} = \sum_n n^{1/2} \sum_{\Gamma_n \Gamma_{n-1}} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} X(\Gamma_n, \Gamma_{n-1}). \quad (\text{A.31})$$

В частности, для s -электронов

$$a_{\sigma}^{\dagger} = X(\sigma, 0) + \sigma X(2, -\sigma). \quad (\text{A.32})$$

Используя (A.31) и соотношения ортогональности для коэффициентов Клебша—Гордана и генеалогических коэффициентов (A.8), находим

$$\sum_{\gamma} a_{\gamma}^{\dagger} a_{\gamma} = \sum_{n \Gamma_n} n X(\Gamma_n, \Gamma_n), \quad \sum_{\gamma} a_{\gamma} a_{\gamma}^{\dagger} = \sum_{n \Gamma_n} (2[l] - n) X(\Gamma_n, \Gamma_n). \quad (\text{A.33})$$

Выполнение коммутационных соотношений Ферми обеспечено тождеством

$$n \sum_{\Gamma_{n-1}} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} + (n+1) \sum_{\Gamma_{n-1}} G_{\Gamma_n}^{\Gamma_{n+1}} G_{\Gamma_n}^{\Gamma_{n+1}} C_{\Gamma_n, \gamma}^{\Gamma_{n+1}} C_{\Gamma_n, \gamma'}^{\Gamma_{n+1}} = \delta_{\gamma \gamma'} \delta_{\Gamma_n \Gamma_n'}. \quad (\text{A.34})$$

После умножения на $C_{\gamma \gamma'}^{\gamma''}$ и суммирования по проекциям момента это тождество может быть выражено через $6j$ -символы и использовано, чтобы получить рекуррентные формулы для генеалогических коэффициентов [32].

До сих пор мы рассматривали алгебру МЭ операторов для фиксированного узла в решетке. Общие соотношения коммутации для X -операторов на узлах v и v' имеют вид

$$[X_v(\Gamma, \Gamma'), X_{v'}(\Gamma'', \Gamma''')]_{\pm} = \delta_{vv'} \{ X(\Gamma, \Gamma''') \delta_{\Gamma \Gamma''} \pm X(\Gamma'', \Gamma') \delta_{\Gamma \Gamma'''} \}, \quad (\text{A.35})$$

где положительный знак соответствует случаю, когда оба X -оператора имеют ферми-тип, т. е. изменяют число электронов на нечетное число, и отрицательный знак — для всех других случаев. Для фурье-преобразования X -операторов уравнение (A.35) принимает вид

$$[X_{\mathbf{k}}(\Gamma, \Gamma'), X_{-\mathbf{k}'}(\Gamma'', \Gamma''')]_{\pm} = X_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\Gamma, \Gamma''') \delta_{\Gamma \Gamma''} \pm X_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\Gamma'', \Gamma') \delta_{\Gamma \Gamma'''}. \quad (\text{A.36})$$

Операторы Хаббарда могут быть введены не только для собственных состояний гамильтониана со сферической симметрией, но и в присутствии сильного кристаллического поля. В такой ситуации нужно использовать неприводимые представления точечной группы и соответствующие коэффициенты Клебша—Гордана [564].

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Операторы углового момента и двойные неприводимые тензорные операторы

Во многих проблемах физики твердого тела удобно использовать представление операторов углового момента. Первым примером такого подхода является введение Дираком операторов спина $S = 1/2$:

$$a_{\uparrow}^{\dagger}a_{\downarrow} = S^{+}, \quad a_{\downarrow}^{\dagger}a_{\uparrow} = S^{-}, \quad \frac{1}{2}(a_{\uparrow}^{\dagger}a_{\uparrow} - a_{\downarrow}^{\dagger}a_{\downarrow}) = S^z \quad (\text{B.1})$$

с целью представить электронный обменный гамильтониан для однократно заполненных s -состояний в виде скалярного произведения:

$$-\sum_{\sigma\sigma'} a_{1\sigma}^{\dagger}a_{1\sigma'}a_{2\sigma}^{\dagger}a_{2\sigma'} = -\left(\frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2\right). \quad (\text{B.2})$$

Это легло в основу модели магнетизма Гейзенберга (разд. 4.1), которая также применяется для произвольного S . Однако для $S > 1/2$ приходится рассматривать орбитально вырожденные электронные состояния и вводить орбитальные моменты.

Рассмотрим связь спинового и орбитального моментов для атомных оболочек (1.7) с операторами Хаббарда. Операторы момента на состояниях LS -термов

$$\langle S L \mu M \alpha | L_q | S' L' \mu' M' \alpha' \rangle = \delta_{S L \alpha, S' L' \alpha'} \delta_{\mu \mu'} \sqrt{L(L+1)} C_{LM', 1q}^{LM}, \quad (\text{B.3})$$

$$\langle S L \mu M \alpha | S_q | S' L' \mu' M' \alpha' \rangle = \delta_{S L \alpha, S' L' \alpha'} \delta_{M M'} \sqrt{S(S+1)} C_{S\mu', 1q}^{S\mu}, \quad (\text{B.4})$$

где введены циклические компоненты вектора

$$A_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} A^{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (A^x \pm iA^y), \quad A_0 = A^z.$$

В присутствии спин-орбитальной связи мы должны рассматривать функции с определенным полным угловым моментом $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. В приближении Рассела–Саундерса получаем

$$|S L J M_J\rangle = \Psi_{S L J M_J} = \sum_{\mu M} C_{S\mu, LM}^{J M_J} |S L \mu M\rangle, \quad (\text{B.5})$$

а соответствующие МЭ операторы рождения принимают вид

$$A_{S L J M_J}^{\dagger} = \sum_{\mu M} C_{S\mu, LM}^{J M_J} A_{S L \mu M}^{\dagger}. \quad (\text{B.6})$$

Матричные элементы полного углового момента на мультиплете с фиксированным J равны

$$\langle JM|J_q|JM' \rangle = \sqrt{J(J+1)} C_{JM',1q}^{JM}, \quad (\text{B.7})$$

Циклические компоненты вектора $\mathbf{I} = \mathbf{S}, \mathbf{L}, \mathbf{J}$ выражаются через операторы Хаббарда:

$$\begin{aligned} I^+ &= \sum_M [(I-M)(I+M+1)]^{1/2} X(M+1, M), \\ I^- &= \sum_M [(I-M+1)(I+M)]^{1/2} X(M-1, M), \\ I^z &= \sum_M MX(M, M). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

При переходе от обменных гамильтонианов, которые выражены через МЭ операторы, к представлению момента импульса требуются обратные преобразования от X -операторов к операторам момента. Чтобы получить их, можно записать выражения для всех степеней $(I^a)^k$, где $k = 0 \dots 2I$ (высшие степени не являются линейно независимыми) и решить эту систему $(2I+1)^2$ уравнений, что очень сложно. Более удобно использовать неприводимые тензорные операторы

$$I_q^{(k)} = \sum_{MM'} C_{IM',kq}^{IM} X(IM, IM') \quad (q = -k \dots k), \quad (\text{B.9})$$

так что

$$S_q = \sqrt{S(S+1)} S_q^{(1)}, \quad L_q = \sqrt{L(L+1)} L_q^{(1)}. \quad (\text{B.10})$$

Операторы (B.9) связаны с эквивалентными операторами Стивенса в теории кристаллического поля (см. разд. 1.3). Используя соотношения ортогональности для коэффициентов Клебша–Гордана, легко получить требуемые обратные соотношения:

$$X(IM, IM') = \sum_{kq} C_{IM',kq}^{IM} I_q^{(k)}. \quad (\text{B.11})$$

Коммутационные соотношения операторов (B.9) принимают вид

$$[I_q^{(k)}, I_{q'}^{(k)}]_- = \sum_{k''q''} ((-1)^{k''} - (-1)^{k+k'}) \begin{Bmatrix} k & k' & k'' \\ I & I & I \end{Bmatrix} ([K''][I])^{1/2} C_{kq,k'q'}^{k''q''} I_{q''}^{(k'')},$$

где $\left\{ \begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix} \right\}$ являются $6j$ -символами. Явные выражения для неприводимых тензорных операторов через обычные операторы момента сведены в таблицы [41, 43]. Помимо этого, можно применять при аналитических вычислениях рекуррентную формулу

$$(-1)^k ([k-p][p][I])^{1/2} \begin{Bmatrix} k-p & p & k \\ I & I & I \end{Bmatrix} I^{(k)} = [I^{(k-p)} \times I^{(p)}]^{(k)}, \quad (\text{B.12})$$

где тензорное произведение ранга c определяется следующим образом:

$$[A^{(a)} \times B^{(b)}]_c^{(c)} = \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\alpha, \beta\beta}^{c\gamma} A_\alpha^{(a)} B_\beta^{(b)}. \quad (\text{B.13})$$

Чтобы выразить X -операторы, связывающие термы с различными L , S , J , можно использовать «гиперболические» операторы, которые изменяют значение момента непосредственно [656]. Они удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[K^\pm, K^z] = \mp K^\pm, \quad [K^+, K^-] = -2K^z \quad (\text{B.14})$$

и имеют отличные от нуля матричные элементы:

$$\begin{aligned} \langle JM|K^+|J-1M\rangle &= [(J+M)(J-M)]^{1/2}, \\ \langle JM|K^z|JM\rangle &= J + \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Эта проблема обсуждается также в [657].

При переходе от LS -представления к J -представлению для мультиплета с данным J , мы должны выразить произведение $L^{(k)}S^{(\kappa)}$ через операторы $J^{(p)}$. Используя (A.11), (B.6) и суммируя произведения четырех коэффициентов Клебша—Гордана с использованием $9j$ -символов, получаем

$$S_\xi^{(\kappa)} L_q^{(k)} = \sum_{pp} \left\{ \begin{matrix} J & S & L \\ J & S & L \\ p & \kappa & k \end{matrix} \right\} ([S][L][J][p])^{1/2} C_{\xi\xi, kq}^{pp} J_p^{(p)}. \quad (\text{B.16})$$

Следует отметить, что $(p + \kappa + k)$ — четное (в противоположном случае $9j$ -символ в (B.15) обращается в нуль из-за свойств симметрии). Для $k = 0$ или $\kappa = 0$ $9j$ -символ упрощается, так что имеем

$$S^{(\kappa)} = (-1)^{J+S+L+\kappa} ([S][J])^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & S & L \\ S & J & \kappa \end{matrix} \right\} J^{(\kappa)}, \quad (\text{B.17})$$

$$L^{(k)} = (-1)^{J+S+L+k} ([L][J])^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & L & S \\ L & J & k \end{matrix} \right\} J^{(k)}. \quad (\text{B.18})$$

В частности, при $\kappa = 1$ или $k = 1$ подстановка явных значений $6j$ -символов дает

$$\mathbf{S} = (g-1)\mathbf{J}, \quad (\text{B.19})$$

$$\mathbf{L} = (2-g)\mathbf{J}, \quad (\text{B.20})$$

где фактор Ланде:

$$g = 1 + \frac{(\mathbf{L}\mathbf{S})}{J^2} = 1 + \frac{J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Таким образом, известная формула де Женна (B.19) (см. разд. 4.7) получена из общего соотношения (B.16).

Теперь обсудим другой подход к описанию произведений ферми-операторов. Поскольку матричные элементы операторов рождения Ферми $a_{lm\sigma}^\dagger$ (А.10) пропорциональны коэффициентам Клебша–Гордана, эти операторы могут рассматриваться как $2(2l+1)$ компонент двойного тензорного оператора, действующего в спиновом и орбитальном пространствах. При вычислении матричных элементов произведений фермиевских операторов на одном узле удобно ввести для каждой оболочки двойные неприводимые тензорные операторы с компонентами

$$W_{\xi q}^{(zk)} = \sum_{nm'\sigma\sigma'} C_{lm',kq}^{lm} C_{1/2\sigma',z\xi}^{1/2\sigma} a_{lm\sigma}^\dagger a_{lm'\sigma'} \quad (\text{B.21})$$

(мы использовали определение, немного отличающееся от [32]). Любой оператор вида

$$\hat{F} = \sum_i \hat{f}_i,$$

где \hat{f} — произвольный одноэлектронный оператор, может быть представлен через операторы (B.21). В частности, оператор числа частиц в оболочке:

$$W^{(00)} = \sum_{m\sigma} a_{lm\sigma}^\dagger a_{lm\sigma} = \hat{n}. \quad (\text{B.22})$$

Циклические компоненты операторов полного спинового и орбитального моментов (1.7) равняются (ср. (B.10)):

$$S_\xi = \frac{\sqrt{3}}{2} W_\xi^{(10)}, \quad (\text{B.23})$$

$$L_q = \sqrt{l(l+1)} W_q^{(01)}, \quad (\text{B.24})$$

а внутреннее скалярное произведение

$$\frac{1}{2} \sqrt{3l(l+1)} \sum_q (-1)^q W_{q,-q}^{(11)} = \sum_i \mathbf{s}_i \mathbf{l}_i \quad (\text{B.25})$$

пропорционально оператору спин-орбитальной связи.

Операторы (B.21) при $k + \kappa > 1$, в отличие от операторов (B.23), (B.24), имеют ненулевые матричные элементы между термами с различными S и L и они, вообще говоря, не сводятся к произведению операторов момента (B.9). Однако соответствующие соотношения могут быть установлены для фиксированного терма с определенным L , S (или J). Вычисляя матричные элементы произведения ферми-операторов с учетом (3.10), получаем в соответствии с теоремой Вигнера–Экарта

$$\langle S L \mu M \alpha | W_{\xi q}^{(zk)} | S' L' \mu' M' \alpha' \rangle = ([S][L])^{-1/2} C_{L'M',kq}^{LM} \langle S L \alpha | W^{(zk)} | S' L' \alpha' \rangle, \quad (\text{B.26})$$

где приведенные матричные элементы имеют вид

$$\langle S L \alpha \| W^{(\kappa k)} \| S' L' \alpha' \rangle = n(2[l][S][S'][L][L'])^{1/2} \times \\ \times \sum_{\{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}\}} G_{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}}^{S L \alpha} G_{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}}^{S' L' \alpha'} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \kappa & \frac{1}{2} \\ \bar{S} & \bar{S} & \bar{S}' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & k & l \\ L & \bar{L} & L' \end{Bmatrix} (-1)^{1/2+l+S+L+\bar{S}+\bar{L}+\kappa+k}, \quad (\text{B.27})$$

$$\langle S L \alpha \| W^{(0k)} \| S' L' \alpha' \rangle = n \delta_{S S'} ([l][S][L][L'])^{1/2} \times \\ \times \sum_{\{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}\}} G_{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}}^{S L \alpha} G_{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}}^{S' L' \alpha'} \begin{Bmatrix} l & k & l \\ L & \bar{L} & L' \end{Bmatrix} (-1)^{l+L+\bar{L}+k+1}. \quad (\text{B.28})$$

Они могут быть найдены в существующих таблицах (см., напр., [10, 658, 659]). Таким образом, для данного терма получим

$$W^{(\kappa k)} = ([S][L])^{1/2} \langle S L \alpha \| W^{(\kappa k)} \| S L \alpha \rangle S_{\xi}^{(\kappa)} L_q^{(k)}. \quad (\text{B.29})$$

Сравнивая (B.27), (B.29) с (B.3), (B.4), (B.23), (B.24), можно заметить, что подход двойных неприводимых тензорных операторов приводит к суммированию генеалогических коэффициентов при $k = 0$, $\kappa = 1$ или $k = 1$, $\kappa = 0$ [660]. Из приложения D видно, что это в свою очередь приводит к упрощению некоторых членов в обменном гамильтониане. В частности, подставляя значения b_j -символов при $S L \alpha = S' L' \alpha'$, выводим

$$\sum_{\{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}\}} (G_{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}}^{S L \alpha})^2 (-1)^{S-\bar{S}+1/2} [S]^{-1} = \frac{1}{n} \quad (S \neq 0), \quad (\text{B.30})$$

$$\sum_{\{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}\}} (G_{\bar{S} \bar{L} \bar{\alpha}}^{S L \alpha})^2 \bar{L}(\bar{L} + 1) = l(l + 1) + \left(1 - \frac{2}{n}\right) L(L + 1) \quad (L \neq 0). \quad (\text{B.31})$$

Рассмотренный формализм может быть обобщен на тройные тензорные операторы $a^{(qls)}$ ($q = s = 1/2$) с компонентами

$$a_{1/2 m \sigma}^{(qls)} = a_{l m \sigma}^{\dagger}, \quad a_{-1/2 m \sigma}^{(qls)} = (-1)^{l+s-m-\sigma} a_{l m \sigma}, \quad (\text{B.32})$$

причем операторы составляются как

$$T_{\lambda \xi r}^{(\Lambda \kappa k)} = \sum_{\substack{\varphi \varphi' \sigma \sigma' \\ m m'}} C_{q \varphi', \Lambda \lambda}^{q \varphi} C_{S \sigma', \kappa \xi}^{S \sigma} C_{l m', k r}^{l m} a_{\varphi m \sigma}^{(qls)} a_{\varphi' m' \sigma'}^{(qls)}. \quad (\text{B.33})$$

В частности, для $\kappa = 0$, $k = 0$, $\Lambda = 1$ получаем операторы квазиспина с компонентами

$$Q^+ = \frac{1}{2} \sum_{m \sigma} (-1)^{l+1/2-m-\sigma} a_{l m \sigma}^{\dagger} a_{l-m-\sigma}^{\dagger}, \quad Q^z = -\frac{1}{2} \left(2l + 1 - \sum_{m \sigma} a_{l m \sigma}^{\dagger} a_{l m \sigma} \right), \quad (\text{B.34})$$

которые удовлетворяют обычным коммутационным соотношениям для спиновых операторов. Видно, что оператор Q^+ совпадает с точностью до числового множителя с оператором рождения (2.14) для двухэлектронного синглета с нулевым L из 1S -состояний и добавляет подобную пару к конфигурации l^{n-2} . Значение квазиспина для определенной последовательности термов равно максимальному значению Q^z :

$$Q = \frac{1}{2}(2l + 1 - \nu), \quad (\text{В.35})$$

где ν — квантовое число «сеньорити», введенное Рака, $(n - \nu)/2$ — число замкнутых электронных пар с нулевым спином и орбитальным моментом для данного терма. Применяя теорему Вигнера—Эккарта в квазиспиновом пространстве, можно использовать дополнительную симметрию МЭ проблемы (в частности, представить зависимость приведенных матричных элементов и генеалогических коэффициентов от числа электронов в ν -терме) [32]. Данный формализм может быть полезен в теории твердого тела при рассмотрении флуктуаций заряда. Дальнейшие приложения теории групп для классификации многоэлектронных состояний обсуждаются в книгах [32, 659].

ПРИЛОЖЕНИЕ С

Многоэлектронный гамильтониан кристалла

Для того чтобы вывести многоэлектронные (МЭ) модели, необходимо сначала рассмотреть точный гамильтониан МЭ системы.

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{C.1})$$

где $V(\mathbf{r})$ — периодический кристаллический потенциал. В дальнейшем мы перейдем к представлению вторичного квантования. Чтобы проделать это, нужно иметь ортогональный набор одноэлектронных волновых функций. Однако атомные функции

$$\varphi_{lm\sigma}(x) = \varphi_{lm}(\mathbf{r})\chi_{\sigma}(s) = R_l(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})\chi_{\sigma}(s) \quad (\text{C.2})$$

(s — спиновая координата, R_l — радиальная волновая функция, Y — сферическая гармоника, $\hat{\mathbf{r}} = (\theta, \phi)$) не удовлетворяют данному условию для различных узлов v . Неортогональность — одна из наиболее трудных проблем в теории магнетизма [656, 661]. Мы используем процедуру ортогонализации, предложенную Боголюбовым [651]. С точностью до первого порядка по перекрытию атомных функций ортогонализированные функции имеют вид

$$\Psi_{vlm}(\mathbf{r}) = \varphi_{vlm}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{v' \neq v} \sum_{l'm'} \varphi_{v'l'm'}(\mathbf{r}) \int \varphi_{v'l'm'}^*(\mathbf{r}') \varphi_{vlm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (\text{C.3})$$

Поправки от неортогональности можно не учитывать при рассмотрении одноузельных и двухузельных матричных элементов кулоновского (но не обменного) взаимодействия. Тогда мы получим гамильтониан полярной модели [651, 662, 663] в общем случае вырожденных зон:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{vlm\sigma} \varepsilon_l a_{vlm\sigma}^\dagger a_{vlm\sigma} + \sum_{v_1 \neq v_2} \sum_{l_1 m_1, l_2 m_2} \beta_{v_1 v_2} (l_1 m_1, l_2 m_2) a_{v_1 l_1 m_1 \sigma}^\dagger a_{v_2 l_2 m_2 \sigma} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{v_i l_i m_i \sigma_i} I_{v_1 v_2 v_3 v_4} (l_1 m_1, l_2 m_2, l_3 m_3, l_4 m_4) \times \\ & \times a_{v_1 l_1 m_1 \sigma_1}^\dagger a_{v_2 l_2 m_2 \sigma_2}^\dagger a_{v_4 l_4 m_4 \sigma_2} a_{v_3 l_3 m_3 \sigma_1}. \quad (\text{C.4}) \end{aligned}$$

Здесь мы учитывали ортогональность спиновых волновых функций $\chi_\sigma(s)$,

$$\varepsilon_l = \int_0^\infty r^2 R_l^2(r) \left[-\frac{1}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + v(r) \right] dr \quad (\text{C.5})$$

— одноэлектронные уровни в центральном потенциале для узла $v(\mathbf{r})$ (пренебрегаем влиянием потенциалов других атомов, например эффектами кристаллического поля),

$$\beta_{v_1 v_2}(l_1 m_1, l_2 m_2) = \int \Psi_{v_1 l_1 m_1}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \Psi_{v_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.6})$$

— матричные элементы переноса между узлами v_1 и v_2 ,

$$I_{v_1 v_2 v_3 v_4}(l_1 m_1, l_2 m_2, l_3 m_3, l_4 m_4) = \int \Psi_{v_1 l_1 m_1}^*(\mathbf{r}) \Psi_{v_2 l_2 m_2}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_{v_3 l_3 m_3}(\mathbf{r}) \Psi_{v_4 l_4 m_4}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{C.7})$$

— матричные элементы электростатического взаимодействия. Рассмотрим электростатическое взаимодействие между двумя атомными оболочками на одном узле $v_1 = v_2 = v_3 = v_4$, используя стандартное разложение

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{4\pi}{[p]} \frac{r_{<}^p}{r_{>}^{p+1}} \sum_{q=-p}^p Y_{pq}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{pq}(\hat{\mathbf{r}}') \quad (\text{C.8})$$

и выражение для матричных элементов сферических гармоник:

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l_1 m_1}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_3 m_3}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{[l_2][l_3]}{4\pi[l_1]} \right)^{1/2} C_{l_2 0, l_3 0}^{l_1 0} C_{l_2 m_2, l_3 m_3}^{l_1 m_1} \equiv \tilde{C}_{l_2 m_2, l_3 m_3}^{l_1 m_1}. \quad (\text{C.9})$$

Величины \tilde{C} обращаются в нуль при четных $l_1 + l_2 + l_3$, а для $l_1 + l_2 + l_3 = 2g$

$$C_{l_2 0, l_3 0}^{l_1 0} = (-1)^{l_1 + g} [l_1]^{1/2} g! \{(2g+1)\}^{-1/2} \prod_{i=1}^3 \frac{\{(2g-2l_i)!\}^{1/2}}{(g-l_i)!}.$$

Проводя интегрирование, получаем для кулоновских членов ($l_1 = l_3$, $l_2 = l_4$)

$$\mathcal{H}_{\text{coul}}(l_1 l_2) = \sum_p C_{l_1 0, p 0}^{l_1 0} C_{l_2 0, p 0}^{l_2 0} F^{(p)}(l_1 l_2) (W_1^{(0p)} W_2^{(0p)}), \quad (\text{C.10})$$

где параметры Слэтера

$$F^{(p)}(l_1 l_2) = e^2 \int r_1^2 r_2^2 \frac{r_{\leq}^p}{r_{>}^{p+1}} R_{l_1}^2(r_1) R_{l_2}^2(r_2) dr_1 dr_2, \quad (\text{C.11})$$

неприводимые тензорные операторы W приведены в (B.21), а скалярное произведение определяется как

$$(A^{(a)} B^{(a)}) = \sum_{\alpha} (-1)^{\alpha} A_{\alpha}^{(a)} B_{-\alpha}^{(a)} \equiv (-1)^a [a]^{1/2} [A^{(a)} \times B^{(a)}]^{(0)}. \quad (\text{C.12})$$

Гамильтониан (C.10), с использованием (B.29), может быть выражен через многэлектронные операторы Хаббарда (B.29) (см. приложение D).

Для обменных интегралов получаем

$$I_{\nu}(l_1 m_1, l_2 m_2, l_3 m_3, l_4 m_4) = \sum_{pq} \frac{4\pi}{[p]} \tilde{C}_{l_2 m_3, pq}^{l_1 m_1} \tilde{C}_{l_1 m_4, pq}^{l_2 m_2} G^{(p)}(l_1 l_2),$$

где

$$G^{(p)}(l_1 l_2) = e^2 \int r_1^2 r_2^2 R_{l_1}(r_1) R_{l_2}(r_2) \frac{r_{\leq}^p}{r_{>}^{p+1}} R_{l_2}(r_1) R_{l_1}(r_2) dr_1 dr_2. \quad (\text{C.13})$$

Преобразуя произведение коэффициентов Клебша—Гордана

$$\sum_q C_{l_2 m_3, pq}^{l_1 m_1} C_{l_1 m_4, pq}^{l_2 m_2} = \sum_{k\mu} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & p \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} C_{l_1 m_4, pq}^{l_1 m_1} C_{l_2 m_3, pq}^{l_2 m_2} (-1)^{k-\mu}, \quad (\text{C.14})$$

выводим

$$H_{\text{exch}}(l_1 l_2) = -\frac{1}{2} \sum_{kp\kappa} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & p \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} (-1)^k [k][\kappa] \left(\frac{[l_2]}{[l_1]} \right)^{1/2} \times \\ \times (C_{l_2 0, p 0}^{l_1 0})^2 G^{(p)}(l_1 l_2) (W_1^{(\kappa k)} W_2^{(\kappa k)}). \quad (\text{C.15})$$

Для $k = 0$ из (B.22), (B.23) следует межатомный обменный гамильтониан

$$\sum_{\kappa} \mathcal{H}_{\text{exch}}^{(\kappa 0)}(l_1 l_2) = -\frac{1}{2} \sum_p \left(\frac{[l_2]}{[l_1]} \right)^{1/2} (C_{l_2 0, p 0}^{l_1 0})^2 G^{(p)}(l_1 l_2) [n_1 n_2 + 4(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2)], \quad (\text{C.16})$$

а для $\kappa = 0, k = 1$ из (B.24) — орбитальный обменный гамильтониан

$$H_{\text{exch}}^{(01)}(l_1 l_2) = -\frac{3}{4} \sum_p (C_{l_2 0, p 0}^{l_1 0})^2 \frac{l_1(l_1 + 1) + l_2(l_2 + 1) - p(p + 1)}{l_1(l_1 + 1)l_2(l_2 + 1)[l_1]} G^{(p)}(l_1 l_2) (\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2). \quad (\text{C.17})$$

В случае электростатического взаимодействия между электронами одной оболочки $F = G$, поэтому можно представить гамильтониан в обеих формах (С.10) и (С.15). Таким образом,

$$\mathcal{H}(I) = \frac{1}{2} \sum_p \left(C_{l_2,0,p}^{l_1,0} \right)^2 F^{(p)}(II) [(W^{(0p)} W^{(0p)}) - n], \quad (\text{С.18})$$

где второй член в квадратных скобках появляется из-за условия $i \neq j$ в (С.1). В МЭ представлении гамильтониан (С.18) принимает квазидиагональный вид. Вычисляя матричные элементы скалярного произведения, получаем

$$\mathcal{H}(I) = \sum_{SLM} \sum_{\alpha\alpha'} E_{SL}^{\alpha\alpha'} X(SL\mu M\alpha, SL\mu M\alpha'),$$

где

$$E_{SL}^{\alpha\alpha'} = \frac{1}{2} \sum_{SLM\mu} \sum_p \left(C_{l_2,0,p}^{l_1,0} \right)^2 F^{(p)}(II) \{ [S]^{-1} [L]^{-1} \times \\ \times \sum_{\bar{L}\bar{\alpha}} \langle SL\alpha \| W^{(0p)} \| S\bar{L}\bar{\alpha} \rangle \langle S L \alpha' \| W^{(0p)} \| S\bar{L}\bar{\alpha} \rangle \}, \quad (\text{С.19})$$

а приведенные матричные элементы даются (В.27). Если присутствует несколько МЭ термов с одинаковыми значениями L, S (что типично для d - и f -электронов), то требуется дополнительная диагонализация. Сохраняя в (С.19) вклады только с $p = 0$, имеем

$$E_{\Gamma} = \frac{1}{2} n(n-1) F^{(0)}(II). \quad (\text{С.20})$$

Вклады с $p = 2, 4, \dots$ дают зависимость энергии термов от МЭ квантовых чисел S, L в соответствии с правилом Хунда.

Выражения (С.10), (С.16), (С.18) сводят проблему электростатического взаимодействия между электронами к вычислению интегралов Слэтера. Они могут рассматриваться как параметры, которые должны быть найдены из экспериментальных данных (такая процедура часто используется в атомной спектроскопии). В этом случае волновые функции, которые входят в интегралы Слэтера, могут быть рассчитаны самосогласованным образом из соответствующих интегродифференциальных уравнений [20].

Рассмотрим однозонный гамильтониан кристалла в многоэлектронном представлении. Кроме одноузельного кулоновского отталкивания и межузельного переноса электронов (который учитывается в модели Хаббарда) мы учтем электронный перенос, связанный с матричными элементами электростатического взаимодействия (С.7) для $\nu_1 \neq \nu_3, \nu_2 = \nu_4$. Ограничимся членами с $\nu_1 = \nu_2$ или $\nu_2 = \nu_3$ (трехузельные члены меньше благодаря убыванию кулоновского взаимодействия с расстоянием). Ис-

пользуя (В.21), (С.19) и принимая во внимание поправки от неортогональности, получаем

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu\Gamma} E_{\Gamma} X_{\nu}(\Gamma, \Gamma) + \sum_{\nu_1 \neq \nu_2} \sum_{\Gamma_n \Gamma_{n-1} \Gamma_{n'} \Gamma_{n'-1}} B_{\nu_1 \nu_2}(\Gamma_n \Gamma_{n-1}, \Gamma_{n'} \Gamma_{n'-1}) X_{\nu_1}(\Gamma_n \Gamma_{n-1}) X_{\nu_2}(\Gamma_{n'} \Gamma_{n'-1}), \quad (\text{C.21})$$

где многочаэлектронные интегралы переноса равняются

$$\begin{aligned} B_{\nu_1 \nu_2}(\Gamma_n \Gamma_{n-1}, \Gamma_{n'} \Gamma_{n'-1}) &= (nn')^{1/2} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} G_{\Gamma_{n'-1}}^{\Gamma_{n'}} \times \\ &\times \sum_{\gamma_1 \gamma_2} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma_1}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n'-1}, \gamma_2}^{\Gamma_{n'}} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \beta_{\nu_1 \nu_2}(lm_1, lm_2) + \\ &+ [n(n-1)n'(n'-1)]^{1/2} \left[\sum_{\bar{\Gamma}_{n-1} \bar{\Gamma}_{n-2}} G_{\bar{\Gamma}_{n-1}}^{\Gamma_n} G_{\bar{\Gamma}_{n-2}}^{\bar{\Gamma}_{n-1}} G_{\bar{\Gamma}_{n-2}}^{\Gamma_{n-1}} G_{\bar{\Gamma}_{n'-1}}^{\Gamma_{n'}} \times \right. \\ &\times \sum_{\gamma_1 \dots \gamma_4} G_{\bar{\Gamma}_{n-1}, \gamma_1}^{\Gamma_n} G_{\bar{\Gamma}_{n-2}, \gamma_2}^{\bar{\Gamma}_{n-1}} G_{\bar{\Gamma}_{n-2}, \gamma_3}^{\Gamma_{n-1}} G_{\bar{\Gamma}_{n'-1}, \gamma_4}^{\Gamma_{n'}} \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} \times \\ &\times I_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4}(lm_1, lm_2, lm_3, lm_4) + \\ &\left. + \{\Gamma_n, \Gamma_{n-1}\} \leftrightarrow \{\Gamma_{n'}, \Gamma_{n'-1}\} \right]. \quad (\text{C.22}) \end{aligned}$$

Например, для s -зон

$$\mathcal{H} = U \sum_{\nu} X_{\nu}(2, 2) + \sum_{\nu_1 \nu_2 \sigma} \{ \beta_{\nu_1 \nu_2}^{(00)} X_{\nu_1}(\sigma, 0) X_{\nu_2}(0, \sigma) + \beta_{\nu_1 \nu_2}^{(22)} X_{\nu_1}(2, \sigma) X_{\nu_2}(\sigma, 2) + \sigma \beta_{\nu_1 \nu_2}^{(02)} X_{\nu_1}(\sigma, 0) X_{\nu_2}(-\sigma, 2) + X_{\nu_1}(2, -\sigma) X_{\nu_2}(0, \sigma) \}, \quad (\text{C.23})$$

где $U = I_{\nu\nu\nu\nu} = F^{(0)}(00)$ — параметр Хаббарда,

$$\beta_{\nu_1 \nu_2}^{(00)} = \beta_{\nu_1 \nu_2}, \quad \beta_{\nu_1 \nu_2}^{(22)} = \beta_{\nu_1 \nu_2} + 2I_{\nu_1 \nu_1 \nu_2 \nu_1}, \quad \beta_{\nu_1 \nu_2}^{(02)} = \beta_{\nu_1 \nu_2}^{(20)} = \beta_{\nu_1 \nu_2} + I_{\nu_1 \nu_1 \nu_2 \nu_1} \quad (\text{C.24})$$

суть интегралы переноса для дырок и двоек и интеграл рождения дырок и двоек; в соответствии с (С.3)

$$I_{\nu_1 \nu_1 \nu_2 \nu_1} = I_{\nu_1 \nu_1 \nu_2 \nu_1}^{(0)} - \frac{U}{2} \int \varphi_{\nu_2}(\mathbf{r}) \varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{C.25})$$

где $I^{(0)}$ вычисляются для атомных функций φ .

Необходимо отметить, что зависимость интегралов переноса от атомных МЭ термов может быть более сложной, если использовать при решении атомной проблемы более сложные подходы, чем в приложении А. Например, общее приближение Хартри—Фока (см. [20]) дает радиальные одноэлектронные функции, которые явно зависят от атомных термов. В некоторых вариационных подходах многоэлектронной атомной теории (см. [664]) МЭ волновые функции не факторизуются на одноэлектронные. Поэтому интегралы переноса должны быть вычислены с использованием МЭ волновых функций:

$$B_{v_1 v_2}(\Gamma_n \Gamma_{n-1}, \Gamma_{n'} \Gamma_{n'-1}) = \int \prod \Psi_{v_1 \Gamma_n}^* \Psi_{v_2 \Gamma_{n'}}^* \times \\ \times \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i) \right) \Psi_{v_1 \Gamma_{n-1}} \Psi_{v_2 \Gamma_{n'-1}} dx_i. \quad (\text{C.26})$$

В частности, для s -зон интегралы (С.24) могут отличаться даже в пренебрежении межатомным кулоновским взаимодействием и неортогональностью. Кроме этого, может потребоваться многоэлектронный подход, который принимает во внимание взаимодействие различных электронных оболочек.

Чтобы проанализировать m -зависимость двухузельных матричных элементов, удобно преобразовать их в одноузельные, разлагая волновые функции $\varphi_{v_2}(\mathbf{r})$ вблизи первого атома [665]. Переходя к фурье-образам

$$\varphi_{lm}(\mathbf{r}) = \int \tilde{R}_l(k) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k}, \quad (\text{C.27})$$

где $\tilde{R}_l(k)$ — фурье-образ радиальной функции, и разлагая плоские волны по сферическим гармоникам

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\lambda\mu} i^\lambda j_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{r}) Y_{\lambda\mu}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (\text{C.28})$$

где $j_\lambda(x)$ — сферические функции Бесселя, имеем

$$\varphi_{v_2 lm}(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{v_1 lm}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) = 4\pi \sum_{\lambda\mu\eta\xi} \tilde{C}_{lm,\lambda\mu}^{\eta\xi} R_{l\eta\lambda}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}) Y_{\lambda\mu}^*(\hat{\boldsymbol{\rho}}) Y_{\eta\xi}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (\text{C.29})$$

Здесь

$$R_{l\eta\lambda}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}) = \int_0^\infty k^2 R_l(k) i^{\lambda+\eta} j_\eta(\mathbf{k}\mathbf{r}) j_\lambda(\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) dk. \quad (\text{C.30})$$

Так же как и в (С.3), оставляем только кристаллический потенциал на узле v_1 ; в этом приближении поправки неортогональности к одноэлектронным интегралам переноса отсутствуют [651]. Тогда, подставляя (С.29)

в (С.6), получаем зависимость матричных элементов переноса от магнитных квантовых чисел [660]

$$\beta_{v_1 v_2}(l_1 m_1, l_2 m_2) = 4\pi \sum_{\lambda \mu} \tilde{C}_{l_2 m_2, \lambda \mu}^{l_1 m_1} \bar{\beta}_{v_1 v_2}(l_1 l_2 \lambda) Y_{\lambda \mu}(\hat{\mathbf{p}}_{v_1 v_2}), \quad (\text{C.31})$$

где

$$\bar{\beta}_{v_1 v_2}(l_1 l_2 \lambda) = \int_0^\infty r^2 R_{l_1}(r) v(r) R_{l_2 l_1 \lambda}(r, \mathbf{p}_{v_1 v_2}) dr. \quad (\text{C.32})$$

Видно, что для четных $l_1 - l_2$ (в частности, для межзонных интегралов переноса с $l_1 = l_2$) λ четное, и для нечетных $l_1 - l_2$ (в частности, для матричных элементов $s-p$ -, $p-d$ - и $d-f$ -гибридизации) появляется угловая зависимость при $\lambda = 1$. Кулоновские вклады в (С.22) имеют качественно ту же самую анизотропию, что и результат (С.31).

В случае сильного межатомного кулоновского взаимодействия можно оставить в гамильтониане только два низших МЭ термина: $\Gamma = \{S L\}$ и $\Gamma = \{S' L'\}$. Тогда межатомный гамильтониан дает лишь постоянный сдвиг энергии и его можно опустить. Гамильтониан переноса может быть представлен через спиновые и орбитальные операторы момента, соответствующие терму Γ_n .

Наконец, отделим от X -операторов один ферми-оператор с использованием (А.21), (А.17), (А.11). Подставляя (С.31) и преобразуя произведение коэффициентов Клебша—Гордана, получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & (4\pi)^{1/2} \left(G_{\Gamma_n}^{\Gamma_{n+1}} \right)^4 \sum_{v_1 m_1 \sigma_1 \sigma} \sum_{k_1 k_2 \lambda p q k} \bar{\beta}_{v_1 v_2}(\lambda) [k_1] [k_2] [k] [p]^{1/2} \times \\ & \times [L']^2 [L]^{-1} \begin{Bmatrix} L & L & k_1 \\ l & l & k_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k_1 & l & l \\ k_2 & l & l \\ k & p & \lambda \end{Bmatrix} (-1)^q C_{l_0, \lambda 0}^{l_0} C_{l m_2, p q}^{l m_1} \times \\ & \times a_{v_1 l m_1 \sigma_1}^\dagger P_{v_1 \sigma_1 \sigma} \left[Y^{(\lambda)}(\hat{\mathbf{p}}) \times \left[L_{\lambda_1}^{(k_1)} \times L_{\lambda_2}^{(k_2)} \right]^{(\lambda)} \right]_{-q}^{(p)} P_{v_2 \sigma \sigma_2} a_{v_2 l m_2 \sigma_2}, \quad (\text{C.33}) \end{aligned}$$

где

$$\hat{P}_v = \frac{1}{2[S]} ([S'] + (-1)^{S-S'+1/2} 2(\mathbf{S}_v \boldsymbol{\sigma})).$$

Здесь $\boldsymbol{\sigma}$ — матрицы Паули, $Y^{(\lambda)}$ — неприводимый тензор с компонентами $Y_{\lambda \mu}$, векторное произведение неприводимых тензоров определяется в (В.14).

ПРИЛОЖЕНИЕ D

Межатомное электростатическое взаимодействие и вывод гамильтониана Гейзенберга

В этом приложении мы рассматриваем прямое кулоновское и обменное взаимодействия между двумя вырожденными атомными оболочками на различных узлах, стартуя с общего многоэлектронного гамильтониана кристалла (С.1). Рассмотрение этих взаимодействий позволяет установить общие свойства гамильтониана магнитных ионных систем с незамороженными орбитальными моментами.

Полагая в (С.7) $v_1 l_1 = v_3 l_3$, $v_2 l_2 = v_4 l_4$, подставляя (С.29), преобразуя произведения коэффициентов Клебша–Гордана и используя формулу умножения для сферических гармоник

$$Y_{\lambda_1 \mu_1}(\hat{\rho}) Y_{\lambda_2 \mu_2}(\hat{\rho}) = \sum_{\lambda \mu} \tilde{C}_{\lambda_1 \mu_1, \lambda_2 \mu_2}^{\lambda \mu} Y_{\lambda \mu}(\hat{\rho}), \quad (\text{D.1})$$

получаем аналогично (С.10) гамильтониан межузельного кулоновского взаимодействия [660]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{coul}}(v_1 v_2) = & (4\pi)^{1/2} \sum_{p b \lambda} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \eta_1 \eta_2} F^{(p)}(l_1 l_2 \eta_1 \eta_2 \lambda_1 \lambda_2) [b][\lambda_1][\lambda_2][l_2]^{1/2} \times \\ & \times (-1)^{\lambda_1} C(l_1 p l_1, l_2 \lambda_1 \eta_1, \eta_2 p \eta_1, l_2 \lambda_2 \eta_2, \lambda_1 \lambda_2 \lambda) \times \\ & \times \begin{Bmatrix} l_1 & \lambda_1 & \eta_1 \\ l_2 & \lambda_2 & \eta_2 \\ l & \lambda & p \end{Bmatrix} ([W_1^{(0p)} \times W_2^{(ab)}]^{(\lambda)} Y^{(\lambda)}(\hat{\rho})), \quad (\text{D.2}) \end{aligned}$$

где обобщенные интегралы Слэтера для двухузельного взаимодействия

$$F^{(p)}(l_1 l_2 \eta_1 \eta_2 \lambda_1 \lambda_2) = e^2 \int_0^\infty r_1^2 r_2^2 R_{l_1 \eta_1 \lambda_1}^*(r_2, \rho) \frac{r_<^p}{r_>^{p+1}} R_{l_1 \eta_1 \lambda_1}(r_2, \rho) R_{l_1}^2(r_1) dr_1 dr_2. \quad (\text{D.3})$$

При этом введены следующие обозначения:

$$C(a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, \dots) = \prod_i C_{a_i, b_i, c_i}^{c_i, 0}. \quad (\text{D.4})$$

Как видно из (С.9), p , $\lambda_1 + \lambda_2$ и λ четные (b также четное из-за инвариантности по отношению к обращению времени), $p \leq 2l_1$, $b \leq 2l_2$,

$\lambda \leq 2(l_1 + l_2)$. Далее используем многоэлектронное представление. В соответствии с (B.29) для каждого LS -терма можем подставить

$$W_i^{(0k)} = ([S_i][L_i])^{-1/2} \langle S_i L_i || W_i^{(0k)} || S_i L_i \rangle L_i^{(k)}, \quad (D.5)$$

где приведенный матричный элемент дается (B.28). Переход к обычным векторам производится с использованием уравнения (B.13) и факторизации сферических гармоник в соответствии с (D.1). Например,

$$(L_1^{(2)} L_2^{(2)}) = 20 \sqrt{\frac{5}{3}} \prod_{i=1,2} [L_i]^{1/2} (2L_i - 1)^{-1} (2L_i + 3)^{-1} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{3} L_1(L_1 + 1) L_2(L_2 + 1) - (\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2)^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2) \right\}, \\ (L_1^{(2)} Y^{(2)}(\hat{\rho})) = \frac{5}{\sqrt{2\pi}} \frac{[L_1]^{1/2}}{(2L_1 - 1)(2L_1 + 3)} \left\{ \frac{1}{3} L_1(L_1 + 1) - \frac{(\mathbf{L}_1 \rho)^2}{\rho^2} \right\}. \quad (D.6)$$

В классическом пределе ($L_1, L_2 \gg 1$) получаем разложение

$$\mathcal{H}_{\text{coul}}(\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2) = \sum_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha\beta\gamma} \frac{(\mathbf{L}_1 \rho)^\alpha (\mathbf{L}_2 \rho)^\beta (\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2)^\gamma}{\rho^{\alpha+\beta}}, \quad (D.7)$$

где коэффициенты Q — линейные комбинации интегралов Слэтера (D.3), показатели L_1, L_2 и $\hat{\rho}$ в каждом слагаемом четные и $\alpha + \gamma \leq 2L_1, \beta + \gamma \leq 2L_2$. Присутствуют и анизотропные члены, которые зависят от ориентации одного орбитального момента в решетке. Векторные произведения не появились, так как они преобразованы в скалярные:

$$([\mathbf{L}_1 \times \mathbf{L}_2] \rho)^2 = \det \begin{pmatrix} L_1(L_1 + 1) & (\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2) & (\mathbf{L}_1 \rho) \\ (\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2) & L_2(L_2 + 1) & (\mathbf{L}_2 \rho) \\ (\mathbf{L}_1 \rho) & (\mathbf{L}_2 \rho) & \rho^2 \end{pmatrix}. \quad (D.8)$$

Для конкретной электронной конфигурации полное число термов в серии (D.6) мало. Поэтому максимальные степени L_1 и L_2 не превосходят 2 для p -электронов и 4 для d -электронов.

При рассмотрении матричных элементов межузельного прямого обменного взаимодействия [660, 666, 667] ($v_1 l_1 = v_4 l_4, v_2 l_2 = v_3 l_3$), которые малы по перекрытию атомных волновых функций на различных узлах, необходимо принять во внимание поправки от неортогональности, поскольку они имеют тот же (второй) порядок малости. Вычисляя интеграл (C.6) для функций (C.3) и разлагая волновые функции, которые получаются вблизи узла ν с использованием (C.29), находим межузельный обменный гамильтониан [660]:

$$\mathcal{H}_{\text{exch}}(\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2) = -\frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 \lambda \kappa} (4\pi)^{1/2} [\kappa]^{3/2} (-1)^\kappa I(l_1 l_2 k_1 k_2 \lambda) \times \\ \times ([W_1^{(\kappa k_1)} \times W_2^{(\kappa k_2)}]^{(0\lambda)} Y^{(\lambda)}(\hat{\rho}_{\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2})), \quad (D.9)$$

где эффективные обменные параметры имеют вид

$$\begin{aligned}
 I(l_1 l_2 k_1 k_2 \lambda) = & \frac{1}{2} \left[\sum_{p \eta_1 \eta_2 \lambda_1 \lambda_2} \left\{ G^{(p)}(l_1 l_2 \eta_1 \eta_2 \lambda_1 \lambda_2) - \right. \right. \\
 & - \operatorname{Re} [G^{(p)}(l_1 l_2 \eta_1 \eta_2 \lambda_2) Z(l_2 \eta_2 \lambda_2)] + \frac{1}{2} G^{(p)}(l_1 \eta_1 \eta_2) Z(l_1 \eta_1 \lambda_1) Z^*(l_2 \eta_2 \lambda_2) \left. \right\} \times \\
 & \times (-1)^{l_1 - l_2} [k_1][k_2][\lambda_1][\lambda_2] \left(\frac{[l_2][\eta_1]}{[\lambda]} \right)^{1/2} \times \\
 & \times C(\eta_1 p l_1, l_1 p \eta_2, l_2 \lambda_2 \eta_2, l_2 \lambda_1 \eta_1, \lambda_1 \lambda_2 \lambda) \begin{Bmatrix} \eta_1 & \eta_2 & k_1 \\ l_1 & l_1 & p \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & \lambda_1 & \eta_1 \\ l_2 & \lambda_2 & \eta_2 \\ k_2 & \lambda & k_1 \end{Bmatrix} + \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{p \lambda_i \lambda_j \eta_i a} F^{(p)}(l_1 l_2 \eta_1 \eta_2 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4) Z(l_1 \eta_1 \lambda_1) Z(l_2 \eta_3 \lambda_3) \times \\
 & \times (-1)^{\eta_3} \prod_{i=1}^3 [\lambda_i][k_i][a] \left(\frac{[\Lambda_1][\Lambda_2][\eta_1][\eta_3]}{[\lambda]} \right)^{1/2} \times \\
 & \times C(l_1 \lambda_1 \eta_1, \eta_3 p l_1, \eta_1 \lambda_4 \eta_4, l_2 \lambda_3 \eta_3, \eta_2 p \eta_4, l_2 \lambda_2 \eta_2, \lambda_1 \lambda_4 \Lambda_1, \Lambda_1 \lambda_3 \Lambda_2, \Lambda_2 \lambda_2 \lambda) \times \\
 & \times \begin{Bmatrix} l_1 & \eta_4 & \Lambda_1 \\ \lambda_4 & \lambda_1 & \eta_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & a & \Lambda_2 \\ \Lambda_1 & \gamma_3 & \eta_3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & \eta_3 & \Lambda_1 \\ l_1 & \Lambda_1 & \eta_4 \\ k & a & \eta_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & \lambda_2 & \eta_2 \\ l_2 & \Lambda_2 & a \\ k & \lambda & k_1 \end{Bmatrix} \left. \right] + \\
 & + \frac{1}{2} [\{v_1 l_1 k_1\} \leftrightarrow \{v_2 l_2 k_2\}]^*, \quad (\text{D.10})
 \end{aligned}$$

где $k_1 + k_2$ и λ — четные, $k_1 \leq 2l_1$, $k_2 \leq 2l_2$, $\lambda \leq 2(l_1 + l_2)$, $\kappa \leq 1$. Здесь мы вводим двухузельные «интегралы Слэтера»

$$\begin{aligned}
 G^{(p)}(l_1 l_2 \eta_1 \eta_2 \lambda_1 \lambda_2) = e^2 \int r_1^2 r_2^2 R_{l_1}(r_1) R_{l_2 \eta_2 \lambda_2}^*(r_2, \rho) \frac{r_{<}^p}{r_{>}^{p+1}} \times \\
 \times R_{l_2 \eta_1 \lambda_2}(r_1, \rho) R_{l_1}(r_2) dr_1 dr_2, \quad (\text{D.11})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G^{(p)}(l_1 l_2 \eta_1 \eta_2 \lambda_1) = e^2 \int r_1^2 r_2^2 R_{l_1}(r_1) R_{\eta_2}(r_2) \frac{r_{<}^p}{r_{>}^{p+1}} R_{l_2 \eta_1 \lambda_1}(r_1, \rho) R_{l_1}(r_2) dr_1 dr_2, \\
 (\text{D.12})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G^{(p)}(l \eta_1 \eta_2) = e^2 \int r_1^2 r_2^2 R_l(r_1) R_{\eta_2}(r_2) \frac{r_{<}^p}{r_{>}^{p+1}} R_{\eta_1}(r_1) R_l(r_2) dr_1 dr_2, \quad (\text{D.13})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F^{(p)}(l_1 l_2 \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4) = e^2 \int r_1^2 r_2^2 R_{l_1}(r_1) R_{l_2 \eta_2 \lambda_2}^*(r_2, \rho) \frac{r_{<}^p}{r_{>}^{p+1}} \times \\
 \times R_{l_3 \eta_3 \lambda_3}(r_1, \rho) R_{\eta_1 \eta_4 \lambda_4}(r_2, \rho) dr_1 dr_2, \quad (\text{D.14})
 \end{aligned}$$

а интегралы неортогональности

$$Z(l_1\lambda) = \int_0^\infty r^2 R_l(r) R_{l_1\lambda}(r, \rho) dr. \quad (D.15)$$

Полагая $k_1 = k_2 = \lambda = 0$, получаем аналогично (C.16) спиновый гамильтониан

$$\sum_{\kappa} \mathcal{H}_{\text{exch}}^{(\kappa 0)}(\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2) = -\frac{1}{2} I(l_1 l_2 000) [n_1 n_2 + 4(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2)]. \quad (D.16)$$

При $k_1 = k_2 = 1$, $\kappa = 0$ находим орбитальный обменный гамильтониан

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{exch}}^{(01)}(\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2) = & -\frac{1}{2} (l_1(l_1 + 1)l_2(l_2 + 1))^{-1/2} \times \\ & \times \left\{ I(l_1 l_2 110)(\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2) + (8\pi)^{-1/2} I(l_1 l_2 112) \left[\frac{1}{3}(\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2) - \frac{(\mathbf{L}_1 \boldsymbol{\rho})(\mathbf{L}_2 \boldsymbol{\rho})}{\rho^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (D.17)$$

Для всех других вкладов нам придется перейти к операторам $S^{(\kappa)}$ и $L^{(k)}$ для фиксированного термина с использованием (B.29). Тогда получаем разложение

$$\mathcal{H}_{\text{exch}}(\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2) = - \sum_{\alpha\beta\gamma\kappa} I_{\alpha\beta\gamma\kappa} \frac{(\mathbf{L}_1 \boldsymbol{\rho})^\alpha (\mathbf{L}_2 \boldsymbol{\rho})^\beta (\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2)^\gamma (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2)^\kappa}{\rho^{\alpha+\beta}} \quad (D.18)$$

с четными $\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma \leq 2l_1$, $\beta + \gamma \leq 2l_2$, $\kappa = 0, 1$. Необходимо отметить, что степени операторов орбитальных моментов в (D.6), (D.18) ограничены при микроскопическом рассмотрении не только $2L$ (как следует из кинематических соотношений), но также и $2l$. Члены высшего порядка по спиновым операторам, например биквадратичный обмен, не появляются в (D.18), так как спин электрона $s = 1/2$. Такие члены могут быть получены от поправок высших порядков по неортогональности [656, 668]. Однако они значительно меньше по перекрытию волновых функций различных узлов.

Рассмотренной выше двухузельной задачи, вообще говоря, недостаточно для получения обменного гамильтониана кристалла. Но пренебрежение многоузельными членами оправдано в приближении ближайших соседей. Поправки к двухцентровому приближению особенно важны, если несколько ближайших соседей образуют равносторонние треугольники (например, для гцк- и гпу-решеток).

Заметим, что электростатическое взаимодействие может быть исследовано прямым использованием представления МЭ волновых функ-

ций [655]. Получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(v_1 v_2) = & \int \prod_{ij} \Psi_{v_1 \Gamma_1}^* (\{x_i\}) \Psi_{v_2 \Gamma_2}^* (\{x'_j\}) \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \times \\ & \times (1 - P_{ij}) \Psi_{v_1 \Gamma_3} (\{x_i\}) \Psi_{v_2 \Gamma_4} (\{x'_j\}) X_{v_1} (\Gamma_1, \Gamma_3) X_{v_2} (\Gamma_2, \Gamma_4) dx_i dx'_j, \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

где P_{ij} — оператор перестановки. Подобный подход не дает непосредственно результаты (D.16), (D.17) и требует суммирования генеалогических коэффициентов. Однако он позволяет учесть зависимость радиальных волновых функций от МЭ квантовых чисел, которые появляются, например, в приближении Хартри—Фока, и поэтому является более общим.

В случае сильного (в сравнении с кристаллическим полем) спин-орбитального взаимодействия орбитальный и спиновый моменты складываются в полный момент J (схема Рассела—Саундерса, подходящая для редкоземельных ионов). В кулоновском члене спин-орбитальное взаимодействие приводит к замене $L_i \rightarrow J_i$ в соответствии с (B.18). Для обменного члена необходимо произвести дополнительные преобразования. Используя (B.16) и суммируя коэффициенты Клебша—Гордана, выводим результат (D.9) с заменой:

$$\begin{aligned} [W_1^{(\lambda k_1)} W_2^{(\lambda k_2)}]^{(0\lambda)} \rightarrow & [\kappa]^{-1/2} \sum_{p_1 p_2} [J_1^{(p_1)} \times J_2^{(p_2)}]^{(\lambda)} \begin{Bmatrix} p_1 & p_2 & \lambda \\ k_1 & k_2 & \kappa \end{Bmatrix} \times \\ & \times \prod_{i=1,2} [p_i] ([S_i] [L_i] [J_i])^{1/2} \begin{Bmatrix} J_i & S_i & L_i \\ J_i & S_i & L_i \\ p_i & \kappa & k_i \end{Bmatrix} \langle S_i L_i \| W_i^{(\lambda k_i)} \| S_i L_i \rangle. \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

Поэтому разложение обменного гамильтониана имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{exch}}(v_1 v_2) = - \sum_{\alpha\beta\gamma} I_{\alpha\beta\gamma} \frac{(\mathbf{J}_1 \boldsymbol{\rho})^\alpha (\mathbf{J}_2 \boldsymbol{\rho})^\beta (\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2)^\gamma}{\rho^{\alpha+\beta}}, \quad (\text{D.21})$$

где $\alpha + \gamma \leq 2l_1 + 1$, $\beta + \gamma \leq 2l_2 + 1$, $\alpha + \beta$ — четное.

В пределе сильного спин-орбитального взаимодействия, учитывая только эффекты кристаллического поля, можно получить антисимметричное обменное взаимодействие типа Дзялошинского—Мория $K_{12}[\mathbf{J}_1 \times \mathbf{J}_2]$. В отличие от случая слабой спин-орбитальной связи, рассмотренной Мория [669], где антисимметричный обмен определяется матричными элементами орбитального момента, компоненты псевдовектора K_{ij} даются матричными элементами электростатического взаимодействия в локальной системе координат [666].

Кроме «потенциального» обмена (D.9), исследуем «кинетическое» обменное взаимодействие. Мы рассмотрим вырожденную модель Хаббарда (C.21) с большим кулоновским взаимодействием.

В основном состоянии электронные конфигурации для всех узлов отвечают одному и тому же SL -терму, поэтому теория возмущений применима. Кинетический обмен появляется во втором порядке по переносу:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} = 2 \sum_{v_1 m_1 \sigma_1} \beta_{v_1 v_2}(l m_1, l m_2) \beta_{v_2 v_1}(l m_3, l m_4) \sum_{\Gamma_n^{(i)} \Gamma_{n-1} \Gamma_{n+1}} (2E_{\Gamma_n} - E_{\Gamma_{n+1}} - E_{\Gamma_{n-1}})^{-1} \times \\ \times \langle \Gamma_{n+1} | a_{v_1 l m_1 \sigma_1}^\dagger | \Gamma_{n-1} \rangle \langle \Gamma_{n-1} | a_{v_1 l m_4 \sigma_2} | \Gamma_n' \rangle \langle \Gamma_n'' | a_{v_2 l m_2 \sigma_1} | \Gamma_{n+1} \rangle \langle \Gamma_{n+1} | a_{v_2 l m_3 \sigma_2}^\dagger | \Gamma_n''' \rangle \times \\ \times X_{v_1}(\Gamma_n, \Gamma_n') X_{v_2}(\Gamma_n'', \Gamma_n'''), \quad (D.22) \end{aligned}$$

где сумма по $\Gamma^{(i)}$ означает сумму по проекциям момента терма $\Gamma_n = \{S L \mu M\}$. В частности, для s -зон получаем стандартный результат для кинетического обмена Андерсона (4.8).

Вообще говоря, в проблеме кинетического обмена для вырожденных зон мы не можем использовать двойные неприводимые тензорные операторы (B.21), поскольку знаменатели в (D.22) зависят от МЭ квантовых чисел S, L виртуальных состояний. Это может быть, однако, сделано, если принять во внимание только зависимость E_Γ от числа электронов (C.20), что дает

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{v_1 v_2} \left\{ \frac{\bar{\beta}_{v_1 v_2}^2(l l)}{F^{(0)}(l l)} \right\} \{n_1 n_2 + 4(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2) - [l](n_1 + n_2)\}. \quad (D.23)$$

Взаимодействие (D.23) антиферромагнитное и преобладает, как правило, над потенциальным обменным взаимодействием (D.9). Необходимо отметить, что кинетическое обменное взаимодействие остается даже в пределе $F^{(2)} = U \rightarrow \infty$ благодаря поправкам неортогональности (второй член в (C.25)).

В общем случае следует напрямую применить подход МЭ операторов. Подставляя выражения для матричных элементов ферми-операторов (A.30), принимая во внимание m -зависимость интегралов переноса (C.31) и выполняя суммирование коэффициентов Клебша–Гордана, находим [660]

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} = (4\pi)^{1/2} n(n+1) \sum_{\substack{v_i k_i \lambda_i \\ \{S_{n\pm 1}, L_{n\pm 1}\}}} (G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} G_{\Gamma_n}^{\Gamma_{n+1}})^2 \frac{\bar{\beta}_{v_1 v_2}(l l \lambda_1) \bar{\beta}_{v_1 v_2}(l l \lambda_2)}{E_{\Gamma_{n+1}} + E_{\Gamma_{n-1}} - 2E_{\Gamma_n}} \times \\ \times C(l \lambda_1 l, l \lambda_2 l, \lambda_1 \lambda_2 \lambda) [l][\lambda_1][\lambda_2][k_1][k_2][L_{n+1}][\lambda]^{-1/2} \times \\ \times (-1)^{L_{n+1} - L_{n-1}} \begin{Bmatrix} L & L & k_1 \\ l & l & L_{n-1} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L & k_2 \\ l & l & L_{n+1} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & \lambda \\ l & l & \lambda_1 \\ l & l & l_2 \end{Bmatrix} \times \\ \times ([L_1^{(k_1)} \times L_2^{(k_2)}]^{(\lambda)} Y^{(\lambda)}(\hat{\mathbf{p}}_{1,2})) (-1 + 4(-1)^{S_{n+1} - S_{n-1}} ([S_{n+1}][S_{n-1}])^{-1} (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2)), \quad (D.24) \end{aligned}$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda$ и $k_1 + k_2$ — четное, $\lambda_1, \lambda_2 \leq 2l$, $k_1, k_2, k \leq 2l, 2L$. Переходя к обычным векторам, получаем мультипольное разложение в той же форме, как и в (D.18). Гамильтониан (D.24) содержит только билинейные члены по спиновым операторам. Биквадратичный обмен может быть получен в четвертом порядке теории возмущений [661, 668–670], что также соответствует высшим поправкам по перекрытию.

Знак вкладов от виртуальных конфигураций Γ_{n-1} и Γ_{n+1} в эффективный обменный параметр ($k_1 = k_2 = 0$) определяется их спинами. Связь антиферромагнитна, если $S_{n+1} = S_{n-1} = S_n \pm \frac{1}{2}$, и ферромагнитна, если $S_{n+1} - S_{n-1} = \pm 1$.

Похожие правила для связи между орбитальным моментом ($k_1 = k_2 = 1, \lambda_1 = \lambda_2 = 0$) возникают после подстановки явных значений для $6j$ -коэффициентов в (D.24). Орбитальное обменное взаимодействие «антиферромагнитно», если обе разности

$$\Delta_{\pm} = L(L+1) + l(l+1) - L_{n\pm 1}(L_{n\pm 1} + 1) \quad (\text{D.25})$$

имеют одинаковый знак, и «ферромагнитно» — в противоположном случае.

В реальных ситуациях форма обменных гамильтонианов сильно модифицируется кристаллическим полем (КП), которое замораживает (по крайней мере, частично) орбитальный момент. Даже для среднего КП следует рассматривать вместо многоэлектронных SL -термов соответствующие неприводимые представления точечных групп. Кроме того, перекрытие между частично занятыми $d(f)$ -оболочками, а следовательно, прямой обмен, как правило, малы, поэтому нужно учесть более сложные механизмы косвенного обменного взаимодействия посредством немагнитных атомов [661]. Кинетический обмен можно рассматривать как частный случай косвенного обменного взаимодействия (косвенное взаимодействие через валентную зону). Случай узких зон металлов или полупроводников с частичным заполнением, где обменное взаимодействие передается носителями тока (ситуация «двойного обмена») [668], может быть описан с помощью модели Хаббарда и s - d -обменной модели с сильными корреляциями. Соответствующие гамильтонианы (D.24), (I.10) описывают взаимодействие электронов со спиновыми и орбитальными степенями свободы. Тогда обменное взаимодействие не сводится к гейзенберговской форме.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Спиновые волны в гейзенберговских магнетиках и метод функций Грина

Экспоненциальное поведение намагниченности при низких температурах в приближении среднего поля (4.20) противоречит экспериментальным данным и для изоляторов, и для металлических ферромагнетиков. При $T \ll T_C$ спектр возбуждений и термодинамика в модели Гейзенберга могут быть детально исследованы. Это достигается переходом от спиновых операторов S^z , $S^\pm = S^x \pm iS^y$ к бозе-операторам, которые соответствуют слабо взаимодействующим возбуждениям в ферромагнетике — спиновым волнам (магнонам). Самый простой способ сделать этот переход — использовать представление Гольштейна—Праймова:

$$S^z = S - b^\dagger b, \\ S^+ = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{1}{2S} b^\dagger b\right)^{1/2} b, \quad S^- = (2S)^{1/2} b^\dagger \left(1 - \frac{1}{2S} b^\dagger b\right)^{1/2}. \quad (\text{E.1})$$

Фактически это представление хорошо определено только на базисе физических состояний, для которых отклонения спина (числа заполнения магнонов) на узле не превышают $2S$. В отличие от (E.1), представление идеальных бозонов Дайсона—Малеева

$$S^z = S - b^\dagger b, \quad S^+ = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{1}{2S} b^\dagger b\right) b, \quad S^- = (2S)^{1/2} b^\dagger \quad (\text{E.2})$$

не содержит иррациональных функций от операторов Бозе, но является неэрмитовым, что приводит к ошибкам, которые экспоненциально малы при низких температурах.

Выполняя разложение (E.1) по квазиклассическому параметру $1/2S$, приводим гамильтониан Гейзенберга (4.9) к виду

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{q}\mathbf{r}} (J_{\mathbf{q}} + J_{\mathbf{p}} - 2J_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}) b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{r}}^\dagger b_{\mathbf{p}} b_{\mathbf{q}+\mathbf{r}-\mathbf{p}} + \dots, \quad \omega_{\mathbf{q}} = 2S(J_0 - J_{\mathbf{q}}). \quad (\text{E.3})$$

Первый член гамильтониана (E.3) описывает систему магнонов с частотами $\omega_{\mathbf{q}}$, второй член — динамическое взаимодействие (магнон-магнонное рассеяние). При малом q для кубической решетки получаем

$$\omega_{\mathbf{q}} = Dq^2, \quad D = \frac{1}{3} J_0 S \approx \frac{T_C}{S + 1}. \quad (\text{E.4})$$

Величина D называется константой спин-волновой жесткости. Зависящие от температуры поправки к спин-волновому спектру, обусловленные магнон-магнонным взаимодействием, получаются расщеплением второго члена (E.3) с использованием теоремы Вика

$$\delta\omega_{\mathbf{q}} = 2 \sum_{\mathbf{p}} (J_{\mathbf{q}} + J_{\mathbf{p}} - J_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - J_0) N_{\mathbf{p}}, \quad N_{\mathbf{q}} = \langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \rangle \quad (\text{E.5})$$

и пропорциональны $T^{5/2}$. Температурная зависимость намагниченности соответствует закону Блоха

$$\delta\langle S^z \rangle = - \sum_{\mathbf{p}} N_{\mathbf{p}} = - \frac{v_0}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{q^2}{\exp(Dq^2/T) - 1} dq = -\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{v_0}{8\pi^{3/2}} \left(\frac{T}{D}\right)^{3/2}, \quad (\text{E.6})$$

где v_0 — объем кристаллической ячейки, $\zeta(x)$ — дзета-функция Римана.

Теперь обсудим случай антиферромагнетика. Будем рассматривать общий случай спиральной структуры, описываемой волновым вектором \mathbf{Q} . Соответствующая классическая спиновая конфигурация записывается следующим образом:

$$\langle S_i^x \rangle = S \cos \mathbf{Q}\mathbf{R}_i, \quad \langle S_i^y \rangle = S \sin \mathbf{Q}\mathbf{R}_i, \quad \langle S_i^z \rangle = 0. \quad (\text{E.7})$$

В частности, для обычного «шахматного» упорядочения в простой кубической решетке имеем $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, \pi)$, а в случае ферромагнитных плоскостей с чередующимся направлением намагниченности $\mathbf{Q} = (0, 0, \pi)$. Удобно ввести локальную систему координат, в которой спины на каждом узле направлены вдоль новой локальной z -оси:

$$\begin{aligned} S_i^x &\rightarrow S_i^z \cos \mathbf{Q}\mathbf{R}_i - S_i^y \sin \mathbf{Q}\mathbf{R}_i, \\ S_i^y &\rightarrow S_i^z \sin \mathbf{Q}\mathbf{R}_i + S_i^x \cos \mathbf{Q}\mathbf{R}_i, \quad S_i^z \rightarrow -S_i^x. \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

Переходя от операторов спина в локальной системе координат к операторам спиновых отклонений с использованием (E.1), представим гамильтониан Гейзенберга в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{\mathbf{q}} \left[C_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} D_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) \right] + \dots, \\ C_{\mathbf{q}} &= S \left[2J_{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} (J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} + J_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}}) - J_{\mathbf{q}} \right], \\ D_{\mathbf{q}} &= S \left[\frac{1}{2} (J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} + J_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}}) - J_{\mathbf{q}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

Гамильтониан (E.9) может быть диагонализирован преобразованием Боголюбова—Тябликова:

$$b_{\mathbf{q}} = u_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}} - v_{\mathbf{q}} \beta_{-\mathbf{q}}^{\dagger}, \quad (\text{E.10})$$

$$u_{\mathbf{q}}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}} + 1 \right), \quad v_{\mathbf{q}}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}} - 1 \right),$$

и в результате получаем

$$\mathcal{H} = \text{const} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}}^{\dagger} \beta_{\mathbf{q}} + \dots, \quad (\text{E.11})$$

где спин-волновой спектр имеет вид

$$\omega_{\mathbf{q}} = (C_{\mathbf{q}}^2 - D_{\mathbf{q}}^2)^{1/2} = 2S \left\{ \left[J_{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} (J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} + J_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}}) \right] [J_{\mathbf{Q}} - J_{\mathbf{q}}] \right\}^{1/2}. \quad (\text{E.12})$$

Частота спиновой волны стремится к нулю при $q \rightarrow 0$ и при $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{Q}$, причем q -зависимость линейна, в отличие от случая ферромагнетика (здесь не обсуждается магнитная анизотропия, которая приводит к искажению спектра спиновых волн при малых q , $|\mathbf{q} - \mathbf{Q}|$ [15, 16]). Используя теорему Вика для четверных членов, которыми мы пренебрегли в гамильтониане (E.9), можно получить поправки к $C_{\mathbf{q}}$ и $D_{\mathbf{q}}$ из-за магнон-магнонного взаимодействия:

$$\begin{aligned} \delta C_{\mathbf{q}} = & -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}} (4J_{\mathbf{Q}} + 2J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}-\mathbf{p}} + 2J_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}-\mathbf{p}} - 2J_{\mathbf{p}} - 2J_{\mathbf{Q}} - \\ & - J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} - J_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}} - 2J_{\mathbf{Q}+\mathbf{p}}) \langle b_{\mathbf{p}}^{\dagger} b_{\mathbf{p}} \rangle - \sum_{\mathbf{p}} (J_{\mathbf{Q}+\mathbf{p}} - J_{\mathbf{p}}) \langle b_{\mathbf{p}}^{\dagger} b_{-\mathbf{p}} \rangle, \\ \delta D_{\mathbf{q}} = & -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}} (J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} + 2J_{\mathbf{Q}+\mathbf{p}} + J_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}} - 2J_{\mathbf{q}} - 2J_{\mathbf{p}}) \langle b_{\mathbf{p}}^{\dagger} b_{\mathbf{p}} \rangle + \\ & + \sum_{\mathbf{p}} (J_{\mathbf{Q}+\mathbf{p}} + J_{\mathbf{p}}) \langle b_{\mathbf{p}}^{\dagger} b_{-\mathbf{p}} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

Низкотемпературное поведение намагниченности подрешетки описывается как

$$\bar{S} = \langle S^z \rangle = S - \langle b^{\dagger} b \rangle = S - \sum_{\mathbf{q}} [u_{\mathbf{q}}^2 N_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}}^2 (1 + N_{\mathbf{q}})], \quad (\text{E.14})$$

поэтому

$$\delta \bar{S}(T) \sim - \left(\frac{T}{T_N} \right)^2.$$

Спин-волновой подход позволяет получить интерполяционное описание ферромагнетика Гейзенберга во всем температурном диапазоне. Это сделано Тябликовым [357] с использованием метода функций Грина.

Определим антикоммутирующую (коммутирующую) двухвременную запаздывающую функцию Грина для операторов A и B [671]:

$$\langle\langle A|B \rangle\rangle_E^{\pm} = \int_{-\infty}^0 \langle [e^{i\mathcal{H}t} A e^{-i\mathcal{H}t}, B]_{\pm} \rangle e^{iEt} dt, \quad \text{Im } E > 0. \quad (\text{E.15})$$

Функция Грина (E.15) удовлетворяет уравнению движения

$$E\langle\langle A|B\rangle\rangle_E^\pm = \langle[A, B]_\pm\rangle + \langle\langle[A, \mathcal{H}]|B\rangle\rangle_E^\pm \quad (\text{E.16a})$$

или

$$E\langle\langle A|B\rangle\rangle_E^\pm = \langle[A, B]_\pm\rangle + \langle\langle A|[\mathcal{H}, B]\rangle\rangle_E^\pm \quad (\text{E.16b})$$

и таким образом выражается через более сложные функции Грина. Как видно из (E.16), удобно использовать коммутаторную функцию Грина для операторов бозе-типа A, B (для которых коммутатор $[A, B]$, стоящий под знаком среднего, будет «более простым» оператором), и антикоммутаторную — для операторов ферми-типа. В случаях свободных бозонов и фермионов, для которых гамильтониан имеет диагональную форму, уравнения (E.16) упрощаются и

$$\langle\langle b_{\mathbf{q}}|b_{\mathbf{q}}^\dagger\rangle\rangle_\omega^- = \frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{q}}}, \quad \langle\langle c_{\mathbf{k}}|c_{\mathbf{k}}^\dagger\rangle\rangle_E^+ = \frac{1}{E - E_{\mathbf{k}}}. \quad (\text{E.17})$$

Вычисление функции Грина позволяет получить соответствующие термодинамические средние, используя спектральное представление

$$\langle BA\rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \langle\langle A|B\rangle\rangle_{E+i\delta}^\pm \frac{1}{e^{E/T} \pm 1} dE. \quad (\text{E.18})$$

В частности, из (E.17) получаем

$$\langle b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}\rangle = N_{\text{B}}(\omega_{\mathbf{q}}), \quad \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}}\rangle = f(E_{\mathbf{k}}). \quad (\text{E.19})$$

В общем случае бесконечную последовательность уравнений (E.16) можно «расцепить», выражая функции Грина более высокого порядка через простые функции. В случае взаимодействующих квазичастиц функция Грина может быть представлена через уравнение Дайсона

$$\langle\langle b_{\mathbf{q}}|b_{\mathbf{q}}^\dagger\rangle\rangle_\omega = [\omega - \omega_{\mathbf{q}} - \Pi_{\mathbf{q}}(\omega)]^{-1}, \quad \langle\langle c_{\mathbf{k}}|c_{\mathbf{k}}^\dagger\rangle\rangle_E = [E - E_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\mathbf{k}}(E)]^{-1}. \quad (\text{E.20})$$

Вещественная часть собственной энергии Σ (или поляризаационного оператора Π) дает энергетический сдвиг, а мнимая часть определяет затухание квазичастиц. При условии, что гамильтониан взаимодействия содержит малый параметр, метод уравнений движения позволяет в удобном виде провести разложение теории возмущений. В частности, применяя оба уравнения (E.16), получаем выражение для собственной энергии

$$\Sigma_{\mathbf{k}}(E) = \Lambda_{\mathbf{k}} + \langle\langle[c_{\mathbf{k}}, \mathcal{H}_{\text{int}}] - \Lambda_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} | [c_{\mathbf{k}}^\dagger, \mathcal{H}_{\text{int}}] - \Lambda_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger\rangle\rangle_E^{\text{irr}}, \quad (\text{E.21})$$

$$\Lambda_{\mathbf{k}} = \langle\langle[c_{\mathbf{k}}, \mathcal{H}_{\text{int}}], c_{\mathbf{k}}^\dagger\rangle\rangle,$$

где индекс «irr» означает, что расходящиеся вклады, содержащие знаменатели $(E - \varepsilon_{\mathbf{k}})^n$, должны быть опущены при дальнейших вычислениях

неприводимой функции Грина в (E.21). В нашей книге метод двух-временной запаздывающей функции Грина применяется к различным многоэлектронным моделям, описывающим сильно коррелированные d - и f -системы. В теории переходных металлов данная методика очень полезна, так как приходится иметь дело с операторами, которые не обладают простыми коммутационными соотношениями, и, таким образом, стандартные диаграммные разложения [27] неприменимы. Таковыми являются многоэлектронные X -операторы ферми- и бозе-типа (приложение А) и спиновые операторы (приложение В).

Рассмотрим вывод уравнения Тябликова для намагниченности в модели Гейзенберга со спином $S = 1/2$ (общий случай обсуждается в приложении F с использованием подхода X -операторов Хаббарда). Запишем уравнение движения для коммутаторной поперечной спиновой функции Грина:

$$(\omega - H)\langle\langle S_{\mathbf{q}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega} = 2\langle S^z \rangle + 2 \sum_{\mathbf{p}} (J_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - J_{\mathbf{p}})\langle\langle S_{\mathbf{p}}^z S_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega}.$$

Выполняя простейшее расщепление для различных узлов решетки, имеем

$$\langle\langle S_{\mathbf{q}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega} = \frac{2\langle S^z \rangle}{\omega - \omega_{\mathbf{q}}}, \quad \omega_{\mathbf{q}} = 2\langle S^z \rangle(J_0 - J_{\mathbf{q}}) + H. \quad (\text{E.22})$$

Присутствие множителя $2\langle S^z \rangle$ по сравнению с (E.17) связано с небозевскими коммутационными соотношениями для операторов спина. Результат (E.22) справедлив для произвольного значения S . Для $S = 1/2$, используя (E.18) и тождество

$$S_i^z = \frac{1}{2} - S_i^- S_i^+, \quad (\text{E.23})$$

получаем самосогласованное уравнение для $\langle S^z \rangle$

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \left[1 + 2 \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{B}}(\omega_{\mathbf{q}}) \right]^{-1},$$

которое может быть преобразовано к виду

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \left[\sum_{\mathbf{q}} \text{cth} \frac{2\langle S^z \rangle(J_0 - J_{\mathbf{q}}) + H}{T} \right]^{-1}. \quad (\text{E.24})$$

Уравнение (E.24) отличается от уравнения в приближении среднего поля (4.14) присутствием дисперсии (q -зависимости) спектра возбуждения. Такой подход удовлетворительно описывает термодинамику модели Гейзенберга как при высоких, так и при низких температурах, хотя члены более высокого порядка в низкотемпературном разложении не вполне

согласуются со строгими результатами Дайсона (в частности, появляются «паразитные» T^3 -члены в намагниченности). Многочисленные попытки улучшить область спин-волнового описания, используя более сложные процедуры расщепления (см. [357]), привели к ухудшению интерполяции. Значения ферромагнитной и парамагнитной температур Кюри в приближении Тябликова для произвольного значения S имеют вид

$$T_C = \frac{S(S+1)}{3} \left(\sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{J_0 - J_{\mathbf{q}}} \right)^{-1}, \quad (\text{E.25})$$

$$\theta = \frac{S(S+1)}{3} J_0 \quad (\text{E.26})$$

и несколько различаются (результат теории среднего поля (4.18) получается из (E.25) усреднением знаменателя по \mathbf{q} , т. е. в низшем порядке по $1/z$). Соответствующие выражения для антиферромагнетика получаются из (E.25), (E.26) заменой $J_0 \rightarrow J_Q$, $\theta \rightarrow -\theta$.

Наконец, обсудим еще один метод в теории гейзенберговских магнетиков [672]. Чтобы учесть кинематические взаимодействия, в этом подходе в представление Дайсона–Малеева (E.2) вводятся вспомогательные псевдофермионные операторы c :

$$\begin{aligned} S^z &= S - b^\dagger b - (2S+1)c^\dagger c, & S^- &= (2S)^{1/2} b^\dagger, \\ S^+ &= (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{1}{2S} b^\dagger b \right) b - 2(2S+1)(2S)^{1/2} b c^\dagger c. \end{aligned} \quad (\text{E.27})$$

Функция распределения бездисперсионных фермионов оказывается следующей:

$$\langle c_i^\dagger c_i \rangle = -N_B \langle (2S+1)\tilde{H} \rangle, \quad \tilde{H} = H + 2J_0 \langle S^z \rangle. \quad (\text{E.28})$$

Видно, что псевдофермионные операторы исключают нефизические состояния, так что становится возможной экстраполяция к высоким температурам. В частности, пренебрегая дисперсией спиновых волн, получаем из (E.27), (E.28)

$$\langle S^z \rangle = S - N_B \langle \tilde{H} \rangle + (2S+1)N_B \langle (2S+1)\tilde{H} \rangle = S - B_S \left(\frac{S\tilde{H}}{T} \right). \quad (\text{E.29})$$

Таким образом, мы опять выводим уравнение для намагниченности в приближении среднего поля (4.15).

ПРИЛОЖЕНИЕ F

Метод операторов Хаббарда в модели Гейзенберга

Использование операторов Хаббарда дает возможность простым способом получить главные результаты теории гейзенберговских магнетиков. В частности, этот формализм позволяет учесть сильную одноионную магнитную анизотропию в нулевом приближении [673–677]. Гамильтониан модели Гейзенберга с произвольной одноузельной анизотропией имеет вид

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \mathcal{H}_a = - \sum_{\mathbf{q}} J_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} + \mathcal{H}_a, \quad (\text{F.1})$$

$$\mathcal{H}_a = \sum_i \varphi(S_i^x, S_i^y, S_i^z, H), \quad (\text{F.2})$$

где $J_{\mathbf{q}}$ — фурье-компоненты обменных параметров, H — внешнее магнитное поле, φ — произвольная функция. Следует заметить, что, согласно результатам приложения С, гамильтониан (F.1) с $\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{L}$ описывает систему взаимодействующих орбитальных моментов в промежуточном кристаллическом поле, причем \mathcal{H}_a имеет смысл гамильтониана кристаллического электрического поля. Таким образом, анизотропная модель Гейзенберга может применяться к проблеме замораживания орбитальных моментов. Сначала рассмотрим ферромагнетик с «легкой осью», для которого

$$\mathcal{H}_a = - \sum_i \varphi(S_i^z) - H \sum_i S_i^z. \quad (\text{F.3})$$

Используем представление операторов момента через операторы Хаббарда (приложение В)

$$S_i^{\pm} = \sum_{M=-S}^S \gamma_S(\pm M) X_i(M \pm 1, M), \quad S_i^z = \sum_{M=-S}^S M X_i(M, M),$$

$$\gamma_S(M) \equiv [(S - M)(S + M + 1)]^{1/2}. \quad (\text{F.4})$$

Тогда гамильтониан анизотропии примет диагональную форму:

$$\mathcal{H}_a = - \sum_{iM} [\varphi(M) + HM] X_i(M, M). \quad (\text{F.5})$$

Удобно ввести коммутаторные функции Грина

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \langle\langle S_{\mathbf{q}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega}, \quad G_{\mathbf{q}M}(\omega) = \langle\langle X_{\mathbf{q}}(M + 1, M) | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega}. \quad (\text{F.6})$$

Запишем уравнение движения, в котором выполним простейшее расцепление, соответствующее расцеплению Тябликова на различных узлах (E.22):

$$\begin{aligned} (\omega - H - \varphi(M+1) + \varphi(M) - 2J_0\langle S^z \rangle)G_{\mathbf{q}M}(\omega) = \\ = \gamma_S(M)(N_{M+1} - N_M)[1 - J_{\mathbf{q}}G_{\mathbf{q}}(\omega)], \quad (\text{F.7}) \\ N_M = \langle X(M, M) \rangle. \end{aligned}$$

После суммирования по M получаем

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{\Phi_S(\omega)}{1 + J_{\mathbf{q}}\Phi_S(\omega)}, \quad (\text{F.8})$$

где

$$\Phi_S(\omega) = \sum_M \frac{\gamma_S^2(M)(N_{M+1} - N_M)}{\omega - H - \varphi(M+1) + \varphi(M) - 2J_0\langle S^z \rangle}. \quad (\text{F.9})$$

Структура выражения (F.8) напоминает функцию Грина в теории коллективизированного электронного магнетизма (см. приложения G, H). Спектр возбуждений определяется уравнением

$$1 + J_{\mathbf{q}}\Phi_S(\omega) = 0 \quad (\text{F.10})$$

и содержит $2S$ ветвей. Выражения (F.7), (F.8) позволяют вычислить числа заполнения N_M и получить самосогласованное уравнение для намагниченности:

$$\langle S^z \rangle = \sum_M MN_M. \quad (\text{F.11})$$

Для простоты ограничимся анализом этого уравнения в изотропном случае, когда (F.8) сводится к (E.22). Используя правила умножения для операторов Хаббарда и спектральное представление (E.18), получим

$$\langle S_i^- X_i(M+1, M) \rangle = \gamma_S(M)N_M = \gamma_S(M)(N_{M+1} - N_M) \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{B}}(\omega_{\mathbf{q}}). \quad (\text{F.12})$$

Тогда система для N_M имеет вид

$$N_M = (N_{M+1} - N_M)P_S, \quad \sum_M N_M = 1, \quad P_S \equiv \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{B}}(\omega_{\mathbf{q}}). \quad (\text{F.13})$$

Решая эту систему, получаем уравнение для $\langle S^z \rangle$ [675]:

$$\langle S^z \rangle = S B_S \left(-S \ln \left(\frac{P_S}{1 + P_S} \right) \right). \quad (\text{F.14})$$

Уравнение (F.14) несколько отличается от стандартного [357] и является более удобным. Теперь обсудим общий случай [675–677]. Гамильтониан (F.2) может быть диагонализирован, что дает

$$\mathcal{H}_a |\Psi_{\mu}\rangle = E_{\mu} |\Psi_{\mu}\rangle. \quad (\text{F.15})$$

Собственные функции ψ_μ могут быть выражены через собственные функции $|M\rangle$ оператора S^z :

$$|\psi_\mu\rangle = \sum_M c_{\mu M} |M\rangle. \quad (\text{F.16})$$

Тогда спиновые операторы можно представить через операторы Хаббарда так:

$$S_i^+ = \sum_{\mu\mu'M} c_{\mu',M} c_{\mu,M+1}^* \gamma_S(M) X_i(\mu, \mu'), \quad (\text{F.17})$$

$$S_i^z = \sum_{\mu\mu'M} c_{\mu',M} c_{\mu,M}^* M X_i(\mu, \mu'). \quad (\text{F.18})$$

Для $H \parallel \langle S^z \rangle$ в простейшем приближении среднего поля можно учесть межузельное обменное взаимодействие, заменяя H на эффективное поле:

$$\tilde{H} = H + 2J_0 \langle S^z \rangle. \quad (\text{F.19})$$

Тогда числа заполнения N_M получаются следующим образом

$$N_M = \sum_\mu |c_{\mu M}|^2 N_\mu = \frac{\sum_\mu |c_{\mu M}|^2 \exp(-E_\mu/T)}{\sum_\mu \exp(-E_\mu/T)}. \quad (\text{F.20})$$

Рассмотрим ферромагнетик типа «легкая плоскость», для которого

$$\mathcal{H}_a = 2D \sum_i (S_i^x)^2 - H \sum_i S_i^z, \quad D > 0. \quad (\text{F.21})$$

Результаты оказываются существенно разными для целочисленных и полупелых спинов (такая разница типична для квантовых спиновых систем, см., напр., [678]). Это происходит из-за того, что основное состояние иона с целым S есть синглет, а возбужденные магнитные состояния отделены энергетической щелью. В частности, для $S = 1$ [673]

$$|\psi_{1,3}\rangle = \cos \theta |\pm 1\rangle \pm \sin \theta |\mp 1\rangle, \quad (\text{F.22})$$

$$E_{1,3} = D \mp (H^2 + D^2)^{1/2}, \quad E_2 = 2D,$$

где

$$\cos 2\theta = \frac{H}{(H^2 + D^2)^{1/2}}, \quad \sin 2\theta = -\frac{D}{(H^2 + D^2)^{1/2}}. \quad (\text{F.23})$$

Согласно (F.11), (F.20), уравнение для намагниченности имеет вид

$$\langle S^z \rangle = \frac{\cos 2\tilde{\theta} \operatorname{sh} [(\tilde{H}^2 + D^2)^{1/2}/T]}{\operatorname{ch} [(\tilde{H}^2 + D^2)^{1/2}/T] + \frac{1}{2} \exp(-D/T)}. \quad (\text{F.24})$$

При нулевой температуре и магнитном поле получаем

$$\langle S^z \rangle = \begin{cases} [1 - (D/2J_0)^2]^{1/2}, & D < 2J_0, \\ 0, & D > 2J_0. \end{cases} \quad (\text{F.25})$$

Таким образом, при $D > 2J_0$ основное состояние $|\psi_1\rangle$ — суперпозиция синглетных состояний $|1\rangle$ и $|-1\rangle$ ($\sin\theta = \cos\theta$), и ферромагнитное упорядочение подавляется. Сильно анизотропные системы с легкой плоскостью проявляют также нетривиальное поведение намагниченности при изменении магнитного поля [679, 680], которое напоминает поведение проводимости Холла в случае квантового эффекта Холла [681]. Для полудельных S основное состояние упорядочено при произвольных D , однако значение намагниченности уменьшается из-за смешивания состояний с различными M полем анизотропии. Так, для $S = 3/2$

$$\begin{aligned} |\psi_{1,4}\rangle &= \cos\theta_{\pm} |\pm 3/2\rangle \mp \sin\theta_{\pm} |\mp 1/2\rangle, \\ |\psi_{2,3}\rangle &= \cos\theta_{\mp} |\pm 1/2\rangle \mp \sin\theta_{\mp} |\mp 3/2\rangle, \end{aligned} \quad (\text{F.26})$$

$$E_{1,4} = \frac{1}{2}(5D \mp H) \mp E_{\pm}, \quad E_{2,3} = \frac{1}{2}(5D \pm H) \mp E_{\mp},$$

где

$$\cos\theta_{\pm} = \frac{H \pm D + E_{\pm}}{[3D^2 + (H \pm D + E_{\pm})^2]^{1/2}}, \quad E_{\pm} = [(H \pm D)^2 + 3D^2]^{1/2}. \quad (\text{F.27})$$

Видно, что нижний уровень $|\psi_1\rangle$ — смесь состояний с $M = 3/2$ и $M = -1/2$. Намагниченность при $T = 0$ равняется

$$\langle S^z \rangle = \frac{3}{2} - \frac{6D^2}{3D^2 + (\tilde{H} + D + \tilde{E}_+)^2}. \quad (\text{F.28})$$

При $D \gg J$ получаем из (F.28) $\langle S^z \rangle = 1$, и основное состояние — дублет.

Для кубических анизотропных ферромагнетиков имеем

$$\mathcal{H}_a = -\frac{1}{2}K \sum_i [(S_i^x)^4 + (S_i^y)^4 + (S_i^z)^4] - H \sum_i S_i^z. \quad (\text{F.29})$$

При $S \leq 3/2$ одноионная кубическая анизотропия не проявляется из-за кинематических причин. Для $S = 2$ получаем

$$\begin{aligned} |\psi_{1,2}\rangle &= \cos\theta |\pm 2\rangle \pm \sin\theta |\mp 2\rangle, \quad |\psi_{3,4}\rangle = |\pm 1\rangle, \quad |\psi_5\rangle = |0\rangle, \\ E_{1,2} &= C \mp E, \quad E_{3,4} = C + K \mp H, \quad E_5 = C - K, \\ C &= -\frac{21}{2}K, \quad E = (H^2 + K^2)^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{F.30})$$

где

$$\cos\theta = \frac{2H + E}{[K^2 + (2H + E)^2]^{1/2}}, \quad \sin\theta = \frac{D}{[K^2 + (2H + E)^2]^{1/2}}. \quad (\text{F.31})$$

Рассмотрим случай $K > 0$, так что направление легкого намагничивания совпадает с осью z . Тогда основное состояние — $|\psi_1\rangle$, и уравнение для намагниченности имеет вид

$$\langle S^z \rangle = \frac{2 \cos 2\tilde{\theta} \operatorname{sh}(\tilde{\epsilon}/T) + \exp(-K/T) \sin(\tilde{H}/T)}{\operatorname{ch}(\tilde{\epsilon}/T) + \exp(K/T)/2 + \exp(-K/T) \cos(\tilde{H}/T)}. \quad (\text{F.32})$$

Намагниченность основного состояния записывается следующим образом:

$$\langle S^z \rangle = 2 \left[1 - \left(\frac{K}{8J_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{F.33})$$

и исчезает при $K > 8J_0$. Ферромагнитное упорядочение при большом значении K также не происходит для $S = 4$. Таким образом, орбитальные моменты $L = 2$ и $L = 4$ подавляются кубическим кристаллическим полем. Внутриатомное орбитальное обменное взаимодействие, которое требуется для их размораживания, определяется из (F.19), (F.32).

Для $S = 5/2, 3$ и $7/2$ основное состояние оказывается всегда упорядоченным, причем значения $\langle S^z \rangle$ при $T = 0$ в пределе сильной анизотропии будут $11/6, 3/2$ и $7/6$ соответственно [676].

ПРИЛОЖЕНИЕ G

Электрон-магнонное взаимодействие в магнитных металлах

В данном приложении будет вычислен спектр одночастичных и спин-волновых возбуждений в металлических магнетиках. С этой целью используем многоэлектронные модели, которые позволяют описывать влияние межэлектронных корреляций. Простейшая модель такого типа — модель Хаббарда. В случае невырожденной зоны ее гамильтониан запишется как

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \mathcal{H}_{\text{int}}, \quad \mathcal{H}_{\text{int}} = U \sum_i c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\downarrow}, \quad (\text{G.1})$$

где U — параметр отталкивания на узле. Модель Хаббарда широко использовалась для рассмотрения ферромагнетизма коллективизированных электронов, так как она учитывает самую большую часть кулоновского взаимодействия — внутриатомную. Несмотря на очевидную простоту, эта модель содержит очень богатую физику, и ее строгое исследование является весьма трудной проблемой.

Помимо модели Хаббарда, для теоретического описания магнитных металлов иногда удобно использовать s – $d(f)$ -обменную модель. Модель s – d -обмена была сначала предложена для переходных d -металлов, чтобы рассмотреть особенности их электрического сопротивления [265]. Она постулирует существование двух электронных подсистем: коллективизированных « s -электронов», которые играют роль носителей тока, и локализованных « d -электронов», дающих главный вклад в магнитный момент. Такое предположение едва ли может быть количественно подтверждено для d -металлов, но все же оно полезно при качественном рассмотрении некоторых физических свойств (особенно явлений переноса). В то же время s – f -обменная модель обеспечивает хорошее описание магнетизма в редкоземельных металлах и их соединениях с хорошо локализованными $4f$ -состояниями.

Гамильтониан s – $d(f)$ -модели в простейшей форме имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{q}} J_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} + \mathcal{H}_{\text{int}} \equiv \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{d(f)} + \mathcal{H}_{\text{int}}, \quad (\text{G.2})$$

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -I \sum_{i\sigma\sigma'} (\mathbf{S}_i \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma'},$$

где $\mathbf{S}_{\mathbf{q}}$ — операторы локализованных спинов; $\boldsymbol{\sigma}$ — матрицы Паули, I — параметр s – $d(f)$ -обменного взаимодействия, которое предполагается кон-

тактным (вывод $s-d(f)$ -модели в более общем случае рассматривается в приложении К), J_q — фурье-компоненты обменных параметров между локализованными спинами. В редкоземельных металлах последнее взаимодействие обычно является косвенным РККИ-обменом через электроны проводимости, причиной которого служит то же самое $s-f$ -взаимодействие. Однако при построении теории возмущений удобно включить его в нулевой гамильтониан.

Имея более сложную форму, $s-d$ -модель оказывается в некотором отношении более простой, чем модель Хаббарда, поскольку в ней возможно выполнить квазиклассическое разложение по малому параметру $1/(2S)$. При использовании простых подходов результаты $s-d(f)$ -модели и модели Хаббарда отличаются, как правило, только заменой $I \rightarrow U$.

Ниже обсуждается систематическое исследование спин-волновых и электронных спектров проводящих ферро- и антиферромагнетиков в рамках упомянутых моделей. Будут продемонстрированы общие моменты и различия по сравнению с магнитными изоляторами, которые обладают локализованными моментами и описываются моделью Гейзенберга.

Г.1. Ферромагнетики

Следуя главным образом статье [338], рассмотрим здесь спин-волновую теорию хаббардовских ферромагнетиков. В качестве приближения нулевого порядка используем спин-расщепленное стонеровское состояние (предел сильных корреляций обсуждается в разд. 4.6 и приложениях Н, J). Простейшее приближение Хартри—Фока (Стонера) в модели Хаббарда, которое формально соответствует теории возмущений первого порядка по U , дает электронный спектр вида

$$E_{\mathbf{k}\sigma} = t_{\mathbf{k}} + Un_{-\sigma} = t_{\mathbf{k}} + U\left(\frac{n}{2} - \sigma\langle S^z \rangle\right) \equiv t_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (\text{G.3})$$

так что имеем для спинового расщепления

$$\Delta = U(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = 2U\langle S^z \rangle, \quad (\text{G.4})$$

причем U играет роль параметра Stonera. Расщепление Хартри—Фока не учитывает корректно формирования «двоек», т. е. дважды занятых состояний на узле. (Это может быть сделано с использованием многоэлектронного приближения Хаббарда [28—31], см. приложение Н.) Следует отметить, что такой недостаток не играет роли для насыщенного ферромагнитного состояния.

В отличие от теории Stonera, модель Хаббарда позволяет описывать спин-волновые возбуждения в коллективизированном ферромагнетике. Запишем гамильтониан взаимодействия

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{U}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{U}{2} \sum_{\mathbf{q}} (S_{-\mathbf{q}}^{-} S_{\mathbf{q}}^{+} + S_{\mathbf{q}}^{+} S_{-\mathbf{q}}^{-}), \quad (\text{G.5})$$

где вводятся фурье-компоненты операторов спиновой плотности:

$$S_{\mathbf{q}}^+ = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \quad S_{\mathbf{q}}^- = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}, \quad S_{\mathbf{q}}^z = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}). \quad (\text{G.6})$$

Первый член в (G.5) дает перенормировку химического потенциала и может быть опущен. Рассмотрим спиновую функцию Грина

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \langle\langle S_{\mathbf{q}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega}$$

и запишем цепочку уравнений движения для нее

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = 2\langle S^z \rangle + \sum_{\mathbf{k}} (t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}}) \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega}, \quad (\text{G.7})$$

$$\begin{aligned} (\omega - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + t_{\mathbf{k}} - \Delta) \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega} = \\ = (n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}) [1 - U G_{\mathbf{q}}(\omega)] - U \sum_{\mathbf{p}} L_{\mathbf{kqp}}(\omega), \end{aligned} \quad (\text{G.8})$$

где введена неприводимая функция Грина

$$L_{\mathbf{kqp}}(\omega) = \delta \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger S_{\mathbf{p}}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}\uparrow} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\downarrow}^\dagger S_{\mathbf{p}}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - \delta_{\mathbf{pq}} (n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}) S_{\mathbf{q}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{G.9})$$

(символ δ означает, что хартри-фоковские расщепления должны быть исключены).

Подставляя (G.8) в (G.7), находим

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{\langle S^z \rangle - \Omega_{\mathbf{q}}(\omega)/U}{\omega - \Omega_{\mathbf{q}}(\omega) - \pi_{\mathbf{q}}(\omega)}, \quad (\text{G.10})$$

$$\Omega_{\mathbf{q}}(\omega) = U \sum_{\mathbf{k}} \frac{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}}}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}} + \Delta - \omega} (n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}), \quad (\text{G.11})$$

где поляризационный оператор π определяется функцией Грина (G.9). Пренебрегая функцией π , получаем приближение случайных фаз (RPA). В отличие от стандартного вида

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{\Pi_{\mathbf{q}}(\omega)}{1 - U\Pi_{\mathbf{q}}(\omega)}, \quad (\text{G.12})$$

где

$$\Pi_{\mathbf{q}}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}}{\omega + t_{\mathbf{k}\uparrow} - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}},$$

представление (G.10) явно дает магنونный (спин-волновой) полюс

$$\omega_{\mathbf{q}} \simeq \Omega_{\mathbf{q}}(0) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{A}_{\mathbf{kq}}^{\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (\text{G.13})$$

причем

$$\mathcal{A}_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\sigma} = \sigma U \frac{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}}}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}} + \sigma \Delta} \quad (\text{G.14})$$

имеет смысл амплитуды электрон-магнонного взаимодействия. При разложении по q получаем

$$\omega_{\mathbf{q}} = D_{\alpha\beta} q_{\alpha} q_{\beta},$$

где

$$D_{\alpha\beta} = \frac{U}{\Delta} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{\partial^2 t_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} (n_{\mathbf{k}\uparrow} + n_{\mathbf{k}\downarrow}) - \frac{1}{\Delta} \frac{\partial t_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\alpha}} \frac{\partial t_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\beta}} (n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}\downarrow}) \right] \quad (\text{G.15})$$

— компоненты тензора спин-волновой жесткости. В случае слабого ферромагнетика ($\Delta \ll E_{\text{F}}$, U)

$$D_{\alpha\beta} = \frac{U\Delta}{4} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{\partial^2 t_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \frac{\partial^2 n_{\mathbf{k}}}{\partial t_{\mathbf{k}}^2} + \frac{1}{6} \frac{\partial t_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\alpha}} \frac{\partial t_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\beta}} \frac{\partial^3 n_{\mathbf{k}}}{\partial t_{\mathbf{k}}^3} \right], \quad (\text{G.16})$$

так что $D \sim \Delta$. Магнонное затухание в RPA имеет следующий вид:

$$\gamma_{\mathbf{q}}^{(1)}(\omega) = -\text{Im} \Omega_{\mathbf{q}}(\omega) = \pi U \Delta \omega \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial n_{\mathbf{k}\uparrow}}{\partial t_{\mathbf{k}\uparrow}} \right) \delta(\omega - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} + t_{\mathbf{k}\uparrow}), \quad (\text{G.17})$$

$$\gamma_{\mathbf{q}}^{(1)} \equiv \gamma_{\mathbf{q}}^{(1)}(\omega_{\mathbf{q}}) \simeq \pi U \Delta \omega_{\mathbf{q}} N_{\uparrow}(E_{\text{F}}) N_{\downarrow}(E_{\text{F}}) \theta(\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{-}), \quad (\text{G.18})$$

где $\theta(x)$ — ступенчатая функция; $\omega_{-} = \omega(q_0)$ есть пороговая энергия, которая определяется условием вхождения в стонеровский континуум (распад стонеровских возбуждений, т. е. электронно-дырочных пар), q_0 является минимальным (по \mathbf{k}) решением уравнения

$$t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_0\downarrow} = t_{\mathbf{k}\uparrow} = E_{\text{F}}. \quad (\text{G.19})$$

Величина ω_{-} определяет характерный энергетический масштаб, разделяющий две температурные области: вклады от спиновых волн (полюса функции Грина (G.10)) преобладают при $T < \omega_{-}$, а вклады от возбуждений Стонера (разреза) при $T > \omega_{-}$.

В случае слабых ферромагнетиков вклад разреза в спиновую функцию Грина можно приближенно рассматривать как парамагнонный полюс с комплексным ω , и, таким образом, получаем

$$q_0 = k_{\text{F}\uparrow} - k_{\text{F}\downarrow}, \quad \omega_{-} = D(k_{\text{F}\uparrow} - k_{\text{F}\downarrow})^2 \sim \Delta^3 \sim \frac{T_{\text{C}}^2}{E_{\text{F}}}. \quad (\text{G.20})$$

Так как q_0 мало, при малых $q > q_0$ вместо (G.18) получаем

$$\gamma_{\mathbf{q}}^{(1)}(\omega_{\mathbf{q}}) \simeq \frac{U\Delta\omega}{q} \frac{v_0}{4\pi} (m^*)^2 \equiv \frac{A}{q}. \quad (\text{G.21})$$

Оценка (G.20) справедлива также для s - $d(f)$ -обменной модели с косвенным РККИ-взаимодействием, для которого

$$D \sim \frac{T_C}{S} \sim \frac{I^2 S}{E_F}. \quad (\text{G.22})$$

Затухание при очень малых $q < q_0$ (когда (G.17) исчезает) возникает из-за двухмагнонных процессов рассеяния. Чтобы рассмотреть их, необходимо вычислить функцию π в ведущем порядке по флуктуационной части кулоновского взаимодействия. Записывая уравнение движения для функции Грина (G.9), находим

$$\Pi_q(\omega) = \sum_{\mathbf{pk}} (A_{\mathbf{kq}}^\dagger)^2 [B(\mathbf{k} \uparrow, \mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{p} \uparrow, \omega_{\mathbf{p}} - \omega) + B(\mathbf{k} + \mathbf{p} \downarrow, \mathbf{k} + \mathbf{q} \downarrow, \omega_{\mathbf{p}} - \omega) - B(\mathbf{k} + \mathbf{p} \downarrow, \mathbf{k} \uparrow, \omega_{\mathbf{p}}) - B(\mathbf{k} + \mathbf{q} \downarrow, \mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{p} \uparrow, \omega_{\mathbf{p}})], \quad (\text{G.23})$$

где

$$B(\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma, \omega) = \frac{N_{\mathbf{p}}(n_{\mathbf{k}'\sigma'} - n_{\mathbf{k}\sigma}) + n_{\mathbf{k}'\sigma'}(1 - n_{\mathbf{k}\sigma})}{\omega - t_{\mathbf{k}'\sigma'} + t_{\mathbf{k}\sigma}}.$$

Требуемое магнонное затухание дается мнимой частью (G.23). После некоторых преобразований получаем

$$\gamma_q^{(2)}(\omega) = \pi \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}\sigma} (A_{\mathbf{kq}}^\dagger)^2 (n_{\mathbf{k}\sigma} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}\sigma}) [N_{\mathbf{p}} - N_{\mathbf{B}}(\omega_{\mathbf{p}} - \omega)] \delta(\omega + t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}} - \omega_{\mathbf{p}}). \quad (\text{G.24})$$

Интегрирование для изотропного электронного спектра дает [682, 683]

$$\gamma_q^{(2)}(\omega) = \frac{v_0^2}{12\pi^3} \frac{q^4}{4\langle S^z \rangle^2} \sum_{\sigma} k_{\mathbf{F}\sigma}^2 \begin{cases} \frac{\omega_{\mathbf{q}}}{35}, & T \ll \omega_{\mathbf{q}}, \\ \frac{T}{4} \left(\ln \left(\frac{T}{\omega_{\mathbf{q}}} \right) + \frac{5}{3} \right), & T \gg \omega_{\mathbf{q}}. \end{cases} \quad (\text{G.25})$$

Вещественная часть (G.23) описывает температурную зависимость спиновой жесткости, появляющаяся вследствие двухмагнонных процессов (помимо простейшего T^2 -вклада, который появляется из температурной зависимости функций распределения Ферми в (G.10)). Спин-волновой вклад связан с магнонными функциями распределения и пропорционален T . Более интересен неаналитический многоэлектронный вклад, обусловленный функциями Ферми:

$$\delta D_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\langle S^z \rangle^2} \sum_{\mathbf{pk}} \frac{\partial t_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\alpha}} \frac{\partial t_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\beta}} \left[\frac{n_{\mathbf{k}\uparrow}(1 - n_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\uparrow})}{t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{p}} - \omega_{\mathbf{p}}} + \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\downarrow}(1 - n_{\mathbf{k}\downarrow})}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{p}} - t_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{p}}} - \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\downarrow}(1 - n_{\mathbf{k}\uparrow})}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\downarrow} - t_{\mathbf{k}\uparrow} - \omega_{\mathbf{p}}} - \frac{n_{\mathbf{k}\downarrow}(1 - n_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\uparrow})}{t_{\mathbf{k}\downarrow} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\uparrow} - \omega_{\mathbf{p}}} \right]. \quad (\text{G.26})$$

Выполняя интегрирование для параболических спектров электронов и магнонов ($t_{\mathbf{k}} = k^2/2m^*$, $\omega_{\mathbf{q}} = Dq^2$), получаем

$$\delta D(T) = \left(\frac{\pi v_0 T}{12 \langle S^z \rangle m^*} \right)^2 \frac{1}{D} \left[\sum_{\sigma} N_{\sigma}^2(E_F) \ln \frac{T}{\omega_{+}} - 2N_{\uparrow}(E_F)N_{\downarrow}(E_F) \ln \frac{\max(\omega_{-}, T)}{\omega_{+}} \right], \quad (\text{G.27})$$

где

$$\omega_{\pm} = D(k_{F\uparrow} \pm k_{F\downarrow})^2, \quad N_{\sigma}(E_F) = \frac{1}{2\pi^2} m^* v_0 k_F. \quad (\text{G.28})$$

При $\omega_{-} \ll T \ll \omega_{+}$

$$\delta D(T) = \left(\frac{\pi v_0 T}{12 \langle S^z \rangle m^*} \right)^2 \frac{1}{D} [N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)]^2 \ln \frac{T}{\omega_{+}}. \quad (\text{G.29})$$

Следует отметить, что поправки (G.27) преобладают при низких температурах над упомянутыми T^2 -членами, что иллюстрирует важную роль поправок к RPA-приближению. К сожалению, член $T^2 \ln T$ еще не рассматривался при экспериментальном анализе спектра магнонов в ферромагнитных металлах. Видно, что температурные зависимости спин-волновых характеристик в проводящих магнетиках значительно отличаются от поведения в модели Гейзенберга.

Чтобы получить поправки к приближению Стонера для электронного спектра (G.3), необходимо вычислить одноэлектронную функцию Грина

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(E) = \langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma} | c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E = [E - t_{\mathbf{k}\sigma} - \Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E)]^{-1}. \quad (\text{G.30})$$

Для собственно энергетической части получаем [573]

$$\Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E) = -U^2 \sum_{\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \text{Im} \langle\langle S_{\mathbf{q}}^{\sigma} | S_{-\mathbf{q}}^{-\sigma} \rangle\rangle_{\omega} \frac{N_{\mathbf{B}}(\omega) + n_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma} + \omega} d\omega. \quad (\text{G.31})$$

Сохраняя только вклад магнонных полюсов в спектральную плотность (т. е. пренебрегая затуханием спиновых волн), записываем

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle\langle S_{\mathbf{q}}^{\sigma} | S_{-\mathbf{q}}^{-\sigma} \rangle\rangle_{\omega} = 2\sigma \langle S^z \rangle \delta(\omega - \sigma\omega_{\mathbf{q}}), \quad (\text{G.32})$$

так что

$$\langle S_{-\mathbf{q}}^{-\sigma} S_{\mathbf{q}}^{\sigma} \rangle = 2 \langle S^z \rangle N_{\mathbf{q}}. \quad (\text{G.33})$$

Тогда

$$\Sigma_{\mathbf{k}\uparrow}(E) = U\Delta \sum_{\mathbf{q}} \frac{N_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} + \omega_{\mathbf{q}}}, \quad \Sigma_{\mathbf{k}\downarrow}(E) = U\Delta \sum_{\mathbf{q}} \frac{1 + N_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}}{E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} - \omega_{\mathbf{q}}}. \quad (\text{G.34})$$

Результаты (G.34) справедливы в $s-d$ -модели ($U \rightarrow I$) в первом порядке по малому параметру $1/2S$ [323]. Принимая во внимание соотношение

$$\langle S^z \rangle = S_0 - \sum_{\mathbf{p}} N_{\mathbf{p}}, \quad (\text{G.35})$$

где S_0 — намагниченность насыщения, находим для спин-волновых поправок к энергии электрона

$$\delta E_{\mathbf{k}\sigma}(T) = \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\sigma} N_{\mathbf{q}} = \frac{v_0}{2\langle S^z \rangle} \frac{\zeta(5/2)}{32\pi^{3/2}} \left(\frac{T}{D}\right)^{5/2} \left[\frac{\partial^2 t_{\mathbf{k}}}{\partial k_x^2} - \frac{\sigma}{U\langle S^z \rangle} \left(\frac{\partial t_{\mathbf{k}}}{\partial k}\right)^2 \right]. \quad (\text{G.36})$$

Зависимость электронного спектра $T^{5/2}$, обусловленная магнонами, слабее, чем зависимость намагниченности $T^{3/2}$. Этот факт обусловлен обращением в нуль амплитуды электрон-магнонного взаимодействия при нулевом волновом векторе магнона, что связано с симметрией обменного взаимодействия. Подобное ослабление температурной зависимости спинового расщепления наблюдалось в железе [145]. Следует отметить, что зависимость $T^{5/2}$ имеет также место в ферромагнетике с хаббардовскими подзонами [337, 338].

Одноэлектронные числа заполнения получаются через спектральное представление для антикоммутирующей функции Грина (G.30):

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = f(t_{\mathbf{k}} + \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}\uparrow}(t_{\mathbf{k}\uparrow})) + U\Delta \sum_{\mathbf{p}} \frac{N_{\mathbf{p}}(n_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\downarrow} - n_{\mathbf{k}\uparrow}) + n_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\downarrow}(1 - n_{\mathbf{k}\uparrow})}{(t_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\downarrow} - t_{\mathbf{k}\uparrow} - \omega_{\mathbf{p}})^2}, \quad (\text{G.37})$$

$$\langle c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle = f(t_{\mathbf{k}} + \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}\downarrow}(t_{\mathbf{k}\downarrow})) + U\Delta \sum_{\mathbf{p}} \frac{N_{\mathbf{p}}(n_{\mathbf{k}\downarrow} - n_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\uparrow}) + n_{\mathbf{k}\downarrow}(1 - n_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\uparrow})}{(t_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\uparrow} - t_{\mathbf{k}\downarrow} + \omega_{\mathbf{p}})^2}, \quad (\text{G.38})$$

где второй член происходит от мнимой части собственной энергии. Сохраняя только магнонные вклады до $T^{3/2}$, получаем

$$\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \simeq n_{\mathbf{k}\sigma} \frac{S_0 + \langle S^z \rangle}{2S_0} + n_{\mathbf{k}-\sigma} \frac{S_0 - \langle S^z \rangle}{2S_0}, \quad (\text{G.39})$$

где $\langle S^z \rangle$ определяется из (G.35).

Таким образом, несмотря на присутствие спинового расщепления, электронные числа заполнения имеют сильную зависимость $T^{3/2}$, а не экспоненциальную зависимость (как в теории Стонера). Эта зависимость возникает из-за процессов испускания и поглощения тепловых магнонов. Следовательно, спиновая поляризация электронов проводимости

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (\text{G.40})$$

равняется относительной намагниченности, что очевидно для коллективизированных ферромагнетиков. Однако такое поведение имеет место

также для произвольных проводящих ферромагнетиков, например для ферромагнитных полупроводников, которые описываются s - $d(f)$ -обменной моделью [329]. Формально $T^{3/2}$ -зависимость $P(T)$ имеет место из-за сильной температурной зависимости вычетов электронных функций Грина и появления неквазичастичных состояний в «чужой» спиновой подзоне вследствие электрон-магнонного рассеивания. Картина плотности состояний обсуждается более детально в разд. 4.5.

Рассмотрим поправки к намагниченности $\langle S^z \rangle$. Имеем

$$\langle S^z \rangle = \frac{n}{2} - \sum_{\mathbf{q}} \langle S_{-\mathbf{q}}^- S_{\mathbf{q}}^+ \rangle - \langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle. \quad (\text{G.41})$$

Первое среднее, входящее в (G.41), рассчитывается из спектрального представления функции Грина RPA (G.10):

$$\langle S_{-\mathbf{q}}^- S_{\mathbf{q}}^+ \rangle = 2S_0 N_{\mathbf{q}} \quad (q < q_0), \quad (\text{G.42})$$

$$\langle S_{-\mathbf{q}}^- S_{\mathbf{q}}^+ \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_B(\omega) \gamma_{\mathbf{q}}^{(1)}(\omega) (\Delta - \omega) / U}{[\omega - \text{Re} \Omega_{\mathbf{q}}(\omega)]^2 + [\gamma_{\mathbf{q}}^{(1)}(\omega)]^2} d\omega \quad (q > q_0). \quad (\text{G.43})$$

Используя соотношение

$$N_B(t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - t_{\mathbf{k}\uparrow})(n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}) = n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}(1 - n_{\mathbf{k}\uparrow}), \quad (\text{G.44})$$

получаем из (G.43)

$$\langle S_{-\mathbf{q}}^- S_{\mathbf{q}}^+ \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{(t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - t_{\mathbf{k}\uparrow})^2 n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} (1 - n_{\mathbf{k}\uparrow})}{(t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - t_{\mathbf{k}\uparrow} - \omega_{\mathbf{q}})^2 + [\gamma_{\mathbf{q}}^{(1)}(t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - t_{\mathbf{k}\uparrow})]^2}. \quad (\text{G.45})$$

В отличие от (G.41), (G.42), истинный блоховский спин-волновой вклад в намагниченность должен даваться (G.35), так как каждый магнон уменьшает $\langle S^z \rangle$ на единицу. Согласие может быть восстановлено, если учесть не только магнонный полюс, но и вклад от разреза. Заменяя в (G.45) $n_{\mathbf{k}\sigma} \rightarrow \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$ и используя (G.39), имеем

$$\begin{aligned} \delta \langle S^z \rangle_{sw} = & - \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} \left[2S_0 + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2S_0} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{(t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}'})^2 (n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}\downarrow})}{(t_{\mathbf{k}\downarrow} - t_{\mathbf{k}\uparrow} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'})^2} (1 - n_{\mathbf{k}'\uparrow} + n_{\mathbf{k}\downarrow}) \right] \simeq - \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (\text{G.46})$$

где мы пренебрегаем спиновым расщеплением в знаменателе.

Полуфеноменологически удобно ввести «магнонные» операторы, которые удовлетворяют в среднем коммутационным соотношениям Бозе:

$$b_{\mathbf{q}} = (2S_0)^{-1/2} S_{\mathbf{q}}^+, \quad b_{\mathbf{q}}^\dagger = (2S_0)^{-1/2} S_{-\mathbf{q}}^-. \quad (\text{G.47})$$

Тогда

$$\delta\langle S^z \rangle = - \sum_{\mathbf{q}} \langle b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \rangle = - \frac{1}{2S_0} \sum_{\mathbf{q}} \langle S_{-\mathbf{q}}^- S_{\mathbf{q}}^+ \rangle. \quad (\text{G.48})$$

Выполняя интегрирование по ω в (G.43) при $T = 0$, получаем

$$\delta\langle S^z \rangle = - \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\gamma_{\mathbf{q}}^{(1)}}{\omega_{\mathbf{q}}} \ln \frac{W}{\omega_{\mathbf{q}}}, \quad (\text{G.49})$$

где W — ширина зоны. Этот вклад описывает уменьшение намагниченности благодаря затуханию магновов в основном состоянии, проявляющееся из-за возбуждений Стонера. Для параболического электронного и магнного спектров, пренебрегая затуханием в знаменателе (G.43), получаем при низких температурах $T < \omega_-$

$$\begin{aligned} \delta\langle S^z \rangle_e &\simeq -U\Delta \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{n_{\mathbf{k}'\downarrow}(1-n_{\mathbf{k}\uparrow})}{(t_{\mathbf{k}'\downarrow} - t_{\mathbf{k}\uparrow} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'})^2} = \\ &= - \left(\frac{m^* v_0}{2\pi^2} \right)^2 \frac{U\Delta}{4D} \left[\omega_+ \ln \frac{W}{\omega_+} - \omega_- \ln \frac{W}{\omega_-} + \frac{2\pi^2}{3} T^2 \left(\frac{1}{\omega_-} - \frac{1}{\omega_+} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{G.50})$$

где ω_{\pm} определена в (G.28). Для слабого ферромагнетика температурная поправка к $\langle S^z \rangle$ в (G.50) пропорциональна $(T/T_C)^2$, что находится в согласии с самосогласованной перенормированной теорией [26, 296]. Следует обратить внимание на то, что полученная T^2 -поправка намного больше, чем вклад Стонера порядка $(T/E_F)^2$.

Учет затухания при низких температурах влияет только на числовые коэффициенты в (G.50). В то же время при высоких $T > \omega_-$ затухание в знаменателе преобладает при малых q в случае слабого ферромагнетика. Принимая во внимание (G.21), находим из (G.43)

$$\delta\langle S_{-\mathbf{q}}^- S_{\mathbf{q}}^+ \rangle = \frac{\Delta}{\pi U} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega N_B(\omega) \int_0^{\infty} dq \frac{\omega A q}{(Dq^2)^2 + A^2 \omega^2 / q^2} \sim \left(\frac{T}{E_F} \right)^{4/3}. \quad (\text{G.51})$$

Таким образом, из (G.41) находим поправку к намагниченности вида $T^{4/3}$, что совпадает с результатом скейлинговой теории фазовых переходов вблизи $T = T_C$. Для ферромагнетика с хорошо локализованными магнитными моментами затуханием можно пренебречь, и тогда получаем [716]

$$\delta\langle S^z \rangle_e \sim -I^2 \omega_- \ln \left(\frac{T}{\omega_-} \right). \quad (\text{G.52})$$

Рассмотрим перенормировку электронной теплоемкости в коллективизированном ферромагнетике из-за взаимодействия со спиновыми флуктуациями. Интегрирование в (G.34) при $T = 0$ дает

$$\text{Re } \Sigma_{\sigma}(k_{F\sigma}, E) = - \frac{U\Delta}{\omega_+ - \omega_-} N_{-\sigma}(E_F) \sum_{\alpha=\pm} \alpha(E - \omega_{\alpha}) \ln \frac{|E - \omega_{\alpha}|}{W}. \quad (\text{G.53})$$

Следовательно, обратный вычет электронной функции Грина

$$Z_{\mathbf{k}\sigma}^{-1}(E) = 1 - \frac{\partial}{\partial E} \operatorname{Re} \Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E)$$

принимает форму

$$Z_{\sigma}^{-1}(k_{F\sigma}, E) = 1 + \frac{U\Delta}{\omega_+ - \omega_-} N_{-\sigma}(E_F) \ln \left| \frac{E - \omega_+}{E - \omega_-} \right|. \quad (\text{G.54})$$

Величина (G.54) определяет перенормировку электронной эффективной массы из-за электрон-магнонного взаимодействия. Таким образом, для коэффициента при линейном члене в электронной теплоемкости ($T \ll \omega_-$) получаем

$$\gamma_{\sigma} = \frac{\gamma_{\sigma}^{(0)}}{Z_{\sigma}(k_{F\sigma}, E_F)} = \frac{\pi^2}{3} N_{\sigma}(E_F) \left[1 + \frac{U\Delta}{\omega_+ - \omega_-} N_{-\sigma}(E_F) \ln \frac{\omega_+}{\omega_-} \right]. \quad (\text{G.55})$$

Для слабых коллективизированных ферромагнетиков

$$\ln \frac{\omega_+}{\omega_-} \simeq -2 \ln (UN(E_F) - 1), \quad (\text{G.56})$$

так что выражение (G.55) описывает парамагнонное увеличение теплоемкости [297, 573], обсуждаемое в разд. 4.4. Численный коэффициент в (G.55) неточен в этом пределе из-за пренебрежения продольными спиновыми флуктуациями (см. [26]). Вместе с тем наше рассмотрение не ограничивается случаем слабых ферромагнетиков, что важно, поскольку значительное повышение теплоемкости из-за спиновых флуктуаций наблюдается в ряде сильных ферромагнетиков. Например, экспериментальное значение γ в системе $\text{CeFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ (где при увеличении x происходит ферро-антиферромагнитный переход) в ферромагнитной фазе $\gamma = 48$ мДж/моль $\cdot \text{K}^2$ ($x = 0$), что превышает в 2 раза теоретическое значение, полученное из расчетной плотности состояний, и значительно больше, чем значения в пара- и антиферромагнитных фазах [684].

Другие термодинамические свойства могут быть исследованы при вычислении свободной энергии системы. При низких $T < \omega_-$ многоэлектронный вклад от разреза имеет вид

$$\mathcal{F}_{\epsilon} = \frac{1}{2S_0} \sum_{\mathbf{q} > \mathbf{q}_0} \omega_{\mathbf{q}} \langle S_{-\mathbf{q}}^- S_{\mathbf{q}}^+ \rangle \simeq U\Delta \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{n_{\mathbf{k}'\downarrow}(1 - n_{\mathbf{k}\uparrow})}{t_{\mathbf{k}\uparrow} - t_{\mathbf{k}'\downarrow} + \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}} \equiv \mathcal{F}_{\epsilon}(0) + \delta\mathcal{F}_{\epsilon}(T), \quad (\text{G.57})$$

где

$$\mathcal{F}_{\epsilon}(0) = \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}}^{(1)} \ln \frac{W}{\omega_{\mathbf{q}}} \approx \frac{1}{8D} \left(\frac{m^* v_0}{2\pi^2} \right)^2 \left[\omega_+^2 \ln \frac{W}{\omega_+} - \omega_-^2 \ln \frac{W}{\omega_-} \right], \quad (\text{G.58})$$

$$\delta\mathcal{F}_{\epsilon}(T) = -\frac{U\Delta}{\omega_+ - \omega_-} N_{\uparrow}(E_F) \frac{\pi^2}{3} T^2 \ln \frac{\omega_+}{\max(\omega_-, T)}. \quad (\text{G.59})$$

Спин-волновой вклад в свободную энергию имеет форму, обычную для бозе-возбуждений с квадратичным законом дисперсии:

$$\delta\mathcal{F}_{\text{sw}} = -\frac{2}{3}\delta\langle\mathcal{H}\rangle_{\text{sw}}, \quad \delta\langle\mathcal{H}\rangle_{\text{sw}} = \sum_{q < q_0} \omega_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} = \frac{3v_0}{16\pi^{3/2}} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{T^{5/2}}{D^{3/2}}. \quad (\text{G.60})$$

Зависящие от температуры поправки к физическим свойствам получаются из (G.59), (G.60). Дифференцирование (G.59) по T дает

$$\delta C_e = -\frac{\partial}{\partial T} \delta\mathcal{F}_e(T) = U^2 \frac{2\langle S^z \rangle}{\omega_+ - \omega_-} N_{\uparrow}(E_F) N_{\downarrow}(E_F) \frac{2\pi^2}{3} T \ln \frac{\omega_+}{\max(\omega_-, T)}. \quad (\text{G.61})$$

Таким образом, при $T \gg \omega_-$ получаем вместо (G.55) зависимость теплоемкости вида $T \ln T$.

Рассмотрим локальный магнитный момент на узле

$$\langle S^z \rangle = \frac{3}{4}(n - 2N_2), \quad N_2 = \langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle. \quad (\text{G.62})$$

Число двоек N_2 может быть определено с помощью теоремы Геллмана–Фейнмана: $N_2 = \partial F / \partial U$. При $T < \omega_-$

$$\delta\langle S^z \rangle_e(T) \sim -\left(\frac{T}{\Delta}\right)^2 \delta\langle S^z \rangle_e(T) \sim -\left(\frac{T}{T_C}\right)^{5/2}. \quad (\text{G.63})$$

Таким образом, температурная зависимость спин-волнового вклада в $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$ слабее, чем температурная зависимость спин-волнового вклада в $\langle S^z \rangle$, что оправдывает пренебрежение им в обсуждении намагниченности, которое сделано выше (G.41). При высоких T локальный момент имеет следующую T -зависимость:

$$\delta\langle S_i^2 \rangle = \delta \sum_{\mathbf{q}} \langle S_{-\mathbf{q}}^- S_{\mathbf{q}}^+ \rangle \sim \left(\frac{T}{E_F}\right)^{4/3}. \quad (\text{G.64})$$

Как видно из (G.55), усиление эффективной массы и электронной теплоемкости из-за спиновых флуктуаций отсутствует в полуметаллическом состоянии (см. разд. 4.5). Покажем, что теплоемкость проводящего ферромагнетика может содержать вклады спиновых флуктуаций другой природы. Запишем общее выражение для удельной теплоемкости в s - d -обменной модели через полную энергию:

$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{\partial\langle\mathcal{H}\rangle}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int E f(E) N_t(E) dE = \\ &= \frac{\pi^2}{3} N_t(E) T + \int E f(E) \frac{\partial N_t(E, T)}{\partial T} dE, \quad (\text{G.65}) \end{aligned}$$

где

$$N_{\uparrow}(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \text{Im} G_{\mathbf{k}\sigma}(E)$$

есть полная плотность состояний. Первый член справа (G.65) дает стандартный результат теории ферми-жидкости. Второй член появляется из-за энергетической зависимости плотности состояний. Эта зависимость возникает в проводящем ферромагнетике из-за неквазичастичных (некогерентных) состояний (см. разд. 4.5). Подставляя (4.87) в этот член, получаем [338]

$$\delta C_{\sigma}(T) = 2\sigma I^2 \langle S^z \rangle \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \frac{f(t_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma} - \sigma\omega_{\mathbf{q}}) \frac{\partial n_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma}}{\partial T}}{(t_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma} - t_{\mathbf{k},\sigma})^2}. \quad (\text{G.66})$$

При низких температурах

$$f(t_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\downarrow} - \omega_{\mathbf{q}}) = 1, \quad f(t_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow} + \omega_{\mathbf{q}}) = 0.$$

Таким образом, неквазичастичные состояния с $\sigma = \downarrow$ не вносят вклад в линейную теплоемкость, так как они пусты при $T = 0$. В полуметаллическом состоянии неквазичастичные вклады (G.66) с $\sigma = \uparrow$ присутствуют только при $I < 0$. Тогда

$$\delta C_{\uparrow}(T) = \frac{2\pi^2}{3} I^2 \langle S^z \rangle N_{\downarrow}(E_{\text{F}}) T \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(t_{\mathbf{k}\uparrow} - E_{\text{F}})^2}. \quad (\text{G.67})$$

Чтобы избежать недоразумений, следует отметить, что присутствие таких вкладов в теплоемкость означает неприменимость фермижидкостного описания только через динамические квазичастицы, которые определяются полюсами функций Грина. Можно строго показать, что энтропия взаимодействующей фермиевской системы при низких T выражается через квазичастицы Ландау с энергиями, определенными как вариационные производные полной энергии относительно чисел заполнения. Следовательно, даже в присутствии неполных вкладов в функции Грина описание термодинамики через статистические квазичастицы [685] сохраняется. (Однако квазичастичное описание недостаточно для спектральных характеристик, например для оптических и эмиссионных данных.) Аномальный γT -член определяется различием спектров статистических и динамических квазичастиц.

Подобные вклады в теплоемкость в модели Хаббарда с сильными корреляциями обсуждаются также в статье [338]. Они преобладают в усилении теплоемкости для полуметаллических ферромагнетиков и могут быть важны, помимо эффективного усиления массы (G.55), для «обычных» магнетиков с хорошо определенными локальными моментами.

G.2. Антиферромагнетики

Для рассмотрения электронного и магнного спектров металлического антиферромагнетика в $s-d(f)$ -обменной модели перейдем к локальной системе координат согласно (E.8). Тогда гамильтониан $s-d(f)$ -обменного взаимодействия примет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sd} = -I \sum_{\mathbf{kq}} [& S_{\mathbf{q}}^x (c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}) + \\ & + i S_{\mathbf{q}}^y (c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\uparrow} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\downarrow}) + \\ & + S_{\mathbf{q}}^z (c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\downarrow} + c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow})]. \end{aligned} \quad (\text{G.68})$$

Переходя к магнному представлению с использованием (E.1), (E.10) и вычисляя электронную собственную энергию во втором порядке по I , получаем

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mathbf{k}}(E) = \frac{I^2 \bar{S}^2}{E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}} + \frac{1}{2} I^2 S \sum_{\mathbf{q}} \left\{ (u_{\mathbf{q}} - v_{\mathbf{q}})^2 \left[\frac{1 - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + N_{\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}} + \frac{n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + N_{\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}} \right] + \right. \\ \left. + (u_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}})^2 \left[\frac{1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{Q}} + N_{\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{Q}} - \omega_{\mathbf{q}}} + \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{Q}} + N_{\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{Q}} + \omega_{\mathbf{q}}} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{G.69})$$

где \bar{S} — намагниченность подрешетки. В приближении среднего поля электронный спектр содержит две расщепленные антиферромагнитные подзоны:

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = \frac{1}{2} (t_{\mathbf{k}} + t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}) \pm \frac{1}{2} \left[(t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}})^2 + 4I^2 \bar{S}^2 \right]^{1/2}. \quad (\text{G.70})$$

Помимо зависимости $\bar{S}(T)$, при вычислении температурной зависимости электронного спектра важны флуктуационные поправки (второй член в (G.68)). Рассмотрим магнные вклады от функций Бозе

$$\delta E_{\mathbf{k}}(T) = I^2 S \sum_{\mathbf{q}} \left[-2 \frac{u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2}{t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}} + \frac{(u_{\mathbf{q}} - v_{\mathbf{q}})^2}{t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} + \frac{(u_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}})^2}{t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{Q}}} \right] N_{\mathbf{q}}. \quad (\text{G.71})$$

Поправки к энергии дна зоны ($t_{\mathbf{k}} = t_{\min}$) из-за намагниченности подрешетки (первый член в квадратных скобках) и из-за поперечных флуктуаций имеют противоположные знаки. Вклад от флуктуаций преобладает, что приводит к «синему» сдвигу дна зоны проводимости с уменьшением температуры, который наблюдается в антиферромагнитных полупроводниках [352, 686], в отличие от «красного» сдвига в ферромагнитных полупроводниках (ср. (G.36)). Подобная ситуация наблюдается и при высоких температурах [686, 687]. В частности, в приближении ближайших соседей для простых решеток, когда $t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = -t_{\mathbf{k}}$, вклад от флуктуаций больше по

абсолютному значению в 2 раза. Интегрирование дает (z — число ближайших соседей)

$$\delta E_{\min}(T) = -\frac{3}{16} \frac{I^2 S}{W} \left(\frac{z}{2}\right)^{3/2} (S+1)^{3/2} \left(\frac{T}{T_N}\right)^2. \quad (\text{G.72})$$

T^2 -зависимость электронного спектра (такая же, как и у намагниченности подрешетки) является следствием линейной дисперсии спектра спиновой волны и зависимости амплитуды электрон-магнонного взаимодействия вида q^{-1} , которые специфичны для антиферромагнетиков. Поведение электронного спектра в ферримагнетике качественно подобно поведению в ферромагнетиках (зависимость $T^{5/2}$) [687].

Запишем также многоэлектронный вклад третьего порядка в собственную энергию, который описывает перенормировку антиферромагнитной щели из-за подобных расходимостей кондовского типа [367] (см. гл. 6):

$$\delta \Sigma_{\mathbf{k}}^{(3)}(E) = 2I^3 S^2 \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \frac{1}{(E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \times \\ \times \left(\frac{1}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}+\mathbf{q}}} - \frac{1}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \right). \quad (\text{G.73})$$

Для исследования магнонного спектра вычислим запаздывающую коммутаторную функцию Грина

$$\Gamma_{\mathbf{q}}(\omega) = \langle\langle b_{\mathbf{q}} | b_{\mathbf{q}}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega}, \quad \bar{\Gamma}_{\mathbf{q}}(\omega) = \langle\langle b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} | b_{\mathbf{q}}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega}.$$

Записывая цепочку уравнений движения до второго порядка по I и выполняя простейшее возможное расщепление, получаем [716] (ср. (E.9))

$$\Gamma_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{\omega + C_{\mathbf{q}-\omega}}{(\omega - C_{\mathbf{q}\omega})(\omega + C_{\mathbf{q}-\omega}) + D_{\mathbf{q}\omega}^2}, \quad (\text{G.74})$$

$$\bar{\Gamma}_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{D_{\mathbf{q}\omega}}{(\omega - C_{\mathbf{q}\omega})(\omega + C_{\mathbf{q}-\omega}) + D_{\mathbf{q}\omega}^2}, \quad (\text{G.75})$$

$$C_{\mathbf{q}\omega} = S(J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q},\omega}^{\text{tot}} + J_{\mathbf{q}\omega}^{\text{tot}} - 2J_{\mathbf{Q}0}^{\text{tot}}) + \\ + \sum_{\mathbf{p}} [C_{\mathbf{p}} \Phi_{\mathbf{p}\mathbf{q}\omega} - (C_{\mathbf{p}} - D_{\mathbf{p}}) \Phi_{\mathbf{p}00} + \phi_{\mathbf{p}\mathbf{q}\omega}^+ + \phi_{\mathbf{p}\mathbf{q}\omega}^-] + g_{\mathbf{q}}, \quad (\text{G.76})$$

$$D_{\mathbf{q}\omega} = D_{\mathbf{q}-\omega} = S(J_{\mathbf{q}\omega}^{\text{tot}} - J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q},\omega}^{\text{tot}}) + \sum_{\mathbf{p}} D_{\mathbf{p}} \Phi_{\mathbf{p}\mathbf{q}\omega} + h_{\mathbf{q}},$$

где s - d -обменные вклады первого порядка по $1/2S$ соответствуют приближению РККИ:

$$J_{\mathbf{q}\omega}^{\text{tot}} = J_{\mathbf{q}} + J_{\mathbf{q}}^{\text{РККИ}}(\omega) = J_{\mathbf{q}} + I^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{\omega + t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}, \quad (\text{G.77})$$

$J_q^{\text{РККИ}}(\omega)$ есть зависящая от ω фурье-компонента интеграла косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости (ср. (К.1)). Функция Φ , которая определяет поправки второго порядка, имеет вид

$$\Phi_{\text{pq}\omega} = \frac{\Phi_{\text{pq}\omega}^+ - \Phi_{\text{pq}\omega}^-}{\omega_p}, \quad (\text{G.78})$$

$$\Phi_{\text{pq}\omega}^\pm = I^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}}(1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{p}-\mathbf{q}}) + N_{\text{B}}(\pm\omega_{\mathbf{p}})(n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{p}-\mathbf{q}})}{\omega + t_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}+\mathbf{p}-\mathbf{q}} \mp \omega_{\mathbf{p}}},$$

ω_p — магنونная частота нулевого порядка по I и $1/2S$. В (G.76) использованы уравнения типа

$$(\omega - t_{\mathbf{k}} + t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} b_{\mathbf{q}}^\dagger \rangle\rangle_{\omega} = I \left(\frac{S}{2}\right)^{1/2} (n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}) \langle\langle b_{\mathbf{q}} | b_{\mathbf{q}}^\dagger \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{G.79})$$

и выражения для статических корреляционных функций, появляющихся в уравнениях движения:

$$I \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = -S (J_{\mathbf{Q}0}^{\text{tot}} - J_{\mathbf{Q}}), \quad (\text{G.80})$$

$$I \sum_{\mathbf{k}} \langle b_{\mathbf{p}}^\dagger (c_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow}) \rangle = -(2S)^{1/2} (C_{\mathbf{p}} - D_{\mathbf{p}}) \Phi_{\text{p}00}. \quad (\text{G.81})$$

Они получают при вычислении соответствующей запаздывающей функции Грина с учетом спектрального представления (Е.8). Функции

$$g_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{p}} [(2J_{\mathbf{Q}} + 2J_{\mathbf{q}-\mathbf{p}} - 2J_{\mathbf{p}} - J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} - J_{\mathbf{q}}) \langle b_{\mathbf{p}}^\dagger b_{\mathbf{p}} \rangle - 2J_{\mathbf{p}} \langle b_{-\mathbf{p}} b_{\mathbf{p}} \rangle],$$

$$h_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{p}} [(J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} - J_{\mathbf{q}}) \langle b_{\mathbf{p}}^\dagger b_{\mathbf{p}} \rangle - 2J_{\mathbf{q}-\mathbf{p}} \langle b_{-\mathbf{p}} b_{\mathbf{p}} \rangle] \quad (\text{G.82})$$

описывают «прямое» магنون-магنونное взаимодействие. s - d -обменные вклады в средние в (G.82) получают при использовании (G.74), (G.75) в первом порядке по $1/2S$ и спектрального представления

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \rangle \\ \langle b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{q}} \rangle \end{array} \right\} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{\mathbf{q}}(\omega) \\ \Gamma_{\mathbf{q}}(\omega) \end{array} \right\} N_{\text{B}}(\omega) d\omega. \quad (\text{G.83})$$

Энергетические знаменатели в (G.77), (G.78) не учитывают расщепление зоны, которое проявляется при АФМ упорядочении. В то же время важно разделить вклады от переходов внутри и между АФМ подзонами. Такое разделение может быть выполнено при учете АФМ расщепления $\Delta = 2|I\bar{S}$ (\bar{S} — намагниченность подрешетки) в приближении нулевого порядка, например в рамках теории возмущений по $1/2S$. Однако соответствующие выражения очень громоздки (см. конец этого приложения).

Поэтому здесь мы используем простую теорию возмущений по I , принимая во внимание, что переходы между АФМ подзонами соответствуют передаче квазиимпульса электронов $\mathbf{q} \sim \mathbf{Q}$. Вообще говоря, межзонные вклады в спектральные характеристики и термодинамические свойства более сингулярны, но фактически эти расходимости должны быть обрезаны из-за АФМ расщепления. Соответствующее пороговое значение передачи магнонного квазиимпульса оценивается как

$$\min |\mathbf{q} - \mathbf{Q}| = q_0 = \frac{\Delta}{v_F}$$

(v_F — электронная скорость на уровне Ферми). Эта величина определяет характерный температурный и энергетический масштаб

$$T^* = \omega(q_0) = cq_0 \sim \frac{\Delta}{v_F} T_N, \quad (\text{G.84})$$

где c — магнонная скорость, а магнонный спектр дается полюсом (G.74),

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \Omega_{\mathbf{q}}^2(\omega_{\mathbf{q}}) = C_{\mathbf{q}}^2(\omega_{\mathbf{q}}) - D_{\mathbf{q}}^2(\omega_{\mathbf{q}}).$$

Зависимость $J_{\mathbf{q}}^{\text{PKKI}}(\omega)$, которая теряется при использовании стандартного метода канонического преобразования [265], важна при вычислении магнонного затухания. Затухание спиновой волны вследствие одномагнонных процессов распада, которое определяется мнимой частью (G.77), при малых q имеет вид

$$\gamma_{\mathbf{q}}^{(1)} = \pi S \left[\frac{A}{L} \omega_{\mathbf{q}} + B \psi(q) \right], \quad (\text{G.85})$$

где $L = 2S(J_0 - J_{\mathbf{Q}})$; функция ψ описывает вхождение в «стонеровский континуум», $\psi(q < q_0) = 0$, $\psi(q \gg q_0) = 1$,

$$A = cI^2 \lim_{q \rightarrow 0} q \sum_{\mathbf{k}} \delta(t_{\mathbf{k}}) \delta(t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}), \quad (\text{G.86})$$

$$B = LI^2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(t_{\mathbf{k}}) \delta(t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}), \quad (\text{G.87})$$

$t_{\mathbf{k}}$ отсчитывается от уровня Ферми. Вообще говоря, A зависит от направления вектора \mathbf{q} . Для изотропного электронного спектра имеем

$$A = cI^2 v_0 \left[4\pi^2 \left| \frac{1}{k} \frac{\partial t_{\mathbf{k}}}{\partial k} \right|_{k=k_F}^2 \right]^{-1}, \quad (\text{G.88})$$

где v_0 — объем кристаллической ячейки.

Видно, что одномагнонное затухание (G.85) конечно при произвольно малом q (в отличие от ФМ случая), но становится значительно большим, когда начинают работать межзонные переходы ($q > q_0$). Таким образом, отношение $\gamma/\omega|_{q \rightarrow 0}$ имеет порядок величины около $I^2 S/W^2$ и не зависит

от волнового вектора и концентрации электронов [689]. Такая же ситуация, аналогичная случаю электрон-фононного взаимодействия, возникает для коллективизированного антиферромагнетика [690]. Линейная зависимость затухания от волнового вектора наблюдалась, например, в антиферромагнетике $Mn_{0,9}Cu_{0,1}$ [691]. Учет процессов релаксации электронов проводимости, которые происходят при наличии беспорядка, приводит к изменению q -зависимости. Вычисление в такой ситуации [689] дает $\gamma \sim \omega^2$ при малых q , что находится в согласии с гидродинамикой.

Аналогично (G.20), из (G.74), (G.77) и спектрального представления получаем логарифмические поправки к магнным числам заполнения и намагниченности подрешетки (6.88), (6.89).

Затухание вследствие двухмагнных процессов рассеяния определяется мнимой частью функции (G.78). Оказывается, что межзонные переходы содержат меньшие степени ω и T , но вносят вклад только при $\max(T, \omega_q) > T^*$. Используя соотношение

$$n(\epsilon)[1 - n(\epsilon')] = N(\epsilon - \epsilon')[n(\epsilon') - n(\epsilon)]$$

и разлагая по $\omega = \omega_q$ и ω_p , получаем из полюса (G.77)

$$\begin{aligned} \gamma_q^{(2)} = \frac{\pi}{2} I^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha, \beta = \pm} \left(\frac{C_q - \alpha D_q}{\omega} \frac{C_p + \alpha D_p}{\omega_p} - \beta \right) \times \\ \times (\omega - \beta \omega_p) [N_B(\omega_p) - N_B(\omega_p - \beta \omega)] \delta(t_{\mathbf{k}}) \delta(t_{\mathbf{k}+\mathbf{p}-\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (G.89)$$

Интегрирование при $T \ll \omega$ с учетом ведущих температурных поправок дает

$$\gamma_q^{(2)} = \frac{v_0}{24\pi c^3} \left[\left(\frac{9}{5} A\omega + \tilde{B} \right) \omega^2 + 4\pi^2 (2A\omega + \tilde{B}) T^2 \right], \quad (G.90)$$

где $\tilde{B}(\omega \gg T^*) = B$, $\tilde{B}(\omega \ll T^*) = 0$. При $\omega \ll T$

$$\gamma_q^{(2)} = \frac{v_0}{2\pi c^3} \left[6\zeta(3)AT + \frac{\pi^2}{3} \tilde{B} \right] T^2, \quad (G.91)$$

где $\tilde{B}(T \gg T^*) = B$, $\tilde{B}(T \ll T^*) = 0$, $\zeta(3) \simeq 1,2$.

Неаналитические поправки к намагниченности подрешетки и магнной частоте появляются как от межзонных, так и от внутризонных переходов. Внутризонный вклад в магнную скорость имеет вид [716]

$$\left(\frac{\delta c}{c} \right)_1 = -\frac{v_0}{3\pi c^3} AT^2 \ln \frac{\bar{\omega}}{T}. \quad (G.92)$$

При $T > T^*$ межзонный вклад в намагниченность подрешетки равняется

$$(\delta \bar{S}_e)_2 = -\frac{v_0}{\pi^2 c^3} S L B T^* \ln \frac{T}{T^*}. \quad (G.93)$$

Полученные результаты сохраняются также в модели Хаббарда. В случае малых \bar{S} магнонное затухание играет важную роль при вычислении температурных зависимостей магнитных и термодинамических свойств при не слишком низких температурах. Они определяются вкладом от спиновых флуктуаций с малыми $|\mathbf{q} - \mathbf{Q}|$, причем, как и для ферромагнетика, затухание необходимо учитывать в знаменателе. В отличие от (G.21), затухание при $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{Q}$ не содержит множитель $|\mathbf{q} - \mathbf{Q}|^{-1}$ (однако такая зависимость может появиться в некоторой q -области при условии, что электронный спектр приблизительно удовлетворяет условию «нестинга» $t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = -t_{\mathbf{k}}$ на большом участке поверхности Ферми). Тогда можно заменить в знаменателях функций Грина (G.74)

$$\frac{1}{\omega^2 - \Omega_{\mathbf{q}}^2(\omega)} \rightarrow \frac{A\omega}{[\omega^2 - \Omega_{\mathbf{q}}^2(\omega)]^2 + A^2\omega^2}, \quad (\text{G.94})$$

что дает для слабого коллективизированного антиферромагнетика

$$\delta\bar{S} \sim - \int \sum_{\mathbf{q}} \frac{A\omega}{\omega_{\mathbf{q}}^4 + A^2\omega^2} N_{\text{B}}(\omega) d\omega \sim - \left(\frac{T}{E_{\text{F}}} \right)^{3/2}. \quad (\text{G.95})$$

Рассмотрим теперь электронный и магнонный спектры антиферромагнетика Хаббарда с сильными корреляциями. Появление АФМ упорядочения приводит к расщеплению затравочной электронной зоны на две слэтеровские подзоны [44], которые описываются новыми электронными операторами [692, 693]:

$$\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} = A_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}/2\uparrow}^{\dagger} + B_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}/2\downarrow}^{\dagger}, \quad \beta_{\mathbf{k}}^{\dagger} = A_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}/2\downarrow}^{\dagger} - B_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}/2\uparrow}^{\dagger}, \quad (\text{G.96})$$

$$A_{\mathbf{k}}, B_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{\tau_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad E_{\mathbf{k}} = \left(\tau_{\mathbf{k}}^2 + U^2 \bar{S}^2 \right)^{1/2},$$

$$\theta_{\mathbf{k}}, \tau_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} (t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}/2} \pm t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}/2}).$$

В приближении Хартри—Фока преобразование (G.96) приводит гамильтониан Хаббарда к диагональной форме

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}}^{\alpha} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}^{\beta} \beta_{\mathbf{k}}^{\dagger} \beta_{\mathbf{k}}), \quad (\text{G.97})$$

где одночастичные энергии равняются

$$E_{\mathbf{k}}^{\alpha, \beta} = \theta_{\mathbf{k}} \mp E_{\mathbf{k}}. \quad (\text{G.98})$$

Величина

$$\bar{S} = \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\downarrow} \rangle,$$

которая определяет АФМ расщепление, удовлетворяет самосогласованному уравнению

$$1 = \frac{U}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}\alpha} - n_{\mathbf{k}\beta}}{(\tau_{\mathbf{k}}^2 + U^2 \bar{S}^2)^{1/2}}. \quad (\text{G.99})$$

Если кулоновское взаимодействие достаточно сильно, вся энергетическая зона расщеплена, так что щель возникает во всех направлениях. В частности, для одного электрона на атом происходит переход металл—изолятор. Если для данного вектора \mathbf{Q} выполняется условие «нестинга» $t_{\mathbf{k}} - E_{\text{F}} = E_{\text{F}} - t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$, то состояние изолятора выгодно при произвольно малом U и щель будет экспоненциально малой [692].

Чтобы получить спин-волновые поправки к приближению Хартри—Фока, перейдем к локальной системе координат для электронных операторов

$$d_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}/2\uparrow}^{\dagger} + \sigma c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}/2\downarrow}^{\dagger}) \quad (\text{G.100})$$

и представим гамильтониан Хаббарда в следующем виде:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[\left(\theta_{\mathbf{k}} + \frac{U}{2} \right) d_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{k}\sigma} + \tau_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{k}-\sigma} \right] - \frac{U}{2} \sum_{\mathbf{q}} (S_{-\mathbf{q}}^{-} S_{\mathbf{q}}^{+} + S_{\mathbf{q}}^{+} S_{-\mathbf{q}}^{-}), \quad (\text{G.101})$$

где

$$S_{\mathbf{q}}^{\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma}, \quad S_{\mathbf{q}}^z = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sigma d_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}. \quad (\text{G.102})$$

Вычисляя поперечную спиновую функцию Грина с учетом антиферромагнитной щели в нулевом приближении, для магнного спектра находим [693]

$$\begin{aligned} \omega_{\mathbf{q}}^2 = & \frac{U^4 \bar{S}^2}{4} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{2}{E_{\mathbf{k}}} (n_{\mathbf{k}\alpha} - n_{\mathbf{k}\beta}) + \left(1 - \frac{U^2 \bar{S}^2}{E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right) \left(\frac{n_{\mathbf{k}\alpha} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\alpha}}{E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha}} + \frac{n_{\mathbf{k}\beta} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\beta}}{E_{\mathbf{k}}^{\beta} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\beta}} \right) \right] + \\ & + 2 \left(1 + \frac{U^2 \bar{S}^2}{E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right) \left(\frac{n_{\mathbf{k}\alpha} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\beta}}{E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\beta}} \right) \Bigg]^2 - \\ & - \frac{U^4 \bar{S}^2}{4} \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{\tau_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \left(\frac{n_{\mathbf{k}\alpha} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\alpha}}{E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha}} + \frac{n_{\mathbf{k}\beta} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\beta}}{E_{\mathbf{k}}^{\beta} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\beta}} - 2 \frac{n_{\mathbf{k}\alpha} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\beta}}{E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\beta}} \right) \right]^2. \end{aligned} \quad (\text{G.103})$$

Для малого U можно разложить (G.103), что дает результат (G.74)—(G.77) с $I \rightarrow U$. В случае большого U и полузаполненной зоны проводимости

получаем результат (E.12) с

$$J_q = -\frac{2}{U} \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \quad (\text{G.104})$$

причем (G.104) – интеграл кинетического обмена (см. разд. 5.1). Наконец, в случае $U \rightarrow \infty$ и нецелого заполнения зоны, когда носители тока приводят к негейзенберговскому двойному обменному взаимодействию, получаем

$$\begin{aligned} \omega_{\mathbf{q}}^2 = & \left\{ J_{\mathbf{Q}}^{\text{H}} - J_{\mathbf{q}}^{\text{H}} + \sum_{\mathbf{k}} \left[(\Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \Theta_{\mathbf{k}}) n_{\mathbf{k}} + \tau_{\mathbf{k}} (\tau_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \tau_{\mathbf{k}}) \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}}{\Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \Theta_{\mathbf{k}}} \right] \right\} \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{2} (J_{\mathbf{Q}}^{\text{H}} - J_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}}^{\text{H}} - J_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}}^{\text{H}}) + \sum_{\mathbf{k}} \left[(\Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \Theta_{\mathbf{k}}) n_{\mathbf{k}} - \tau_{\mathbf{k}} (\tau_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \tau_{\mathbf{k}}) \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}}{\Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \Theta_{\mathbf{k}}} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{G.105})$$

где

$$n_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}\beta} = f(\Theta_{\mathbf{k}}), \quad n_{\mathbf{k}\alpha} \equiv 1$$

и взаимодействие Гейзенберга J^{H} вводится для стабилизации антиферромагнитного состояния.

Спин-волновые поправки к электронному спектру определяются, как и для ферромагнетика (ср. (G.13), (G.36), (G.60)), амплитудой электрон-магнонного взаимодействия

$$\frac{\delta E_{\mathbf{k}}^i}{\delta N_{\mathbf{q}}} = \frac{\delta \omega_{\mathbf{k}}}{\delta n_{\mathbf{k}i}} = \frac{\delta^2 \langle \mathcal{H}_{\text{sw}} \rangle}{\delta N_{\mathbf{q}} \delta n_{\mathbf{k}i}}. \quad (\text{G.106})$$

Соответствующие поправки к свободной энергии имеют вид

$$\delta \mathcal{F}_{\text{sw}} = -\frac{1}{3} \delta \langle \mathcal{H}_{\text{sw}} \rangle = -\frac{1}{3} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} \sim -\left(\frac{T}{T_{\text{N}}} \right)^4 \quad (\text{G.107})$$

(различие с (G.60) происходит из-за линейного закона дисперсии спиновых волн). Температурная зависимость локального момента дается теоремой Геллмана–Фейнмана:

$$\delta \langle S_i^2 \rangle = -\frac{3}{2} \delta N_2 = -\frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial U} \delta \mathcal{F}_{\text{sw}} \sim T^4. \quad (\text{G.108})$$

Рассматриваемое приближение типа Хартри–Фока с флуктуационными поправками приводит к тем же результатам для электронного и магнонного спектров в случае s - d -модели (с заменой $U \rightarrow I$). В частности, при $|I| \rightarrow \infty$ электронный спектр со учетом спин-волновых и многоэлектронных поправок запишется как [693]:

$$E_{\mathbf{k}}^{\alpha} = -I(S + n_{\beta}), \quad E_{\mathbf{k}}^{\beta} = -I(S + 1 - n_{\alpha}).$$

Следовательно, обобщенное приближение Хартри—Фока дает правильные «атомные» значения $E = \pm IS, \pm I(S + 1)$ (см. приложение I) в случае целочисленных величин n_α, n_β .

ПРИЛОЖЕНИЕ Н

Модель Хаббарда с сильными корреляциями

Модель Хаббарда с вырожденной зоной в некоторых случаях применима к d -электронам в переходных металлах и их соединениях. Соответствующий гамильтониан запишется как

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}m\sigma} t_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}l m \sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}l m \sigma} + \mathcal{H}_{\text{int}}, \quad (\text{H.1})$$

где $t_{\mathbf{k}}$ — зонная энергия. Для простоты мы не учитываем зависимость интегралов переноса от m , т. е. пренебрегаем эффектами кристаллического поля и сохраняем в (С.31) только вклад с $\lambda = 0$. Такое приближение позволяет в простейшем случае рассмотреть эффекты многоэлектронной термовой структуры в спектре. В многоэлектронном представлении операторов Хаббарда (А.22) гамильтониан взаимодействия принимает диагональный вид:

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{i\Gamma} E_{\Gamma} X_i(\Gamma, \Gamma), \quad (\text{H.2})$$

где энергии E_{Γ} определены в (С.19) и не зависят от проекций момента. Однако рассмотрение члена кинетической энергии становится более трудным из-за сложных коммутационных соотношений для X -операторов (А.36).

Рассмотрим одноэлектронную функцию Грина. Согласно (А.31),

$$G_{\mathbf{k}\gamma}(E) = \langle\langle a_{\mathbf{k}\gamma} | a_{\mathbf{k}\gamma}^{\dagger} \rangle\rangle_E = \sum_{n\Gamma_n\Gamma_{n-1}} n^{1/2} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1},\gamma}^{\Gamma_n} \langle\langle X_{\mathbf{k}}(\Gamma_{n-1}, \Gamma_n) | a_{\mathbf{k}\gamma}^{\dagger} \rangle\rangle_E. \quad (\text{H.3})$$

В уравнении движения для функции Грина в правой части (H.3) выполним простейшее расщепление, которое соответствует расщеплению на разных узлах решетки «Хаббард-1» [28, 29, 31]:

$$\begin{aligned} (E - E_{\Gamma_n} + E_{\Gamma_{n-1}}) \langle\langle X_{\mathbf{k}}(\Gamma_{n-1}, \Gamma_n) | a_{\mathbf{k}\gamma}^{\dagger} \rangle\rangle_E = \\ = n^{1/2} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1},\gamma}^{\Gamma_n} (N_{\Gamma_n} + N_{\Gamma_{n-1}}) [1 + t_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\gamma}(E)]. \end{aligned}$$

Тогда получаем

$$G_{\mathbf{k}\gamma}(E) = \frac{\Phi_{\gamma}(E)}{1 - t_{\mathbf{k}} \Phi_{\gamma}(E)}, \quad (\text{H.4})$$

где

$$\Phi_{\gamma}(E) = \sum_{n\Gamma_n\Gamma_{n-1}} n \left(G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1},\gamma}^{\Gamma_n} \right)^2 \frac{N_{\Gamma_n} + N_{\Gamma_{n-1}}}{E - E_{\Gamma_n} + E_{\Gamma_{n-1}}}. \quad (\text{H.5})$$

Отметим, что выражения (H.4), (H.5) имеют структуру, которая напоминает (F.8), (F.9). Как и в приложении F, наше рассмотрение легко обобщается с учетом одноузельного кристаллического поля (см. также [29]). Используя для E_Γ приближение (C.20), можно просуммировать генеалогические коэффициенты в (H.5). Тогда зависимость от МЭ квантовых чисел L , S исчезает, что соответствует приближению [29].

В отсутствие магнитного и орбитального упорядочения числа заполнения N_Γ в (H.5) не зависят от проекции спина и мы имеем

$$\Phi_\Gamma(E) = \sum_{n \neq \Gamma_{n-1}} \frac{n}{2[L]} ([S_{n-1}][L_{n-1}])^{-1} (G_{\Gamma_{n-1}}^\Gamma)^2 \frac{N_{\Gamma_n} + N_{\Gamma_{n-1}}}{E - E_{\Gamma_n} + E_{\Gamma_{n-1}}}. \quad (\text{H.6})$$

Спектр возбуждений определяется уравнением

$$1 - t_{\mathbf{k}} \Phi_\Gamma(E) = 0. \quad (\text{H.7})$$

Таким образом, межузельный электронный перенос ведет к размытию каждого перехода между атомными уровнями в хаббардовскую подзону. Эти подзоны разделены корреляционными щелями. В частности, для s -зоны мы получаем спектр, который содержит в ферромагнитной фазе четыре подзоны:

$$E_{\mathbf{k}\sigma}^{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ t_{\mathbf{k}} + U \mp \left[(t_{\mathbf{k}} - U)^2 + 4t_{\mathbf{k}}U(N_{-\sigma} + N_2) \right]^{1/2} \right\}. \quad (\text{H.8})$$

Для более общей модели (C.23)

$$E_{\mathbf{k}\sigma}^{1,2} = \frac{1}{2} \left[\beta_{\mathbf{k}}^{(00)}(N_0 + N_\sigma) + \beta_{\mathbf{k}}^{(22)}(N_2 + N_{-\sigma}) + U \right] \mp \frac{1}{2} \left\{ \left[\beta_{\mathbf{k}}^{(00)}(N_0 + N_\sigma) - \beta_{\mathbf{k}}^{(22)}(N_2 + N_{-\sigma}) - U \right]^2 + 4|\beta_{\mathbf{k}}^{(02)}|^2(N_0 + N_\sigma)(N_2 + N_{-\sigma}) \right\}^{1/2}. \quad (\text{H.9})$$

Выражения (H.8), (H.9) могут быть также переписаны через одноэлектронные числа заполнения, поскольку

$$N_\sigma + N_2 = n_\sigma, \quad N_\sigma + N_0 = 1 - n_{-\sigma}.$$

Можно видеть, что, в отличие от приближения Стонера (G.3), зависимость спектра от чисел заполнения не сводится к постоянному сдвигу подзон. Спектр «Хаббард-I» имеет наиболее простой вид в случае больших U , когда

$$E_{\mathbf{k}\sigma}^1 = (1 - n_{-\sigma})t_{\mathbf{k}}, \quad E_{\mathbf{k}\sigma}^2 = t_{\mathbf{k}}n_{-\sigma} + U. \quad (\text{H.10})$$

Можно предположить, что в действительности некоторые подзоны плохо определены из-за большого затухания. В приложении J показано, что в насыщенном ферромагнитном состоянии в приближениях высших

порядков некоторые энергетические знаменатели заменяются резольвентами и соответствующие состояния имеют неквазичастичную природу. Подобная ситуация имеет место в приближении «Хаббард-III» [30, 694, 695], где затухание на уровне Ферми конечно (см. (H.17), (J.23)).

Рассмотрим модель Хаббарда с $U \rightarrow \infty$, $n = 1 - c < 1$ ($c = N_0 = n_0$ — концентрация дырок, $N_2 = 0$) с включением внешнего магнитного поля (4.96). В приближении «Хаббард-I» мы получаем функции Грина

$$\langle\langle X_{\mathbf{k}}(\sigma 0) | X_{-\mathbf{k}}(0 \sigma) \rangle\rangle_E = \frac{c + n_\sigma}{E - \tau_{\mathbf{k}\sigma} - \sigma H/2}, \quad (\text{H.11})$$

$$\tau_{\mathbf{k}\sigma} = (c + n_\sigma) \varepsilon_{\mathbf{k}} = \left[\frac{1+c}{2} + \sigma \langle S^z \rangle \right] \varepsilon_{\mathbf{k}}$$

и, с учетом спектрального представления (E.18), соответствующие выражения для чисел заполнения

$$n_{\mathbf{k}\sigma} \equiv \langle X_{-\mathbf{k}}(0\sigma) X_{\mathbf{k}}(\sigma 0) \rangle = \left(\frac{1+c}{2} + \sigma \langle S^z \rangle \right) f \left(\tau_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} h \sigma \right). \quad (\text{H.12})$$

В принципе, уравнения (H.4), (H.5) могут быть использованы для исследования магнитного упорядочения в модели Хаббарда. Однако приближение «Хаббард-I» в этой проблеме неудовлетворительно, так как трудно сформулировать разумный критерий ферромагнетизма с непосредственным использованием выражений для одноэлектронных функций Грина типа (H.4), (H.11). Первая такая попытка была сделана самим Хаббардом [28], который не нашел магнитных решений для простых затравочных плотностей состояний (однако ситуация может измениться в случае вырожденных d -зон [696]). Метод X -операторов проясняет причину этой неудачи: можно, в частности, видеть, что приближение (H.11) нарушает кинематические соотношения (A.25), так как при $\langle S^z \rangle \neq 0$ невозможно удовлетворить тождества

$$\sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} = \langle X(00) \rangle = c \quad (\text{H.13})$$

для обеих проекций спина σ . Кроме того, подходы стонеровского типа не описывают образование локальных моментов и физически неудовлетворительны. Поэтому в разд. 4.5 используется подход на основе спиновой функции Грина

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \langle\langle X_{\mathbf{q}}(+ -) | X_{-\mathbf{q}}(- +) \rangle\rangle_{\omega} = \langle\langle S_{\mathbf{q}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega}. \quad (\text{H.14})$$

Для ее вычисления запишем цепочку уравнений движения

$$(\omega - H) G_{\mathbf{q}}(\omega) = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \langle\langle X_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}(0-) X_{\mathbf{k}}(+0) | X_{-\mathbf{q}}(-+) \rangle\rangle_{\omega}, \quad (\text{H.15})$$

$$\begin{aligned}
 (\omega - \tau_{\mathbf{k}\uparrow} + \tau_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} - H) \langle\langle X_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}(0-) X_{\mathbf{k}}(+0) | X_{-\mathbf{q}}(-+) \rangle\rangle_{\omega} = \\
 = n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow} + (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow} - \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\uparrow}) G_{\mathbf{q}}(\omega),
 \end{aligned}$$

где мы выполнили простейшее расщепление, которое соответствует пренебрежению флуктуациями чисел заполнения дырок. Подставляя (Н.15) в (Н.14), получаем выражение (4.97).

Флуктуационные поправки к электронным функциям Грина приближения «Хаббард-I» были получены в работах [337, 338] в рамках разложения по $1/z$ (z — число ближайших соседей). Они выражаются через одночастичные числа заполнения и спиновые и зарядовые корреляционные функции. В отличие от приближения «Хаббард-I», такие выражения позволяют правильно получить магнитную фазовую диаграмму и описать насыщенное и ненасыщенное ферромагнитное состояние [729]. Первая критическая концентрация носителей тока, соответствующая неустойчивости насыщенного ферромагнетизма, составляет для различных решеток около 30%.

Для парамагнитной фазы щель в спектре (Н.8) сохраняется при сколь угодно малых U . Чтобы описать переход металл—изолятор, который имеет место при $U \sim W$ (W — ширина зоны), требуются более сложные самосогласованные приближения для электронных функций Грина. Первое описание такого типа было предложено Хаббардом [30], а более простое приближение использовалось Зайцевым [697].

Выражение «Хаббард-III» для одноэлектронной функции Грина в случае наполовину заполненной зоны может быть представлено в виде [695]

$$G_{\mathbf{k}}(E) = [E - t_{\mathbf{k}} - \Sigma(E)]^{-1}, \quad (\text{Н.16})$$

причем электронная собственная энергия определяется самосогласованно через точную резольвенту:

$$\Sigma(E) = \frac{U^2}{16\Psi} R(E) \left[1 + \Sigma(E)R(E) + ER(E) \left(\frac{1}{4\Psi} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad (\text{Н.17})$$

$$R(E) = \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}(E),$$

где $\Psi = 3/4$. Выражение (Н.17) выполняется также для классической ($S \rightarrow \infty$) s - d -обменной модели (см. приложение I), если мы положим $\Psi = 1/4$, $U \rightarrow |S|$. Тогда формула (Н.17) упрощается и совпадает с результатом приближения когерентного потенциала (CPA) в теории неупорядоченных сплавов [435].

Некоторые недостатки приближений [30, 697] (нарушение аналитических свойств функций Грина, несамосогласованное описание термодинамических свойств) обсуждаются в работах [694, 695] с точки зрения $1/z$ -разложения. Правильное описание перехода Мотта—Хаббарда до сих пор является важной физической проблемой. В последнее время здесь

широко используется приближение бесконечной размерности пространства d [705], которое дает трехпиковую структуру плотности состояний, включая кондовский пик на уровне Ферми. Такой подход может давать два фазовых перехода: при $U > U_{c1}$ нарушается фермижидкостная картина, а при $U > U_{c2} > U_{c1}$ система переходит в изоляторное состояние. Учет фермиевских возбуждений в рамках $1/z$ -разложения был выполнен в работе [730]. Использование локаторного представления для функции Грина

$$G_{\mathbf{k}}(E) = [F(E) - t_{\mathbf{k}}]^{-1} \quad (\text{H.18})$$

позволило получить правильные аналитические свойства и воспроизвести трехпиковую структуру. Самосогласованный результат для локатора $F(E)$ имеет вид

$$\begin{aligned} F(E) &= \frac{b(E)}{a(E)}, \\ a(E) &= 1 + \frac{3}{4} \frac{U^2}{E^2} \sum_{\mathbf{q}} t_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}}(E) + \frac{2U}{E} \sum_{\mathbf{q}} t_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}}(E) n_{\mathbf{q}}, \\ b(E) &= F_0(E) + \frac{2U}{E} \sum_{\mathbf{q}} t_{\mathbf{q}}^2 G_{\mathbf{q}}(E) n_{\mathbf{q}}, \\ F_0(E) &= E - \frac{U^2}{4E}, \end{aligned}$$

где $n_{\mathbf{q}}$ — точные числа заполнения. Эволюция электронного спектра в зависимости от параметра взаимодействия показана на рис. Н.1.

Мы видим, что подходы Хартри—Фока и Хаббарда дают существенно разные результаты для электронного спектра. Неадекватность одноэлектронного подхода в случае больших U может быть показана рассмотрением случая малых электронных концентраций n [353]. Рассмотрим разложение одноэлектронной функции Грина по числам заполнения носителей тока. В одноэлектронном представлении ($f_{\mathbf{k}} = \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$) получаем уравнение движения

$$\begin{aligned} (E - t_{\mathbf{k}}) \langle \langle a_{\mathbf{k}\uparrow} | a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \rangle \rangle_E &= 1 + U \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} L_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 E), \\ L_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 E) &= \langle \langle a_{\mathbf{k}_1 \downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_2 \downarrow} a_{\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 \uparrow} | a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \rangle \rangle_E. \end{aligned} \quad (\text{H.19})$$

В низшем порядке по $f_{\mathbf{k}}$ получаем замкнутое интегральное уравнение

$$(E - t_{\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2} + t_{\mathbf{k}_1} - t_{\mathbf{k}_2}) L_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, E) = \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} f_{\mathbf{k}} + U(1 - f_{\mathbf{k}_2}) \sum_{\mathbf{p}} L_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}, \mathbf{p}, E).$$

Решая его, находим выражение для электронной собственной энергии

$$\Sigma_{\mathbf{k}}(E) = U \sum_{\mathbf{k}_1} f_{\mathbf{k}_1} \left[1 - U \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{(1 - f_{\mathbf{k}_2})(1 - f_{\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2})}{E - t_{\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2} + t_{\mathbf{k}_1} - t_{\mathbf{k}_2}} \right]^{-1}, \quad (\text{H.20})$$

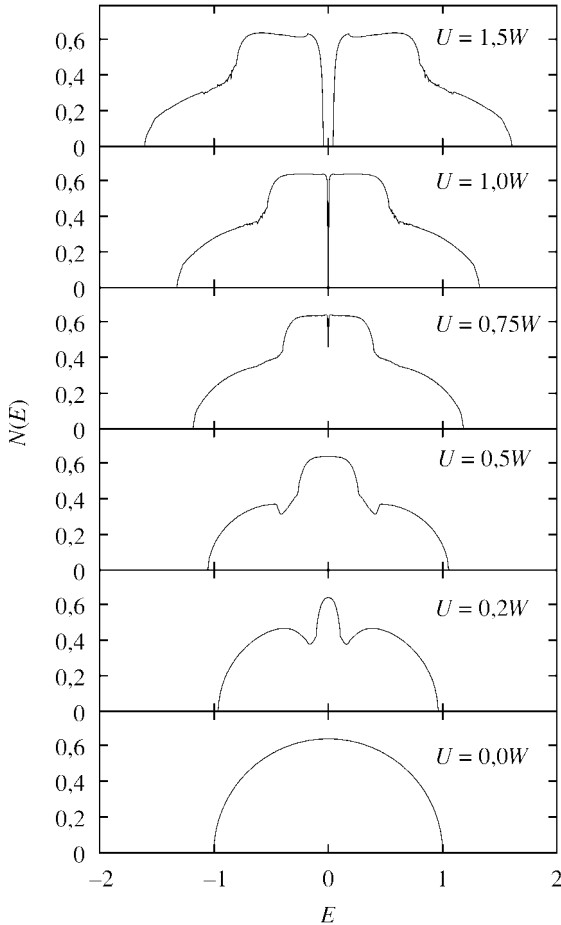


Рис. Н.1. Эволюция одноэлектронной плотности состояний (переход металл–изолятор) при возрастании параметра взаимодействия в модели Хаббарда для полуэллиптической затравочной плотности состояний [730]

которая конечна при $U \rightarrow \infty$ [348]. В то же время, согласно (Е.18), (Н.19) число двоек

$$\begin{aligned}
 N_2 &= \langle a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int \text{Im} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} L_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 E) f(E) dE = \\
 &= -\frac{1}{\pi U} \int \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Sigma_{\mathbf{k}}(E)}{E - t_{\mathbf{k}}} f(E) dE \quad (\text{H.21})
 \end{aligned}$$

ведет себя в этом пределе как $1/U$. Тогда теорема Геллмана–Фейнмана $N_2 = \partial \mathcal{E} / \partial U$ дает расходимость энергии основного состояния \mathcal{E} :

$$\mathcal{E}(U) - \mathcal{E}(0) = \int_0^{\infty} N_2(U) dU \sim \ln U. \quad (\text{H.22})$$

Эта расходимость указывает на формирование хаббардовских подзон и неправильность одноэлектронной картины при больших U . С другой стороны, вычисление в МЭ представлении дает [353]

$$\langle\langle X_{\mathbf{k}}(\sigma_2) | X_{-\mathbf{k}}(2\sigma) \rangle\rangle_E \simeq \sum_{\mathbf{k}_1} f_{\mathbf{k}_1} \left[E + t_{\mathbf{k}_1} - U - \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{(t_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2} + t_{\mathbf{k}_2})^2}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2} + t_{\mathbf{k}_1} - t_{\mathbf{k}_2}} \right]^{-1}, \quad (\text{H.23})$$

так что

$$\begin{aligned} N_2 &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} \int f(E) \text{Im} \langle\langle X_{\mathbf{k}}(\sigma_2) | X_{-\mathbf{k}}(2\sigma) \rangle\rangle_E dE \simeq \\ &\simeq \frac{1}{U^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} (t_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2} + t_{\mathbf{k}_2})^2 f_{\mathbf{k}_1} f(t_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2} - t_{\mathbf{k}_1} + t_{\mathbf{k}_2}) \simeq \frac{n^2}{U^2} t_{\min}. \end{aligned} \quad (\text{H.24})$$

Таким образом, мы получаем правильную асимптотику $N_2 \sim 1/U^2$.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

***s*—*d*-обменная модель с узкими зонами и *t*—*J*-модель**

При рассмотрении переноса электронов в узких вырожденных зонах, помимо модели Хаббарда, можно использовать *s*—*d*-обменную модель с сильными корреляциями. Эта модель соответствует случаю, когда носители тока не принадлежат той же энергетической зоне, где формируются магнитные моменты. Такая ситуация имеет место в некоторых магнитных полупроводниках и изоляторах [668].

В отличие от вырожденной модели Хаббарда, стандартный гамильтониан *s*—*d*-обменной модели (G.2) не включает орбитальные степени свободы. В случае большого *s*—*d*-обменного параметра *I* удобно перейти к атомному представлению [698—700]. Подставляя значения коэффициентов Клебша—Гордана, отвечающих сложению моментов *S* и 1/2, находим собственные функции \mathcal{H}_{sd} :

$$|M\rangle \equiv |SM\rangle|0\rangle, \quad |M2\rangle \equiv |SM\rangle|2\rangle, \quad (I.1)$$

$$|\mu\pm\rangle = \left(\frac{S \pm \mu + 1/2}{2S + 1}\right)^{1/2} |S, \mu - 1/2\rangle |\uparrow\rangle \pm \left(\frac{S \mp \mu + 1/2}{2S + 1}\right)^{1/2} |S, \mu + 1/2\rangle |\downarrow\rangle, \quad (I.2)$$

где $|\mu\alpha\rangle$ — состояния, занятые одним электроном, с полным спином на узле *S* + $\alpha/2$ и его проекцией μ . Тогда \mathcal{H}_{sd} диагонализуется:

$$\mathcal{H}_{sd} = -IS \sum_{\mu=-S-1/2}^{S+1/2} \sum_i X_i(\mu+, \mu+) + I(S + 1) \sum_{\mu=-S+1/2}^{S-1/2} \sum_i X_i(\mu-, \mu-). \quad (I.3)$$

Одноэлектронные операторы выражаются через *X*-операторы как

$$c_{i\sigma}^\dagger = \sum_\alpha (g_{i\sigma\alpha}^\dagger + h_{i\sigma\alpha}^\dagger), \quad (I.4)$$

$$g_{i\sigma+}^\dagger = \sum_M \left(\frac{S + \sigma M + 1}{2S + 1}\right)^{1/2} X_i\left(M + \frac{\sigma}{2}, +; M\right),$$

$$g_{i\sigma-}^\dagger = \sum_M \sigma \left(\frac{S - \sigma M}{2S + 1}\right)^{1/2} X_i\left(M + \frac{\sigma}{2}, -; M\right),$$

$$h_{i\sigma+}^\dagger = \sum_M \left(\frac{S + \sigma M}{2S + 1} \right)^{1/2} X_i \left(M2; M - \frac{\sigma}{2}, - \right),$$

$$h_{i\sigma-}^\dagger = \sum_M \sigma \left(\frac{S - \sigma M + 1}{2S + 1} \right)^{1/2} X_i \left(M2; M - \frac{\sigma}{2}, + \right).$$

В пределе $I \rightarrow \alpha\infty$ для концентрации электронов проводимости $n < 1$ нужно сохранить в (I.4) только члены, содержащие $g_{i\alpha}$, и опустить гамильтониан \mathcal{H}_{sd} , который дает постоянный сдвиг энергии:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}\sigma\alpha}^\dagger g_{\mathbf{k}\sigma\alpha} + \mathcal{H}_d, \quad \alpha = \text{sign } I. \quad (\text{I.5})$$

Для $n > 1$ мы должны оставить члены, содержащие $h_{i\alpha}$, и перейти к «дырочному» представлению введением новых локализованных спинов $\tilde{S} = S \pm 1/2$. Тогда гамильтониан принимает вид (I.6) с заменой [700]:

$$t_{\mathbf{k}} \rightarrow -t_{\mathbf{k}} \frac{[\tilde{S}]}{[S]}. \quad (\text{I.6})$$

При теоретическом рассмотрении сильно коррелированных соединений, например, медь-кислородных высокотемпературных сверхпроводников, широко используется *t-J-модель* (модель Хаббарда для *s*-зоны с $U \rightarrow \infty$ и учетом гейзенберговского обмена). Ее гамильтониан в МЭ представлении

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} X_i(0\sigma) X_j(\sigma 0) -$$

$$- \sum_{ij} J_{ij} \left\{ X_i(+-) X_j(-+) + \frac{1}{4} [X_i(++)-X_i(--)] [X_j(++)-X_j(--)] \right\}. \quad (\text{I.7})$$

При выводе *t-J-модели* из модели Хаббарда с большим U имеем $J = -4t^2/U$ — антиферромагнитный интеграл кинетической переменной обмена. Впрочем, иногда удобно считать J независимой переменной. В частности, исследуют «суперсимметричный» случай с $t = J$ [701], что позволяет использовать нетривиальные математические методы.

Легко видеть, что модель (I.7) — частный случай *s-d-обменной модели* с $I \rightarrow -\infty$, $S = 1/2$, причем $t_{\mathbf{k}}$ заменяется в (I.5) на $2t_{\mathbf{k}}$ (множитель 2 возникает из-за эквивалентности электронов с противоположными спинами в модели Хаббарда). *s-d-модель* с произвольным спином S иногда оказывается более удобной, так как использует при вычислениях, помимо малого параметра $1/z$ (z — число ближайших соседей), квазиклассический параметр $1/2S$. Квазиклассическая *s-d-модель* с $S \gg 1$ в атомном представлении удобна для исследования перехода металл—изолятор [695] (см. приложение Н).

Гамильтониан (I.5), аналогично (C.33), может быть выражен через фермиевские операторы и операторы локализованных спинов. Наконец, используя (A.21), (A.11), можно выделить операторы электронов проводимости из X -операторов:

$$g_{i\alpha}^{\dagger} = \sum_{\sigma'} c_{i\sigma'}^{\dagger} (1 - n_{i,-\sigma'}) \left[P_{\alpha} \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{\alpha}{2S+1} (\mathbf{S}_i \boldsymbol{\sigma}_{\sigma'\sigma}) \right], \quad (\text{I.8})$$

где

$$P_{+} = \frac{S+1}{2S+1}, \quad P_{-} = \frac{S}{2S+1}. \quad (\text{I.9})$$

Кубо и Охата получили этот результат [702] с помощью канонического преобразования. Использование свойств матриц Паули дает

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_{ij\sigma\sigma'} t_{ij} \left\{ \left[P_{\alpha}^2 + \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j}{(2S+1)^2} \right] \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{\alpha}{(2S+1)^2} P_{\alpha} (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j) \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} + \right. \\ \left. + \frac{i}{(2S+1)^2} \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] \right\} c_{i\sigma}^{\dagger} (1 - n_{i,-\sigma}) (1 - n_{j,-\sigma'}) c_{j\sigma'} + \mathcal{H}_d. \quad (\text{I.10}) \end{aligned}$$

Члены, содержащие векторные произведения (ср. (K.8)), описывают анизотропное рассеяние электронов и могут быть важны при рассмотрении кинетических явлений в узких зонах, например аномального эффекта Холла (имеются, однако, проблемы, связанные с проектированием на физическое пространство). Гамильтониан (I.10) может быть полезен при исследовании состояний с аномальными «киральными» параметрами порядка, которые исследовались в рамках двумерной модели Гейзенберга и t - J -модели (см., напр., [703]). Гамильтониан (I.5) более удобен при описании простых приближений в рамках $1/z$ -разложения [694]. Выполняя простейшие расщепления, получаем электронный спектр в ферромагнитной фазе:

$$E_{\mathbf{k}\alpha} = \left(P_{\alpha} - \frac{\alpha\sigma}{2S+1} \langle S^z \rangle \right) t_{\mathbf{k}}. \quad (\text{I.11})$$

Это выражение дает сильную зависимость электронного спектра от магнитного упорядочения. Более точное выражение для функции Грина со спином вниз при $\alpha = +$, $T = 0$ [699] имеет неквазичастичную форму

$$\langle\langle g_{\mathbf{k}\downarrow+} | g_{\mathbf{k}\downarrow+}^{\dagger} \rangle\rangle_E = \left[E - t_{\mathbf{k}} + 2S \left(\sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{E - t_{\mathbf{q}}} \right)^{-1} \right]^{-1}. \quad (\text{I.12})$$

Магнонный спектр в модели (I.5) рассчитан в [79, 80, 83]. Результат в низшем порядке по $1/z$ запишется так:

$$\begin{aligned} \omega_{\mathbf{q}} &= \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{k}} (t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}}) f(t_{\mathbf{k}}), \quad \alpha = +, \\ \omega_{\mathbf{q}} &= \frac{1}{2S + 1} \sum_{\mathbf{k}} (t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}}) f\left(\frac{2S}{2S + 1} t_{\mathbf{k}}\right), \quad \alpha = -. \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

В антиферромагнетике со спиральной магнитной структурой, соответствующей волновому вектору \mathbf{Q} , мы должны перейти в *s-d*-гамильтониане к локальной системе координат с использованием (E.8), (G.90). Далее, переходя от операторов $d_{i\alpha}^{\dagger}$ к МЭ операторам, получаем вместо (I.5)

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\theta_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}\sigma\alpha} g_{\mathbf{k}\sigma\alpha} + \tau_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}\sigma\alpha} g_{\mathbf{k},-\alpha}) + \mathcal{H}_d, \quad (\text{I.14})$$

$$\tau_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}(t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}/2} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}/2}), \quad \theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}(t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}/2} + t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}/2}).$$

Выполняя расщепление «Хаббард-I», для электронного спектра [687] имеем

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = P_{\alpha} \theta_{\mathbf{k}} \pm \left\{ \left(\frac{\bar{S}}{2S + 1} \theta_{\mathbf{k}} \right)^2 + \left[P_{\alpha}^2 - \left(\frac{\bar{S}}{2S + 1} \right)^2 \right] \tau_{\mathbf{k}} \right\}^{1/2}, \quad (\text{I.15})$$

где \bar{S} — намагниченность подрешетки. В приближении ближайших соседей ($\theta_{\mathbf{q}} = 0$) для $I > 0$ зона при $T = 0$ сужается в $(2S + 1)^{1/2}$ раз. В то же время в рассматриваемом приближении для $I < 0$ (а также в *t-J*-модели) электроны не могут переходить на соседние узлы, и их движение возможно только благодаря квантовым эффектам. Эта проблема обсуждается в разд. 6.7.

Флуктуационные поправки к спектру рассмотрены в [620, 687]. Результат для магнонного спектра, полученный в МЭ представлении, совпадает с результатом обобщенного приближения Хартри—Фока (G.95).

ПРИЛОЖЕНИЕ J

Электронные состояния и спиновые волны в хаббардовском ферромагнетике с узкими зонами

Электронный и магнный спектры в хаббардовском ферромагнетике с сильным корреляциями ($U \rightarrow \infty$), который описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k X_{-k}(0\sigma) X_k(\sigma 0), \quad (J.1)$$

можно исследовать строго в случае малой концентрации дырок $c = 1 - N_c/N$ (почти наполовину заполненная зона) и низких температур, что формально достигается разложением по дырочным и магнным числам заполнения [333, 699, 700]. Рассмотрим одночастичные функции Грина

$$G_{k\sigma}(E) = \langle\langle X_k(\sigma 0) | X_{-k}(0\sigma) \rangle\rangle_E. \quad (J.2)$$

Используя коммутационные соотношения

$$[X_k(+0), \mathcal{H}] = \sum_p \varepsilon_{k-p} \{ [X_p(00) + X_p(++)] X_{k-p}(+0) + X_p(++-) X_{k-p}(-0) \},$$

запишем для $\sigma = \uparrow$ уравнение движения (E.16a)

$$(E - \varepsilon_k) G_{k\uparrow}(E) = 1 - n_{\downarrow} + \sum_{pq} (\varepsilon_{k-p} - \varepsilon_{k+q-p}) \langle\langle X_{-q}(-+) X_p(++) X_{k+q-p}(+0) | X_{-k}(0+) \rangle\rangle_E. \quad (J.3)$$

Здесь мы учли кинематические соотношения

$$X_p(++) + X_p(--) = \delta_{p0} - X_p(--), \quad X_p(--) = \sum_q X_{-q}(-+) X_{p+q}(++),$$

$$X_{k-p}(-0) = \sum_q X_{-q}(-+) X_{k+q-p}(+0), \quad (J.4)$$

которые следуют из (A.28), (A.25), привели произведения операторов к «нормальной форме», где все операторы $X(-+)$ стоят слева, сохраняя линейные по спиновым отклонениям члены и пренебрегая вкладами, пропорциональными дырочной концентрации. Вводя функции

$$\Phi_{kqp}(E) = \frac{1}{(E - \varepsilon_k) N_q} \langle\langle X_{-q}(-+) X_p(++) X_{k+q-p}(+0) | X_{-k}(0+) \rangle\rangle_E, \quad (J.5)$$

где

$$N_{\mathbf{q}} = \langle X_{-\mathbf{q}}(-+)X_{\mathbf{q}}(+ -) \rangle,$$

приходим тем же путем к замкнутому интегральному уравнению

$$(E - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}})\varphi_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{p}}(E) = (E - \varepsilon_{\mathbf{k}})(\delta_{\mathbf{p}\mathbf{q}} - 1) + \sum_r (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}-\mathbf{r}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{r}})\varphi_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{r}}(E), \quad (\text{J.6})$$

описывающему рассеяние дырок на магнонах. Записывая уравнение Дайсона

$$G_{\mathbf{k}\uparrow}(E) = \frac{1 - n_{\downarrow}}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \left[1 - \frac{1}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \Sigma_{\mathbf{k}}(E) \right] \simeq \frac{1 - n_{\downarrow}}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\mathbf{k}}(E)}, \quad (\text{J.7})$$

имеем для собственной энергии

$$\Sigma_{\mathbf{k}}(E) = \sum_{\mathbf{p}\mathbf{q}} (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}})\varphi_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{p}}(E). \quad (\text{J.8})$$

Магнонный спектр получается с помощью спиновой функции Грина. Уравнение движения для нее имеет вид (ср. (H.15))

$$\omega G_{\mathbf{q}}(\omega) = 1 - c + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}} (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \langle X_{-\mathbf{k}}(0+)X_{\mathbf{q}-\mathbf{k}+\mathbf{p}}(+ -)X_{\mathbf{k}}(+0)X_{-\mathbf{q}}(-+) \rangle_{\omega}. \quad (\text{J.9})$$

Выполняя вычисления при $T = 0$ в низшем порядке по числам заполнения магнонов

$$n_{\mathbf{k}} = \langle X_{-\mathbf{k}}(0+)X_{\mathbf{k}}(+0) \rangle = f(\varepsilon_{\mathbf{k}}),$$

получаем магнонную собственную энергию. Она, как оказывается, определяется той же функцией φ :

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = (1 - c) \left[\omega - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}} (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}})\varphi_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{p}}(\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}}) \right]^{-1}. \quad (\text{J.10})$$

В низшем порядке по малому параметру $1/z$ (каждому порядку по $1/z$ соответствует дополнительное суммирование по волновому вектору) находим для температурной поправки к электронному спектру и к магнонной частоте

$$\delta\varepsilon_{\mathbf{k}}(T) = \sum_{\mathbf{q}} (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})N_{\mathbf{q}}, \quad (\text{J.11a})$$

$$\omega_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})n_{\mathbf{k}}. \quad (\text{J.11б})$$

Уравнение (J.6) может быть решено точно для конкретных решеток. В случае простой кубической решетки в приближении ближайших соседей для сдвига зоны

$$\delta\varepsilon_0 = \kappa \frac{3\zeta(5/2)v_0}{32\pi^{3/2}m^*} \left(\frac{T}{D} \right)^{5/2} \quad (\text{J.12})$$

и для частоты спиновой волны при малом q

$$\omega_{\mathbf{q}} = Dq^2, \quad D = \kappa c|t|, \quad (\text{J.13})$$

где κ выражается через решеточные функции Грина:

$$\kappa = \frac{1 - A}{1 + A} \approx 0,656,$$

$$A = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\cos q_x}{3 - \cos q_x - \cos q_y - \cos q_z} \approx 0,208.$$

Более сложные характеристики при конечных температурах удобно вычислять с использованием $1/z$ -разложения [700]. Магннное затухание дается формулой (ср. (G.23)—(G.25)):

$$\gamma_{\mathbf{q}} = \pi \sum_{\mathbf{kp}} (\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}})^2 [n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}}(1 - n_{\mathbf{k}}) + (n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}} - n_{\mathbf{k}})N_{\mathbf{p}}] \delta(\omega + \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}} - \omega_{\mathbf{p}}) \quad (\text{J.14})$$

и оказывается конечным при $T = 0$, в отличие от случая гейзенберговского ферромагнетика. Температурная зависимость спиновой жесткости имеет вид (ср. (G.27))

$$\delta D(T) = \frac{\pi^2}{12} T^2 N(E_{\text{F}}) \frac{d}{dE_{\text{F}}} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k^2} \right)_{k=k_{\text{F}}} - \frac{5\pi^{1/2}}{12} \zeta(5/2) \left(\frac{v_0}{4\pi^2} \right)^2 \frac{k_{\text{F}}}{m^*} \left(\frac{T}{D} \right)^{5/2} - \frac{v_0^2 k_{\text{F}}^4}{144\pi D k_{\text{F}}^2} T^2 \ln \frac{4Dk_{\text{F}}^2}{T}. \quad (\text{J.15})$$

Магннная функция Грина позволяет вычислять спин-волновые поправки к намагниченности

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2}(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = \frac{1-c}{2} - n_{\downarrow} = \frac{1-c}{2} + \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{q}} \int N_{\text{B}}(\omega) \text{Im} G_{\mathbf{q}}(\omega) d\omega. \quad (\text{J.16})$$

Поправки, возникающие из-за затухания, сокращаются с множителем $1-c$ в знаменателе (J.10), и мы получаем с точностью до членов порядка $1/z^2$

$$\langle S^z \rangle = \frac{1-c}{2} - \sum_{\mathbf{p}} N_{\mathbf{p}}. \quad (\text{J.17})$$

Следовательно, основное состояние есть действительно насыщенное ферромагнитное, а намагниченность при низких температурах подчиняется обычному закону Блоха $T^{3/2}$.

Как следует из (J.8), состояния с проекцией спина $1/2$ свободно распространяются на фоне насыщенного магнитного упорядочения, причем

поправки к спектру при низких температурах пропорциональны $T^{5/2}$. Более интересна ситуация для состояний с проекцией спина, равной $-1/2$. Используя снова кинематические соотношения, получаем

$$G_{\mathbf{k}\downarrow}(E) = \sum_{\mathbf{q}} \langle\langle X_{-\mathbf{q}}(-+)X_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(+0)|X_{-\mathbf{k}}(0+)\rangle\rangle_E. \quad (\text{J.18})$$

Простейшее расщепление в уравнении движения для функции Грина в правой части (J.18) дает

$$G_{\mathbf{k}\downarrow}^0(E) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{N_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}}. \quad (\text{J.19})$$

Функция Грина (J.19) имеет полностью неквазичастичную структуру. Вследствие слабой \mathbf{k} -зависимости соответствующая функция распределения при $T \rightarrow 0$

$$\langle X_{-\mathbf{k}}(0-)X_{\mathbf{k}}(-0) \rangle = -\frac{1}{\pi} \int f(E) \text{Im} G_{\mathbf{k}\downarrow}^0(E) dE \simeq c. \quad (\text{J.20})$$

Неквазичастичные состояния обладают малой подвижностью и не переносят тока [333, 338]. Таким образом, возбуждения со «спином вниз» напоминают андерсоновские спионы (разд. 6.8), которые также описываются функцией Грина с нулевым вычетом. Неквазичастичный вклад в плотность состояний оказывается заметным:

$$N_{\downarrow}(E, T = 0) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}) = \begin{cases} N_{\uparrow}(E), & E_F - E \gg \omega_{\max}, \\ 0, & E > E_F. \end{cases} \quad (\text{J.21})$$

Смысл полученных результатов следующий. Состояния, лежащие выше уровня Ферми (для дырок), не обладают спиновой поляризацией, так как в них могут быть помещены электроны с любой проекцией спина (дырки являются бесспиновыми). Однако из состояний ниже уровня Ферми в нашем насыщенном ферромагнетике можно извлечь только электроны со спином вверх. Может быть также выделен большой неквазичастичный вклад в линейную теплоемкость [338]. Впрочем, он имеет более сложное происхождение по сравнению со вкладом спионов [631], так как неквазичастичные состояния отсутствуют на уровне Ферми.

Расщепление более высокого порядка дает [338]

$$G_{\mathbf{k}\downarrow}(E) = \left\{ E - \varepsilon_{\mathbf{k}} + [G_{\mathbf{k}\downarrow}^0(E)]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (\text{J.22})$$

При малых значениях c функция Грина (J.22) не имеет полюсов ниже уровня Ферми, так что полученные выводы качественно не меняются. Однако с увеличением c функция Грина приобретает спин-поляронный

полнос ниже E_F и насыщенный ферромагнетизм разрушается [332]. Выражение (J.22) следует сравнить с соответствующим результатом для парамагнитной фазы в приближении «Хаббард-III» (ср. (H.16))

$$G_{\mathbf{k}\downarrow}(E) = \left\{ E - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{1-c}{2} [G_{\mathbf{k}\downarrow}^0(E)]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (\text{J.23})$$

В отличие от (J.22), уравнение (J.23) не содержит фермиевские функции, так что некогерентные (неквазичастичные) состояния не исчезают на E_F . Можно ожидать, что в ненасыщенном ферромагнитном состоянии (или при высоких температурах) выражение (J.19) должно заменяться результатом приближения «Хаббард-I»:

$$G_{\mathbf{k}\downarrow}(E) = \frac{c + n_{\downarrow}}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}}(c + n_{\downarrow})}, \quad (\text{J.24})$$

которое описывает обычные квазичастичные состояния с суженными зонами. Заметим, что выражение (J.24) можно получить усреднением числителя и знаменателя в (J.19) по \mathbf{q} , что соответствует приближению больших z . Как следует из (J.21), выражения (J.7), (J.20), в отличие от (J.24), позволяют удовлетворить правилам сумм (H.13), поскольку

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle X_{-\mathbf{k}}(0-) X_{\mathbf{k}}(-0) \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} N_{\sigma}(E) dE = c = n_0. \quad (\text{J.25})$$

Таким образом, неквазичастичная природа носителей тока тесно связана с описанием насыщенного ферромагнитного состояния.

ПРИЛОЖЕНИЕ К

***s*—*f*-обменная модель
и косвенное обменное взаимодействие
в редких землях**

Для редкоземельных металлов, где $4f$ -электроны хорошо локализованы, s — f -модель может быть основой для количественной теории магнитных свойств. В частности, косвенное взаимодействие Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосида (РККИ) через электроны проводимости, которое возникает во втором порядке теории возмущений по s — f -обменному параметру, является основным механизмом обмена между $4f$ -оболочками в редких землях и их проводящих соединениях. Исключая из простейшего гамильтониана s — f -модели (G.2) s — f -обменное взаимодействие каноническим преобразованием [265], получаем эффективный гейзенберговский гамильтониан

$$\mathcal{H}_f = - \sum_{\mathbf{q}} J_{\mathbf{q}}^{\text{РККИ}} \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}}, \quad J_{\mathbf{q}}^{\text{РККИ}} = I^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}}}. \quad (\text{K.1})$$

В обычном пространстве обменные интегралы РККИ имеют осциллирующую и медленно спадающую зависимость от расстояния. Интегрирование для свободных электронов дает

$$J_{ij}^{\text{РККИ}} = \frac{9\pi n^2 I^2}{2v_0^2 E_F} F(2k_F |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \quad F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}. \quad (\text{K.2})$$

Теперь рассмотрим более реалистическую модель $4f$ -металлов. Для большинства редких земель (исключая Eu и Sm) матричные элементы межузельного взаимодействия малы по сравнению с расстояниями между LS J -мультиплетами, поэтому схема связи Рассела—Саундерса является хорошей аппроксимацией. Используя для простоты представление плоских волн s -типа для электронов проводимости, находим для s — f -гамильтониана (ср. (D.19))

$$\mathcal{H}_{sf} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \sum_{\nu\Gamma_1\Gamma_2\gamma_1\gamma_2} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_{\nu}} \left\langle \gamma_1, \mathbf{k}\sigma \left| \sum_{ic} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c|} (1 - P_{ic}) \right| \gamma_2, \mathbf{k}'\sigma' \right\rangle \times \\ \times \langle \Gamma_1 | a_{\nu\gamma_1}^{\dagger} a_{\nu\gamma_2} | \Gamma_2 \rangle X_{\nu}(\Gamma_1, \Gamma_2) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'}, \quad (\text{K.3})$$

где $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ — операторы рождения для электронов проводимости, $\gamma_i = \{lm_i\}$, $\Gamma_i = \{SLJM_i\}$; P_{ic} — операторы перестановки электронов проводимости

и локализованных электронов. Разлагая плоские волны в соответствии с (С.28) и используя (С.7), получаем ряды по λ, λ' с «интегралами Слэтера»

$$F_{\lambda\lambda'}^{(p)}(\mathbf{k}\mathbf{k}') = e^2 \int r_1^2 r_2^2 R_l^2(r_1) \frac{r_1^p}{r_1^{p+1}} R_l(r_2) j_\lambda(kr_2) j_{\lambda'}(k'r_1) dr_1 dr_2, \quad (\text{К.4})$$

$$G_{\lambda\lambda'}^{(p)}(\mathbf{k}\mathbf{k}') = e^2 \int r_1^2 r_2^2 R_l^2(r_1) j_\lambda(kr_2) \frac{r_1^p}{r_1^{p+1}} R_l(r_2) j_{\lambda'}(k'r_1) dr_1 dr_2, \quad (\text{К.5})$$

где $l = 3$ для f -электронов. Малым параметром разложения является $k_F r_f \sim 0,2$, где r_f — радиус $4f$ -электронной оболочки. Возникшие матричные элементы могут быть вычислены с помощью метода неприводимых тензорных операторов и выражены через матричные элементы полного углового момента J , как показано в приложении D. В частности, для члена нулевого порядка из (В.19) следует

$$\mathcal{H}_{sf}(00) = -\frac{4\pi}{[l]} \sum_{\nu\sigma\sigma'} G_{00}^{(0)} \left[\frac{n}{2} \delta_{\sigma\sigma'} + (g-1)(\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \mathbf{J}_\nu) \right] c_{\nu\sigma}^\dagger c_{\nu\sigma'}. \quad (\text{К.6})$$

Члены высшего порядка анизотропны и имеют структуру

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sf}^{\text{coul}} = \sum_{\nu\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_\nu} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \times \\ \times (B_0 + B_1[3\{(\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu), (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu)\} - 2(\mathbf{k}\mathbf{k}')J(J+1)] + \dots), \end{aligned} \quad (\text{К.7})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sf}^{\text{exch}} = \sum_{\nu\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} (A_0 \delta_{\sigma\sigma'} + A_1(\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \mathbf{J}_\nu) + iA_2[(\mathbf{k}\mathbf{k}')\mathbf{J}_\nu] \delta_{\sigma\sigma'} + \\ + A_3\{(\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu), (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu)\} + A_4[(\mathbf{k}\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu) + (\mathbf{k}'\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu)] + \\ + A_5[(\mathbf{k}\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu) + (\mathbf{k}'\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu)] + \\ + A_6[(\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu)^2 + (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu)^2] + iA_7\{(\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \mathbf{J}_\nu), [(\mathbf{k}\mathbf{k}')\mathbf{J}_\nu]\} + \dots), \end{aligned} \quad (\text{К.8})$$

где $\{ , \}$ — антикоммутатор. Максимальная степень q оператора момента \mathbf{J} определяется максимальным значением λ , сохраненным в разложении (С.28), $q = \min\{2J, 2\lambda + 1\}$. Члены с векторными произведениями $[(\mathbf{k}\mathbf{k}')]$ описывают анизотропное электронное рассеяние и важны в теории аномального эффекта Холла. Коэффициенты разложения (К.8) имеют вид [704]:

$$\begin{aligned} A_1 = \frac{2}{7}(g-1)[G_{00}^{(3)} + (\mathbf{k}\mathbf{k}')\eta_1] - D_1 \left[\frac{9}{35}(\mathbf{k}\mathbf{k}')\eta_2 + \frac{2}{7}\sqrt{6}G_{02}^{(3)} \right], \\ A_2 = \frac{1}{28}(g-2)\eta_3 - \frac{9\sqrt{5}}{70}\eta_2 D_2, \quad A_3 = \frac{9\sqrt{5}}{35}D_2 \eta_2, \end{aligned}$$

$$A_4 = \frac{27}{70}\eta_2 D_1, \quad A_5 = \frac{3\sqrt{6}}{7}G_{02}^{(3)}D_1, \quad A_6 = -\frac{3\sqrt{5}}{7}G_{02}^{(3)}D_2,$$

$$A_7 = A_8 = \frac{9\sqrt{15}}{14}\eta_3(2J+1) \left[\frac{(2J-2)!}{(2J+3)!} \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ L & J & S \\ 1 & 2 & 1 \end{Bmatrix} \langle S L \| W^{(11)} \| S L \rangle, \quad (\text{K.9})$$

где неприводимые матричные элементы определены в (B.27),

$$\eta_1 = \frac{9}{5}G_{11}^{(2)} + \frac{4}{3}G_{11}^{(4)}, \quad \eta_2 = \frac{9}{5}G_{11}^{(2)} + \frac{5}{9}G_{11}^{(4)}, \quad \eta_3 = \frac{9}{5}G_{11}^{(2)} - G_{11}^{(4)},$$

$$D_1 = \left[\frac{2J+1}{J(J+1)} \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ L & J & S \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \langle S L \| W^{(12)} \| S L \rangle,$$

$$D_2 = (-1)^{S+L+J} \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{2J+1}{(2S+1)^{1/2}} \langle S L \| W^{(02)} \| S L \rangle \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J & L & 2 \end{Bmatrix}. \quad (\text{K.10})$$

Гамильтониан косвенного *f*–*f*-взаимодействия получается во втором порядке по \mathcal{H}_{sf} и имеет ту же структуру, что и (D.21). Основные вклады могут быть записаны в форме [389]:

$$\mathcal{H}'_{ff}(v_1 v_2) = -I_1(g-1)^2(\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2) -$$

$$- I_2 D_1 (g-1) \left[(\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2) - 3 \frac{(\rho_{12} \mathbf{J}_1)(\rho_{12} \mathbf{J}_2)}{\rho_{12}^2} \right] -$$

$$- I_3 n D_3 \left[(\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2) - 3 \frac{(\rho_{12} \mathbf{J}_2)^2}{\rho_{12}^2} \right], \quad (\text{K.11})$$

где I_i — линейные комбинации интегралов типа

$$B_{\mu'\lambda''\lambda'''\rho}^{\mu\lambda\lambda'p} = \int_0^\infty dk k^2 n_k \int_{-\infty}^\infty dk' \frac{k'^2}{k^2 - k'^2} j_\mu(k\rho_{12}) j_{\mu'}(k'\rho_{12}) G_{\lambda\lambda'}^{(p)}(kk') G_{\lambda''\lambda'''}^{(p')}(kk'). \quad (\text{K.12})$$

Наибольший член этого разложения, который пропорционален $(g-1)^2$, соответствует обычному обменному взаимодействию между спинами согласно формуле де Женна (B.19). Зависимость *f*–*f*-обменного параметра $J_{\text{eff}} \sim (g-1)^2$ находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для парамагнитных температур Кюри в ряду редкоземельных металлов. Орбитальные вклады в *f*–*f*-взаимодействие, пропорциональные D_1 и D_2 , исчезают при $L=0$ и значительно меньше. Еще более малый член чисто орбитального взаимодействия получается во втором порядке по A_2 :

$$\mathcal{H}'_{ff}(v_1 v_2) = -I_4(g-2)^2(\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2) = -I_4(\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2). \quad (\text{K.13})$$

Орбитальные члены могут дать заметный вклад в обменную анизотропию намагниченности кристалла (см. разд. 4.8).

ПРИЛОЖЕНИЕ L

Спин-орбитальное взаимодействие

Кроме обменных взаимодействий, важная роль в магнитных кристаллах принадлежит релятивистскому спин-орбитальному взаимодействию (СОВ). Последнее, хотя и является слабым, приводит к частичному замораживанию орбитального момента и ответственно за анизотропию магнитных и других свойств. СОВ особенно важно для кинетических явлений, например для аномальных гальваномагнитных и термомагнитных свойств.

Оператор СОВ для электрона с квазиимпульсом \mathbf{p} и спином \mathbf{s} в потенциале $V(\mathbf{r})$ имеет вид

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} [\nabla V, \mathbf{p}] \mathbf{s}. \quad (\text{L.1})$$

Для кулоновского взаимодействия

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r},$$

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda(r)(\mathbf{l}\mathbf{s}), \quad (\text{L.2})$$

где

$$l = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{r}, \mathbf{p}], \quad \lambda(r) = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2r^3}.$$

Для оценки значения $\lambda(r)$ можно использовать водородоподобные функции, что дает

$$\lambda_{nl} = \frac{Z^4\hbar c\alpha^2}{n^3l(l+1/2)(l+1)} R_y, \quad (\text{L.3})$$

где $R_y = 13,6$ эВ — константа Ридберга, $\alpha = 1/137$. СОВ быстро возрастает с увеличением атомного числа. Тогда $\lambda \sim 10^{-14}$ эрг для $3d$ -электронов и $\lambda \sim 10^{-13}$ эрг для $4f$ -электронов в редких землях. Величины λ могут быть оценены из данных атомной спектроскопии, причем результат качественно согласуется с теорией при использовании эффективных Z .

При рассмотрении СОВ существует вопрос о вырождении электронных состояний. Очевидно, для невырожденных волновых функций (например для блоховских электронов в кристалле) диагональные матричные элементы \mathcal{H}_{so} (L.2) исчезают, поэтому поправки к энергии, которые линейны по \mathcal{H}_{so} , отсутствуют. Вместе с тем в вырожденном случае (например для свободного атома) имеет место расщепление уровней в первом порядке по \mathcal{H}_{so} .

Кроме собственного СОВ (орбитальные электронные токи в магнитном поле собственного спинового момента), существует также взаимодействие орбитальных токов со спинами других электронов:

$$\mathcal{H}'_{so} = \frac{\hbar}{m^2 c^2} \sum_{i \neq j} [\nabla V_{ij}, \mathbf{p}_i] \mathbf{s}_j, \quad (\text{L.4})$$

где i, j — номера электронов,

$$V_{ij} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{ij}|}, \quad \nabla V_{ij} = -\frac{e^2 \mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^3}, \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j. \quad (\text{L.5})$$

В случае двух электронов, один из которых имеет нулевой орбитальный момент и движется близко к ядру, можно положить $\mathbf{l}_1 = 0$, $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2$. Тогда (L.5) запишется как [20]

$$\mathcal{H}'_{so} = -\lambda' (\mathbf{l}_2 \mathbf{s}_1), \quad (\text{L.6})$$

где $\lambda' > 0$ пропорционально Z^3 , а не Z^4 (как в (L.3)). Последний факт приводит к более важной роли взаимодействия между спином и чужой орбитой для легких элементов. Как правило, для $3d$ -электронов величина λ' меньше λ на три-четыре порядка, но, как мы покажем ниже, соответствующее взаимодействие может играть важную роль из-за его сингулярной \mathbf{k} -зависимости.

Для одного электрона «собственное» СОВ делает выгодным антипараллельную ориентацию его спина и орбитального момента, но взаимодействие (L.6) ориентирует орбитальный момент параллельно спиновым моментам других электронов. Однако для орбитали, заполненной более чем наполовину, знак λ изменяется и состояние с полным моментом $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ имеет меньшую энергию.

Теперь мы обсудим СОВ в периодических кристаллах. В локализованной модели Гейзенберга положение близко к случаю изолированных атомов. Вместе с тем для кристаллов, содержащих $3d$ -элементы, ситуация существенно меняется. Как обсуждалось в разд. 1.3, локальный кристаллический потенциал может заморозить орбитальный момент только в случае кристалла низкой симметрии. В то же время в реальных d -системах с кубической или гексагональной симметрией, которая допускает вырожденные неприводимые представления точечной группы, вырождение снимается периодическим потенциалом в зонной картине (см. разд. 4.8). Поэтому представляет интерес случай замораживания момента. Тогда отличны от нуля только недиагональные матричные элементы СОВ и возмущенные волновые функции имеют вид

$$\Psi_\gamma = \Psi_\gamma^{(0)} + \sum_{\gamma' \neq \gamma} \frac{\langle \gamma' | \mathcal{H}'_{so} | \gamma \rangle}{E_\gamma - E_{\gamma'}} \Psi_{\gamma'}^{(0)}, \quad (\text{L.7})$$

где $\gamma = \{\mathbf{k}\sigma\}$ — состояния магнитных d -электронов в вырожденной d -зоне.

Волновые функции (L.7) могут быть использованы для расчета поправок к различным наблюдаемым свойствам, обусловленных СОВ. В частности, такие поправки к матричным элементам электростатического взаимодействия между проводящими и локализованными электронами будут анизотропными. Именно они служат причиной аномальных кинетических явлений в магнитных кристаллах. Роль собственного СОВ и взаимодействия (L.6) различна для разных ситуаций и конкретных эффектов. Для гальваномагнитных эффектов в d -магнетиках можно различить два случая:

1. Подвижность d -электронов высока, так что они напрямую определяют гальваномагнитные эффекты, и собственное СОВ для делокализованных электронов играет доминирующую роль.
2. Существуют две электронные группы — s -электроны проводимости с малой намагниченностью и «магнитные» d -электроны с малой подвижностью. Тогда из четырех возможных типов СОВ ($s-s$, $d-d$, $s-d$ и $d-s$) наиболее важны собственное $d-d$ -взаимодействие и $s-d$ -взаимодействие s -электронных орбит с d -электронными спинами. $s-s$ - и $d-s$ -взаимодействия дают малые вклады из-за малости намагниченности s -электронов.

Наконец, выведем гамильтониан $s-d$ -модели с учетом СОВ $d-d$ и $s-d$ типов в представлении вторичного квантования. Рассмотрим случай сильного кристаллического поля, которое разрушает полный орбитальный момент d -электронов:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\gamma} E_{\gamma} a_{\gamma}^{\dagger} a_{\gamma} + \\ & + \sum_{\substack{\mathbf{k}\sigma\mathbf{k}'\sigma' \\ \gamma_1\gamma_2}} [I(\mathbf{k}\sigma, \gamma_1, \mathbf{k}'\sigma', \gamma_2) - I(\mathbf{k}\sigma, \gamma_1, \gamma_2, \mathbf{k}'\sigma') + \\ & + L(\mathbf{k}\sigma, \gamma_1, \mathbf{k}'\sigma', \gamma_2) - L(\mathbf{k}\sigma, \gamma_1, \gamma_2, \mathbf{k}'\sigma')] a_{\gamma_1}^{\dagger} a_{\gamma_2} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'}, \quad (\text{L.8}) \end{aligned}$$

где кулоновские и обменные матричные элементы

$$I(1, 2, 3, 4) = \int \psi_1^*(x) \psi_2^*(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_3(x) \psi_4(x') dx dx' \quad (\text{L.9})$$

($x = \{r, s\}$) должны вычисляться для волновых функций с учетом СОВ, а спин-орбитальные матричные элементы имеют вид

$$L(1, 2, 3, 4) = -\frac{e^2 \hbar}{m^2 c^2} \int \psi_1^*(x) \psi_2^*(x') \frac{[\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{p}]_s'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \psi_3(x) \psi_4(x') dx dx'. \quad (\text{L.10})$$

В представлении $\gamma = \{\mathbf{k}\sigma\}$ диагональные матричные элементы $\mathcal{H}_{\text{so}}(dd)$ исчезают, а недиагональные получаются с использованием теории воз-

мушений и (L.7). Подставляя (L.7) в обменную часть (L.9), выводим поправку в линейном приближении по \mathcal{H}_{s_0} :

$$\mathcal{H}_{sd}^{(1)} = -\lambda \sum \frac{\langle \mathbf{k}_1 m_1 \sigma_1 | \mathbf{s} | \mathbf{k}_1 m'_1 \sigma_2 \rangle}{E_{\mathbf{k}_1 m_1 \sigma_1} - E_{\mathbf{k}_1 m'_1 \sigma_2}} \times \\ \times I^{(0)}(\mathbf{k} \mathbf{k}_1 m'_1, \mathbf{k}_2 m_2 \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}_1 m_1 \sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 m_2 \sigma} c_{\mathbf{k}' \sigma_2}^\dagger + \text{h. c.} \quad (\text{L.11})$$

Матричные элементы (L.11) вычисляются, как и в приложении К, с использованием представления плоских волн для электронов проводимости (функции, соответствующие неприводимым представлениям точечной группы, выражаются через их линейные комбинации). Это представление позволяет ввести простым способом спиновые операторы для локализованных d -электронов:

$$a_{m\sigma}^\dagger a_{m\sigma} = (1 + \sigma 2s^z) \varphi_m(I^z), \quad a_{m\pm}^\dagger a_{m\mp} = s^\pm \varphi_m(I^z), \quad (\text{L.12})$$

где

$$\varphi_0 = 1 + \frac{1}{4}(I^z)^2[(I^z)^2 - 5], \\ \varphi_{\pm 1} = \frac{1}{6}I^z(I^z \pm 1)[4 - (I^z)^2], \\ \varphi_{\pm 2} = \frac{1}{24}I^z(I^z \pm 1)[(I^z)^2 - 1], \quad (\text{L.13})$$

а недиагональные произведения $a_{m\sigma}^\dagger a_{m'\sigma}$ выражаются через операторы I^\pm . Поэтому для кубического кристалла

$$\mathcal{H}_{sd}^{(1)} = \frac{\lambda}{\Delta E} \sum_{l'} \sum_{\mathbf{v} \mathbf{k} \mathbf{k}' \sigma} F_{ll'}(\mathbf{l}_v, \mathbf{s}_v) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_v} c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (\text{L.14})$$

где мы положили для простоты $\Delta E_{\gamma\gamma'}(\mathbf{k}) = \Delta E = \text{const}$. Член разложения с $l = l' = 1$ имеет вид

$$\mathcal{H}_{sd}^{(1)}(11) = -i \frac{\lambda}{\Delta E} \frac{6}{5} \pi e^2 \sum_{\mathbf{v} \mathbf{k} \mathbf{k}' \sigma} G_{11}^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [\mathbf{k} \mathbf{k}']_{\mathbf{s}_v} \langle \varphi(l_v) \rangle e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_v} c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{L.15})$$

и описывает анизотропное рассеяние (радиальный интеграл G дается (K.5)).

Теперь вычислим матричные элементы «несобственного» СОВ (L.10). Заменяя для простоты квадраты волновых функций d -электронов δ -функциями (что возможно, поскольку орбитальные моменты d -электронов не входят), получаем

$$L(\mathbf{k} \mathbf{k}') = i\lambda \sum_{\mathbf{v}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_v} \frac{[\mathbf{k} \mathbf{k}']}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2} \mathbf{s}_v, \quad (\text{L.16})$$

где $\lambda' \sim 10^{-16}$ эрг. Выражение (L.16) не дает зависимости от ориентации локализованных спинов в кристалле, однако такая зависимость появляется для более сложных волновых d -функций.

Комбинируя (L.15) с (L.16), запишем поправки к гамильтониану s - d -модели, обусловленные СОВ, в виде

$$\mathcal{H}'_{sd} = \sum_{\mathbf{v}\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_v} (s_v \Lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\dagger}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma}, \quad (\text{L.17})$$

где

$$\Lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^z = i\bar{l} \frac{I_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(1)}}{\Delta E} \frac{[\mathbf{k}\mathbf{k}']_z}{kk'} + i\lambda' \frac{[\mathbf{k}\mathbf{k}']_z}{(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2}, \quad (\text{L.18})$$

$$\bar{l} = \frac{2}{9} \left\langle (I^z)^2 [4 - (I^z)^2] \left\{ \frac{1}{4} (I^z)^2 [(I^z)^2 - 1] + 2(I^z)^2 [4 - (I^z)^2] \right\} \right\rangle, \quad (\text{L.19})$$

$I^{(1)}$ определяется (L.15). Хотя $|\lambda'| \ll |\lambda|$, роль второго члена в (L.17) может быть важной при условии, что главный вклад дают малые значения $|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|$, как это имеет место для аномальных кинетических явлений при низких температурах.

ПРИЛОЖЕНИЕ М

Вывод кинетических уравнений методом матрицы плотности и теория аномального эффекта Холла

Математическое описание кинетических явлений связано с уравнением баланса для функции распределения носителей тока во внешних электрических, магнитных и тепловых полях (5.14). В простых случаях такие уравнения могут быть получены из обычного физического рассмотрения движения электрона в \mathbf{k} -пространстве под действием внешних полей и столкновений. Однако в более сложных ситуациях, когда важны высшие порядки по амплитуде рассеяния, такие простые аргументы недостаточны. Поскольку часто мы действительно встречаемся с этими трудностями для кинетических явлений в магнитных кристаллах, необходимо более общий метод для вывода кинетических уравнений. Наиболее удобен подход, который использует матрицу плотности. Уравнения движения для нее имеют обычный квантово-механический вид и могут быть легко сведены к кинетическим уравнениям.

Определим оператор матрицы плотности

$$\hat{\rho} = e^{-\beta \mathcal{H}} / \text{Sp } e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad \beta \equiv 1/T, \quad (\text{M.1})$$

где \mathcal{H} — полный гамильтониан системы, включая носители тока, рассеивающую систему и внешние поля. Коэффициент в (M.1) определяется из условия нормировки

$$\text{Sp } \hat{\rho} = 1.$$

Оператор $\hat{\rho}$, как и \mathcal{H} , может быть записан в любом квантовом представлении. В теории твердого тела удобно использовать представление вторичного квантования. Тогда символ Sp означает суммирование по всем возможным числам заполнения квазичастиц в системе. Например, в случае электрон-фононной системы

$$\text{Sp} \dots = \sum_{\{n_{\mathbf{k}}\} \{N_{\mathbf{q}}\}} \dots, \quad (\text{M.2})$$

где $n_{\mathbf{k}} = 0, 1$ — числа заполнения электронов, а $N_{\mathbf{q}}$ — фононов.

Среднее значение физической величины A получается как

$$\langle A \rangle = \text{Sp} (\hat{\rho} A). \quad (\text{M.3})$$

Для примера вычислим средние числа заполнения для невзаимодействующих электронов проводимости:

$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle &= \langle c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\sum_{\{n_{\mathbf{k}'}\}} \langle \dots n_{\mathbf{k}} \dots | \prod_{\mathbf{k}'} \exp(-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} | \dots n_{\mathbf{k}} \dots \rangle}{\sum_{\{n_{\mathbf{k}'}\}} \langle \dots n_{\mathbf{k}} \dots | \prod_{\mathbf{k}'} \exp(-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'}) | \dots n_{\mathbf{k}} \dots \rangle} = \\ &= \sum_{n_{\mathbf{k}}} \exp(-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}) n_{\mathbf{k}} / \sum_{n_{\mathbf{k}}} \exp(-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}) = [\exp(\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}) + 1]^{-1}, \end{aligned}$$

т. е. получается функция распределения Ферми.

Если гамильтониан системы записан в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}',$$

где \mathcal{H}' — возмущение, то равновесная матрица плотности $\hat{\rho}(\mathcal{H})$ может быть разложена по степеням \mathcal{H}' , что и требуется при вычислении полевого члена в кинетическом уравнении. С этой целью можно использовать теорему о разложении экспоненциального оператора [706]:

$$\begin{aligned} \langle n | \exp(-\beta(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}')) | n' \rangle &= \delta_{nn'} \exp(-\beta E_n^0) - \\ &- \frac{\exp(-\beta E_n^0) - \exp(-\beta E_{n'}^0)}{E_n^0 - E_{n'}^0} \langle n | \mathcal{H}' | n' \rangle + \sum_{n''} \frac{\langle n | \mathcal{H}' | n'' \rangle \langle n'' | \mathcal{H}' | n' \rangle}{E_{n''}^0 - E_{n'}^0} \times \\ &\times \left[\frac{\exp(-\beta E_n^0) - \exp(-\beta E_{n''}^0)}{E_n^0 - E_{n''}^0} - \frac{\exp(-\beta E_{n''}^0) - \exp(-\beta E_{n'}^0)}{E_n^0 - E_{n''}^0} \right], \quad (\text{M.4}) \end{aligned}$$

где E_n^0 — собственные значения \mathcal{H}_0 . В представлении вторичного квантования числа n означают наборы чисел заполнения, и суммирование по ним дает выражение для $\hat{\rho}(\mathcal{H})$ через степени \mathcal{H}' и $\hat{\rho}(\mathcal{H}) = \hat{\rho}_0$. В представлении волновых функций $|l\rangle$

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^{(0)} + \hat{\rho}^{(1)} + \hat{\rho}^{(2)} + \dots,$$

где

$$\hat{\rho}_{ll'}^{(0)} = \rho_l \delta_{ll'}, \quad \hat{\rho}_{ll'}^{(1)} = \frac{\rho_l - \rho_{l'}}{\varepsilon_l - \varepsilon_{l'}} \mathcal{H}'_{ll'}, \quad (\text{M.5a})$$

$$\hat{\rho}_{ll'}^{(2)} = \gamma \rho_l \delta_{ll'} + \sum_{l''} \frac{\mathcal{H}'_{ll''} \mathcal{H}'_{l''l'}}{\varepsilon_l - \varepsilon_{l'}} \left(\frac{\rho_l - \rho_{l'}}{\varepsilon_l - \varepsilon_{l'}} - \frac{\rho_l - \rho_{l''}}{\varepsilon_l - \varepsilon_{l''}} \right), \quad (\text{M.5б})$$

$$\gamma = \sum_{l''} \frac{|\mathcal{H}'_{ll''}|^2}{\varepsilon_l - \varepsilon_{l''}} \left[\frac{\rho_l - \rho_{l'}}{\varepsilon_l - \varepsilon_{l''}} - \frac{\partial \rho_l}{\partial \varepsilon_l} \right]. \quad (\text{M.5в})$$

Уравнение движения для оператора матрицы плотности имеет обычный вид

$$i \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\mathcal{H}, \hat{\rho}]. \quad (\text{M.6})$$

В любом представлении $|l\rangle$ можно записать систему уравнений для диагональных и недиагональных матричных элементов. При некоторых условиях эта система сводится к кинетическим уравнениям в низшем и следующем борновских приближениях. Таким путем были получены кинетические уравнения для упругого рассеяния на примесях [458], а затем для рассеяния фононами [460] и спиновыми неоднородностями [466]. Теория в случае произвольно большой амплитуды рассеяния, но малой концентрации примесей развита Латгинджером [707]. Однако для сложного вида \mathcal{H}_0 вычисления в матричной форме довольно громоздки даже для примесного рассеяния во втором борновском приближении. Поэтому для практических целей удобно вывести кинетические уравнения в операторной форме без конкретизации гамильтониана. Рассмотрим эту технику, развитую в [471, 472].

Единственное требование к гамильтониану — возможность представления

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_E e^{st} + \mathcal{H}', \quad (\text{M.7})$$

где \mathcal{H}_0 имеет диагональный вид в n -представлении; \mathcal{H}_E — энергия системы в адиабатически включаемом ($s \rightarrow 0$) электрическом поле \mathbf{E} , \mathcal{H}' — недиагональная часть. Полный оператор матрицы плотности записывается как

$$\hat{\rho}_t = \hat{\rho} + (\hat{f}_a + \hat{f}_b) e^{st}, \quad (\text{M.8})$$

где $\hat{\rho}$ — равновесная матрица плотности в отсутствие электрического поля, \hat{f}_a и \hat{f}_b — диагональные и недиагональные компоненты поправки. Учитывая соотношения

$$[\mathcal{H}_0, \hat{f}_a] = [\mathcal{H}', \hat{f}_a]_a = [\mathcal{H}_0, \hat{f}_b]_a,$$

находим в линейном приближении по E

$$s\hat{f}_a = [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}]_a + [\mathcal{H}', \hat{f}_b]_a, \quad (\text{M.9})$$

$$\hat{f}_b = \hat{L}^{-1} \{ [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}]_b + [\mathcal{H}', \hat{f}_a + \hat{f}_b]_b \}, \quad (\text{M.10})$$

где

$$\hat{L}^{-1} = \frac{1}{is - \Delta}, \quad \Delta \hat{f}_b = [\mathcal{H}_0, \hat{f}_b], \quad (\text{M.11})$$

Δ — разность собственных значений \mathcal{H} в соответствующих состояниях. Система (M.9), (M.10) может быть решена методом итераций. Подставляя (M.10) в (M.9), получаем

$$is\hat{f}_b = [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}]_a + [\mathcal{H}', \hat{L}^{-1} \{ [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}]_b + [\mathcal{H}', \hat{f}_a + \hat{f}_b]_b \}]_a. \quad (\text{M.12})$$

Повторяя процедуру, имеем после $n - 1$ итераций

$$\begin{aligned} is\hat{f}_a = & [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}]_a + [\mathcal{H}', \hat{L}^{-1} \{ [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}]_b + [\mathcal{H}', \hat{f}_a]_b + \\ & + [\mathcal{H}', \hat{L}^{-1} \{ [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}]_b + [\mathcal{H}', \hat{f}_a]_b + [\mathcal{H}', \hat{L}^{-1} \{ [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}]_b + [\mathcal{H}', \hat{f}_a]_b + \dots \} + \\ & + [\mathcal{H}', \hat{L}^{-1} \{ \dots \{ [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}]_b + [\mathcal{H}', \hat{f}_a + \hat{f}_b \} \dots \} \} \}]_a, \quad (\text{M.13}) \end{aligned}$$

где $\{\dots\}$ означает n фигурных скобок. Итерационная процедура позволяет получить решение в любом нужном порядке по \mathcal{H}' при условии, что разложение \hat{f}_a по \mathcal{H}' начинается с более низкой степени \mathcal{H}' , чем разложение \hat{f}_b . Тогда с точностью до $(\mathcal{H}')^{n+1}$ можно пренебречь членом $[\mathcal{H}', \hat{f}_b]$ в (М.13), получить решение для \hat{f}_a и далее найти \hat{f}_b из (М.9).

Рассмотрим первую итерацию. В низшем порядке по \mathcal{H}' имеем

$$[\mathcal{H}_E, \hat{\rho}^{(0)}]_b + [\mathcal{H}', \hat{L}^{-1}[\mathcal{H}', \hat{f}_a]_b]_a = 0. \quad (\text{М.14})$$

Учитывая тождество

$$\hat{L}_{nn'}^{-1} + \hat{L}_{n'n}^{-1} = - \left(\frac{1}{\Delta_{nn'}} + \frac{1}{\Delta_{n'n}} \right) - i\pi[\delta(\Delta_{nn'}) + \delta(\Delta_{n'n})], \quad (\text{М.15})$$

умножая на $n_\lambda = a_\lambda^\dagger a_\lambda$ и суммируя по числам заполнения, получаем из (М.14)

$$C_\lambda^{(0)} + T_\lambda^{(0)} = 0, \quad (\text{М.16})$$

где полевой член

$$C_\lambda^{(0)} = \text{Sp} \{[\mathcal{H}_E, \hat{\rho}^{(0)}]n_\lambda\}, \quad (\text{М.17})$$

$$\begin{aligned} T_\lambda^{(0)} &= \text{Sp} \{[\mathcal{H}', \hat{L}^{-1}[\mathcal{H}', \hat{f}_a]_b]_a n_\lambda\} = \\ &= 2\pi i \text{Sp} \{ \mathcal{H}' \hat{f}_a \mathcal{H}' - \mathcal{H}' \mathcal{H}' \hat{f}_a \} \delta(\Delta) n_\lambda \end{aligned} \quad (\text{М.18})$$

есть столкновительный член (δ -функции соответствуют подчеркнутому оператору \mathcal{H}'). Легко видеть, что $\hat{f}_a = \hat{f}_a^{(-2)} \sim (\mathcal{H}')^{-2}$. Таким образом, получаем обычное кинетическое уравнение типа уравнения Больцмана.

В приближении следующего порядка по \mathcal{H}' мы должны учесть члены с $\hat{f}_a^{(-1)} \sim (\mathcal{H}')^{-1}$. Находим

$$C_\lambda^{(1)} + C_\lambda^{\prime(1)} = T_\lambda^{(0)}(f^{(-1)}) + T_\lambda^{(0)}(f^{(-2)}) = 0, \quad (\text{М.19})$$

где

$$C_\lambda^{(1)} = \text{Sp} \{[\mathcal{H}_E, \hat{\rho}^{(1)}]n_\lambda\}, \quad (\text{М.20})$$

$$C_\lambda^{\prime(1)} = 2\pi i \text{Sp} \{[\mathcal{H}', \hat{\rho}^{(0)} \mathcal{H}_E - \mathcal{H}' \mathcal{H}_E \hat{\rho}^{(0)}]n_\lambda \delta(\Delta)\}, \quad (\text{М.21})$$

и в случае чисто мнимого произведения $\mathcal{H}' \mathcal{H}' \mathcal{H}'$ (например для спин-орбитального взаимодействия)

$$T_\lambda^{(1)} = 6\pi^2 \text{Sp} \{ \hat{f}_a \delta(\Delta) \mathcal{H}' n_\lambda \mathcal{H}' \mathcal{H}' \delta(\Delta) \}. \quad (\text{М.22})$$

Видно, что одно из важных преимуществ метода — простое формирование членов с дельта-функциями.

Во втором порядке по \mathcal{H}'

$$C_\lambda^{(2)} + C_\lambda^{\prime(2)} + C_\lambda^{\prime\prime(2)} + T_\lambda^{(0)}(f^{(0)}) + T_\lambda^{(1)}(f^{(-)}) + T_\lambda^{(2)}(f^{(-2)}) = 0, \quad (\text{М.23})$$

где

$$C_\lambda^{(2)} = \text{Sp} \{ [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}^{(2)}] n_\lambda \}, \quad (\text{M.24})$$

$$C_\lambda'^{(2)} = \text{Sp} \{ [\mathcal{H}', \hat{L}^{-1} [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}^{(1)}]] n_\lambda \}, \quad (\text{M.25})$$

$$C_\lambda''^{(2)} = \text{Sp} \{ [\mathcal{H}', \hat{L}^{-1} [\mathcal{H}', \hat{L}^{-1} [\mathcal{H}_E, \hat{\rho}^{(0)}]]] n_\lambda \}, \quad (\text{M.26})$$

$$T_\lambda^{(2)} = \text{Sp} \{ [\mathcal{H}', \underline{\hat{L}^{-1} [\mathcal{H}', \hat{f}_a]_b} \underline{[\mathcal{H}', \hat{n}_\lambda] \hat{L}^{-1}, \mathcal{H}'}]_b \hat{L}^{-1} \}. \quad (\text{M.27})$$

В матричной форме этот результат выведен Коном и Латтинджером [478]. Далее мы рассмотрим кинетические уравнения для конкретных механизмов рассеяния.

М.1. Примесное рассеяние

Гамильтониан электронно-примесной системы имеет вид

$$\mathcal{H}_0 = \sum_l \varepsilon_l c_l^\dagger c_l, \quad \mathcal{H}_E = e\mathbf{E} \sum_{l'l''} \mathbf{r}_{l'l''} c_l^\dagger c_{l''}, \quad \mathcal{H}' = \sum_{l'l''} V_{l'l''} c_l^\dagger c_{l''}, \quad (\text{M.28})$$

где $l = \{n\mathbf{k}\}$, n — зонный индекс,

$$V_{l'l''} = \sum_{i=1}^{n_i} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_i} \varphi_{l'l''}, \quad (\text{M.29})$$

$$\varphi_{l'l''} = \int u_l^*(\mathbf{r}) u_{l''}(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (\text{M.30})$$

$\varphi(\mathbf{r})$ — однопримесный потенциал; n_i — число примесей; u_l — бловховские множители в (2.1). Усреднение по случайному распределению примесей дает

$$\langle |V_{l'l''}|^2 \rangle = n_i |\varphi_{l'l''}|^2 \quad (l \neq l''). \quad (\text{M.31})$$

Диагональные матричные элементы примесного потенциала могут быть включены в нулевой гамильтониан и не важны при выводе кинетического уравнения. Рассмотрим уравнение низшего порядка (М.16). Подставляя \mathcal{H}_E и \mathcal{H}' в (М.17), (М.18), находим

$$C_l^{(0)} = eE^\alpha \sum_{l'} (\rho_{l'l}^{(0)} r_{l'l}^\alpha - r_{l'l}^\alpha \rho_{l'l}^{(0)}) = e\mathbf{E} [\hat{\rho}^{(0)}, \mathbf{r}]_l = ie\mathbf{E} \frac{\partial n_l}{\partial \mathbf{k}} \quad (\text{M.32})$$

(здесь и далее используем обозначение $n_l = \rho_l^{(0)} = f(\varepsilon_l)$ для равновесной фермиевской функции распределения),

$$T_l^{(0)} = 2\pi i \sum_{l'} |\varphi_{l'l''}|^2 (f_{l'} - f_l) \delta(\varepsilon_{l'} - \varepsilon_l), \quad (\text{M.33})$$

где

$$f_l = \text{Sp} (\hat{f}_a c_l^\dagger c_l). \quad (\text{M.34})$$

Выражения (М.32), (М.33) дают полевой и столкновительный члены кинетического уравнения для упругого рассеяния примесями в борновском приближении. Результаты в двух следующих порядках получены Латтинджером [459]. Кинетическое уравнение второго борновского приближения для примесного рассеяния запишется так (поправки первого порядка к полевому члену отсутствуют)

$$T_l^{(1)}(f^{(-2)}) + T_l^{(0)}(f^{(-1)}) = 0, \quad (\text{М.35})$$

где

$$T_l^{(1)} = -2\pi \sum_{l'l''} \delta(\varepsilon_l - \varepsilon_{l'}) [(L^{(-1)})_{ll''} \langle V_{ll''} V_{l'l''} V_{l'l} \rangle + (L^{(-1)})_{ll''}^* \langle V_{ll''} V_{l'l''} V_{l'l} \rangle (f_l - f_{l'})] \quad (\text{М.36})$$

и $T_l^{(0)}$ определяется (М.33).

Рассмотрим случай, когда присутствует спин-орбитальное взаимодействие. Выделяя в (М.36) мнимую часть, линейную по СОВ, и усредняя по примесям, получаем

$$T_l^{(2)}(f^{(-2)}) = -(2\pi)^2 n_i \sum_{l'l''} \delta(\varepsilon_l - \varepsilon_{l'}) \delta(\varepsilon_l - \varepsilon_{l''}) (f_l^{(-2)} - f_{l'}^{(-2)}) \text{Im}(\varphi_{ll''} \varphi_{l'l''} \varphi_{l'l}). \quad (\text{М.37})$$

Предполагая что эффективный радиус r_0 потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ мал ($k_F r_0 \ll 1$), имеем

$$\varphi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \approx \int \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \bar{\varphi}. \quad (\text{М.38})$$

Тогда, используя приближение эффективной массы, получаем решение в первом борновском приближении (благодаря дельта-функциям нужно учитывать только внутрizonные переходы)

$$f_l^{(-2)} = -\tau_0 e E \frac{\partial n_l}{\partial \varepsilon_l} v_l, \quad (\text{М.39})$$

$$\tau_0^{-1} = \frac{n_i}{2\pi} \bar{\varphi}^2 \frac{(2m^*)^3}{\hbar^4} E_F^{1/2}. \quad (\text{М.40})$$

Для вычисления поправок от СОВ мы должны разложить матричные элементы (М.30) по малым $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$:

$$\text{Im}(\varphi_{ll''} \varphi_{l'l''} \varphi_{l'l}) = \frac{i}{2} \varphi_{kk'} \varphi_{k'k''} \varphi_{k''k} (k'_\alpha - k''_\alpha) (k'_\beta - k_\beta) \left(\frac{\partial J'_\alpha}{\partial k_\beta} - \frac{\partial J'_\beta}{\partial k_\alpha} \right), \quad (\text{М.41})$$

где

$$J'_\alpha = J_\alpha^{nn}(\mathbf{k}), \quad J_\alpha^{m'}(\mathbf{k}) = \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial u_{n'\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial k_\alpha} d\mathbf{r}, \quad (\text{М.42})$$

причем эти матричные элементы пропорциональны СОВ и являются чисто мнимым.

Подставляя (М.39), (М.41) в (М.37), находим

$$\frac{in_i\bar{\varphi}^3 E_F^2 \tau_0 (2m^*)^3}{12\pi\hbar^7} \frac{\partial n_l}{\partial \varepsilon_l} eE^\alpha k_\beta \left(\frac{\partial J_\alpha^l}{\partial k_\beta} - \frac{\partial J_\beta^l}{\partial k_\alpha} \right) + 2\pi n_i \bar{\varphi}^2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}'}) (f_{n\mathbf{k}}^{(-1)} - f_{n\mathbf{k}'}^{(-1)}) = 0. \quad (\text{М.43})$$

Это уравнение имеет структуру обычного борновского уравнения с модифицированным полевым членом. Его решение

$$f_l^{(-1)} = -\frac{iE_F}{3n_i\bar{\varphi}} \frac{\partial n_l}{\partial \varepsilon_l} eE^\alpha k_\beta \left(\frac{\partial J_\alpha^l}{\partial k_\beta} - \frac{\partial J_\beta^l}{\partial k_\alpha} \right). \quad (\text{М.44})$$

Теперь оценим величины J . В первом порядке теории возмущений по СОВ получаем

$$u_{n\mathbf{k}} = u_{n\mathbf{k}}^{(0)} + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n' | \mathcal{H}_{\text{so}} | n \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{n'\mathbf{k}'}} u_{n'\mathbf{k}'}, \quad (\text{М.45})$$

$$J_\alpha^l = -2i \sum_{n' \neq n} \frac{r_{nn'}^\alpha \langle n' | \mathcal{H}_{\text{so}} | n \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{n'\mathbf{k}'}} , \quad (\text{М.46})$$

где матричные элементы координаты связаны с матричными элементами квазиимпульса

$$r_{nn'}^\alpha(\mathbf{k}) = \frac{-iP_{nn'}^\alpha(\mathbf{k})}{m^*(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{n'\mathbf{k}'})}. \quad (\text{М.47})$$

Полагая для простоты $\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{n'\mathbf{k}'} = \Delta = \text{const}$ и подставляя выражение для \mathcal{H}_{so} , имеем

$$J_\alpha^l = \frac{1}{m^* \Delta^2} \sum_{n' \neq n} ((\mathcal{H}_{\text{so}})_{nn'} P_{n'n}^\alpha - P_{nn'}^\alpha (\mathcal{H}_{\text{so}})_{n'n}) = \frac{\hbar}{m^* \Delta^2} [\mathcal{H}_{\text{so}}, p^\alpha]_{n'n}. \quad (\text{М.48})$$

Используя уравнение Пуассона

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{М.49})$$

($\rho(\mathbf{r})$ — зарядовая плотность) и (L.1), получаем

$$J_\alpha^l = -i \frac{2\pi\hbar^4 e^2 \rho_{\text{eff}}}{3m^2 c^2 m^* \Delta^2 M(0)} [\mathbf{kM}]^\alpha, \quad (\text{М.50})$$

где \mathbf{M} — намагниченность,

$$\rho_{\text{eff}} = \int |u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{М.51})$$

Подставляя (М.50) в (М.44), находим холловскую проводимость

$$\sigma_{yx} = \frac{e\bar{v}_y}{a_0^3 E_x} = \frac{e}{a_0^3 E_x} \sum_l v_y^l f_l^{(-1)} = t \frac{e^2 n}{m^*} \frac{2\pi}{3\Delta^2} \mu_B^2 \hbar \rho_{\text{eff}} \frac{M}{M(0)} \frac{E_F}{3n_r \bar{\varphi}}, \quad (\text{М.52})$$

где t — число зон, $n = k_F^3/6\pi^2$ — концентрация электронов. Принимая во внимание выражение для диагональной компоненты тензора проводимости

$$\sigma_{xx} = \frac{e\bar{v}_x}{a_0^3 E_x} = \frac{e}{a_0^3 E_x} \sum_l v_x^l f_l^{(-2)} = -\tau_0 e^2 \sum_l (v_l)^2 \frac{\partial n_l}{\partial \varepsilon_l} = t \frac{e^2 n \tau_0}{m^*}, \quad (\text{М.53})$$

получаем для коэффициента Холла результат (5.124).

М.2. Рассеяние фононами

В случае электрон-фононного взаимодействия имеем

$$\mathcal{H}_0 = \sum_l \varepsilon_l c_l^\dagger c_l + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}, \quad (\text{М.54})$$

$$\mathcal{H}' = \sum_{l'l'\mathbf{q}} (Q_{l'l'\mathbf{q}} c_l^\dagger c_{l'} b_{\mathbf{q}} + Q_{l'l'\mathbf{q}}^* c_{l'}^\dagger c_l b_{\mathbf{q}}^\dagger), \quad (\text{М.55})$$

где

$$Q_{l'l'\mathbf{q}} = \frac{2}{3} i (2M\omega_{\mathbf{q}})^{-1/2} q C_{nl'l'} \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{q}},$$

$\omega_{\mathbf{q}}$ — частота фононов; $b_{\mathbf{q}}^\dagger$ и $b_{\mathbf{q}}$ — бозевские операторы рождения и уничтожения фононов; C — константа Блоха в теории проводимости [1]. Включение второго члена в \mathcal{H}_0 учитывает неупругий характер электрон-фононного рассеяния.

Рассмотрим приближение низшего порядка (М.16). Тогда полевой член определяется (М.32), а член столкновений вычисляется из (М.18):

$$T_l^{(0)} = 2\pi i \sum_{l'\mathbf{q}} |Q_{l'l'\mathbf{q}}|^2 \{ [(f_{l'} - f_l) N_{\mathbf{q}} - f_l(1 - n_{l'}) + f_{l'} n_{l'}] \delta(\varepsilon_{l'} - \varepsilon_l + \omega_{\mathbf{q}}) + [(f_{l'} - f_l)(1 + N_{\mathbf{q}}) + f_l(1 - n_{l'}) + f_{l'} n_{l'}] \delta(\varepsilon_{l'} - \varepsilon_l - \omega_{\mathbf{q}}) \}. \quad (\text{М.56})$$

Здесь мы выполнили расщепления многочастичных матриц плотности, так что $N_{\mathbf{q}}$ и n_{nk} — равновесные бозевские и фермиевские функции.

Вклад низшего порядка в аномальный эффект Холла (АЭХ) от фононного рассеяния описывается уравнением второго порядка по \mathcal{H}' . Соответствующая поправка к функции распределения, линейная по СОВ, возникает как от полевого, так и от столкновительного членов. Чтобы упростить рассмотрение, мы следуем работе [460] и не учитываем всех этих поправок, но ограничимся уравнением

$$C_l'^{(2)} + T_l^{(0)}(f^{(0)}) = 0 \quad (\text{М.57})$$

(см. (М.23)) и пренебрежем $C^{(2)}$, $C''^{(2)}$ и $T^{(2)}$. Опущенные вклады, по-видимому, не влияют на качественные результаты.

Чтобы вычислить $C_l^{(2)}$, мы должны разложить равновесную функцию распределения до первого порядка по амплитуде рассеяния. Выполняя расщепление многочастичных средних с использованием теоремы о разложении экспоненциальных операторов (М.5), получаем

$$\begin{aligned} \sum_{l\mathbf{q}} |Q_{ll'\mathbf{q}}|^2 [\delta(\varepsilon_{l'} - \varepsilon_l + \omega_{\mathbf{q}}) \varphi_{ll'\mathbf{q}}^{(0)} - \delta(\varepsilon_{l'} - \varepsilon_l - \omega_{\mathbf{q}}) \varphi_{ll'\mathbf{q}}^{(0)}] + \\ + eE \sum_{l'\mathbf{q}} |Q_{ll'\mathbf{q}}|^2 \beta n_{l'} (1 - n_l) (\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l) [\delta(\varepsilon_{l'} - \varepsilon_l + \omega_{\mathbf{q}}) N_{\mathbf{q}} + \\ + \delta(\varepsilon_{l'} - \varepsilon_l - \omega_{\mathbf{q}}) (1 + N_{\mathbf{q}})] = 0, \end{aligned} \quad (\text{М.58})$$

где

$$\varphi_{ll'\mathbf{q}}^{(i)} = N_{\mathbf{q}} (n_{l'} - n_l) + f_l^{(i)} (1 - n_{l'}) + f_{l'}^{(i)}. \quad (\text{М.59})$$

Для высоких температур $T \gg \omega_{\mathbf{q}}$

$$\beta n_{l'} (1 - n_{l'}) = - \frac{\partial n_l}{\partial \varepsilon_l},$$

так что решение, линейное по СОВ, принимает вид

$$f_l^{(0)} = ieE^\alpha J'_\alpha \frac{\partial n_l}{\partial \varepsilon_l}, \quad (\text{М.60})$$

где величина J (см. (М.42)) определяется диагональной частью координаты, связанной с СОВ [459]:

$$r_{ll'}^\alpha = i\delta_{ll'} \frac{\partial}{\partial k_\alpha} + iJ_\alpha^{m'}(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (\text{М.61})$$

Недиагональная часть $f^{(0)}$ получается из уравнения (М.10):

$$\begin{aligned} f_{l'l}^{(0)} = \frac{1}{\Delta_{l'l}} \left\{ eE^\alpha [\hat{\rho}^{(0)}, \mathbf{r}^\alpha]_{l'l} - \sum_{l''\mathbf{q}} \left[Q_{l'l''\mathbf{q}} Q_{ll''\mathbf{q}} \frac{\varphi_{l''l\mathbf{q}}^{(-2)}}{\Delta_{l''l\mathbf{q}}^+} - Q_{l''l'\mathbf{q}}^* Q_{l'l''\mathbf{q}} \frac{\varphi_{ll''\mathbf{q}}^{(-2)}}{\Delta_{l''l\mathbf{q}}^-} - \right. \right. \\ \left. \left. - Q_{ll''\mathbf{q}} Q_{l''l'\mathbf{q}}^* \frac{\varphi_{l'l''\mathbf{q}}^{(-2)}}{\Delta_{l''l'\mathbf{q}}^+} + Q_{ll''\mathbf{q}} Q_{l'l''\mathbf{q}} \frac{\varphi_{l'l''\mathbf{q}}^{(-2)}}{\Delta_{l''l'\mathbf{q}}^-} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{М.62})$$

где

$$\Delta_{l'l} = \varepsilon_l - \varepsilon_{l'} - is, \quad \Delta_{l'l\mathbf{q}}^\pm = \varepsilon_l - \varepsilon_{l'} \pm \omega_{\mathbf{q}} - is, \quad s \rightarrow 0.$$

Используя (М.60) и (М.62), можно вычислить среднюю скорость носителей тока в нулевом порядке по Q :

$$\bar{\mathbf{v}} = \sum_l f_l^{(0)} \mathbf{v}^l + \sum_{l' \neq l} f_{l'l}^{(0)} \mathbf{v}^{ll'} \equiv \bar{\mathbf{v}}_a + \bar{\mathbf{v}}_b, \quad (\text{М.63})$$

$$\mathbf{v}^l = \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial \mathbf{k}}, \quad v_\alpha^{l'} = -(\varepsilon_l - \varepsilon_{l'}) J_\alpha^{m'l'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (\text{M.64})$$

Учитывая (M.61) и соотношение

$$\sum_{n'} (J_\beta^{m'n'} J_\alpha^{n'l} - J_\alpha^{m'n'} J_\beta^{n'l}) = \frac{\partial J_\beta^l}{\partial k_\alpha} - \frac{\partial J_\alpha^l}{\partial k_\beta}, \quad (\text{M.65})$$

получаем

$$\bar{\mathbf{v}}_a = ieE^\alpha \sum_l \frac{\partial n_l}{\partial \varepsilon_l} \mathbf{v}^l J_a^l, \quad (\text{M.66})$$

$$\bar{v}_{b\beta} = ieE^\alpha \sum_l n_l \left(\frac{\partial J_\beta^l}{\partial k_\alpha} - \frac{\partial J_\alpha^l}{\partial k_\beta} \right), \quad (\text{M.67})$$

где мы пренебрегли межзонными переходами. Интегрируя (M.67) по частям и объединяя с (M.66), запишем окончательное выражение для средней скорости

$$\bar{v}_\alpha = ie\mathbf{E} \sum_l \frac{\partial n_l}{\partial \varepsilon_l} \mathbf{v}^l J_\alpha^l. \quad (\text{M.68})$$

Подстановка выражения (M.50) в (M.68) дает

$$\sigma_{yx}^{\text{ph}} = -\frac{2\pi}{3} \frac{e^4 \hbar^4}{m^*(mc\Delta)^2} \frac{M^z}{M(0)} \rho_{\text{eff}} \sum_l \frac{\partial n_l}{\partial \varepsilon_l} v_x^l k_x. \quad (\text{M.69})$$

Интегрируя по \mathbf{k} и усредняя по подзонам, находим аналогично (M.52)

$$\sigma_{yx}^{\text{ph}} = \frac{2\pi}{3} \frac{e^4 n \hbar^4}{(mc\Delta)^2} \rho_{\text{eff}} \left\langle \frac{1}{m^*} \right\rangle \frac{M^z}{M(0)}. \quad (\text{M.70})$$

Тогда спонтанный коэффициент Холла равен

$$R_s^{\text{ph}} = -\frac{\sigma_{yx}}{4\pi M^z} \rho^2 = -\frac{2}{3} \frac{\mu_B^2 e^2 n \hbar}{\Delta^2} \rho_{\text{eff}} \left\langle \frac{1}{m^*} \right\rangle \frac{\rho^2}{M(0)}. \quad (\text{M.71})$$

М.3. Рассеяние спиновыми неоднородностями

Для описания взаимодействия электронов проводимости с магнитными моментами используем s - d -обменную модель с включением спин-орбитального взаимодействия (L.17). В случае высоких температур введем в гамильтониан взаимодействие электронов со средним полем:

$$\mathcal{H}_d = -W_M \sum_i S_i^z, \quad W_M = 2J_0 \langle S^z \rangle. \quad (\text{M.72})$$

В низшем борновском приближении находим

$$\begin{aligned}
 -eE^\alpha \frac{\partial n_{l\pm}}{\partial k_\alpha} = & 2\pi \sum_{l'} \{ |I_{ll'}|^2 \Lambda_{ll'}^z (f_{l'\pm}^{(-2)} - f_{l\pm}^{(-2)}) K^{zz} \delta(\varepsilon_{l\pm} - \varepsilon_{l'\pm}) + \\
 & + |I_{ll'}|^2 (\Phi_{l\pm, l'\pm}^{(-2)} K^{\pm\mp} - \Phi_{l'\pm, l\pm}^{(-2)} K^{\mp\pm}) \delta(\varepsilon_{l\pm} - \varepsilon_{l'\pm} \pm W_M) + \\
 & + \Lambda_{l'l}^+ \Lambda_{l'l}^- [(\Phi_{l\pm, l'\pm}^{(-2)} K^{+-} - \Phi_{l'\pm, l\pm}^{(-2)} K^{-+}) \delta(\varepsilon_{l\pm} - \varepsilon_{l'\pm} + W_M) + \\
 & + (\Phi_{l\pm, l'\pm}^{(-2)} K^{-+} - \Phi_{l'\pm, l\pm}^{(-2)} K^{+-}) \delta(\varepsilon_{l\pm} - \varepsilon_{l'\pm} - W_M) \}, \quad (M.73)
 \end{aligned}$$

где

$$\Phi_{\lambda'\lambda}^{(i)} = f_\lambda^{(i)} (1 - n_{\lambda'}) - f_{\lambda'}^{(i)} n_\lambda, \quad \varepsilon_{l\pm} = \varepsilon_l \pm I_{ll} \langle S^z \rangle, \quad (M.74)$$

и мы ввели одноузельные средние

$$K^{zz} = \langle (S^z)^2 \rangle - \langle S^z \rangle^2, \quad K^{\pm\mp} = \langle S^\pm S^\mp \rangle = \langle (S \pm S^z)(S \mp S^z + 1) \rangle, \quad (M.75)$$

пренебрегая межузельными спиновыми корреляторами в духе приближения среднего поля. Уравнение (M.73) впервые получено в [466] матричным методом. Опуская спин-орбитальные члены, имеем в однозонном приближении ($l = \mathbf{k}$) для $I_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \text{const}$ результат Касуя [422]:

$$\begin{aligned}
 -eE^\alpha \frac{\partial n_{\mathbf{k}\pm}}{\partial k_\alpha} = & 2\pi l^2 \sum_{\mathbf{k}'} [(f_{\mathbf{k}'\pm} - f_{\mathbf{k}\pm}) K^{zz} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} - \varepsilon_{\mathbf{k}'\pm}) + \\
 & + (\Phi_{\mathbf{k}\pm, \mathbf{k}'\mp}^{(-2)} K^{\pm\mp} - \Phi_{\mathbf{k}'\pm, \mathbf{k}\pm}^{(-2)} K^{\mp\pm}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} - \varepsilon_{\mathbf{k}'\pm} \pm W_M)]. \quad (M.76)
 \end{aligned}$$

Тогда пробное решение уравнения (M.76) принимает стандартный вид

$$f_{\mathbf{k}\pm}^{(-2)} = -eE^\alpha \tau_0^\pm(\varepsilon_{\mathbf{k}\pm}) \frac{\partial n_{\mathbf{k}\pm}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}\pm}} v_x. \quad (M.77)$$

Подставляя (M.77) в (M.76) и выполняя интегрирование по углам, находим

$$\tau_0^\pm(\varepsilon) = \frac{2\pi \hbar^4}{v_0 l^2 \varepsilon} (2m^*)^{-3/2} \varphi^\pm \left(\frac{\varepsilon}{T}, \frac{W_M}{T} \right), \quad (M.78)$$

где

$$\varphi^\pm(\varepsilon, \eta) = \left[K^{zz} + K^{\mp\pm} \frac{1 + e^{-\varepsilon}}{1 + e^{-\varepsilon \pm \eta}} \right]. \quad (M.79)$$

В частности,

$$\varphi^+(0, \eta) = \varphi^-(0, \eta) \equiv \varphi(\eta) = [K^{zz} + 2K^{-+}(1 + e^\eta)]^{-1}, \quad (M.80)$$

поскольку

$$K^{+-} = e^{W_M/T} K^{-+}.$$

Для $S = 1/2$ имеем

$$\frac{1}{\varphi(\eta)} = 3 \left(\frac{1}{4} - \langle S^z \rangle^2 \right). \quad (M.81)$$

Теперь можно ввести транспортное время релаксации:

$$\tau_0 = -\frac{1}{3\pi} \frac{\hbar}{I^2} \int (\varphi^- + \varphi^+) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \approx \frac{2}{3\pi} \frac{\hbar}{I^2} E_F \varphi \left(\frac{W_M}{T} \right). \quad (\text{M.82})$$

Тогда магнитное сопротивление равно

$$\rho_{\text{mag}} = \left(\frac{e^2 n \tau_0}{m^*} \right)^{-1} = \frac{3\pi}{2} \frac{m^*}{e^2 n} \frac{I^2}{\hbar E_F} \left[\varphi \left(\frac{W_M}{T} \right) \right]^{-1}. \quad (\text{M.83})$$

Далее рассмотрим случай низких температур $T \ll T_C$, где можно использовать спин-волновое приближение. Применяя представление Гольштейна—Примакова для спиновых операторов, получим

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & -(2S)^{1/2} I \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} (c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} b_{\mathbf{q}}^\dagger + c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} b_{\mathbf{q}}) - \\ & - I \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} \sigma (I + \sigma \Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}}^z) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}\sigma} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (\text{M.84})$$

Столкновительный член низшего порядка вычисляется аналогично случаю электрон-фононного взаимодействия:

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{k}\pm}^{(0)} = & 2\pi I^2 S \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} \left[\frac{f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm}) \exp(\beta\omega_{\mathbf{q}})}{f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} - \omega_{\mathbf{q}})} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\pm} - \right. \\ & \left. - \frac{f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} - \omega_{\mathbf{q}})}{f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm})} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\pm} \right] \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\mp} - \varepsilon_{\mathbf{k}\pm} \pm \omega_{\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (\text{M.85})$$

Решение соответствующего кинетического уравнения (М.16), которое описывает рассеяние спиновыми волнами, имеет вид

$$f_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{T} \frac{\partial n_{\mathbf{k}\sigma}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}} \chi_{\alpha\sigma}(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) k_{\alpha}, \quad (\text{M.86})$$

$$\chi_{\alpha\sigma}(\varepsilon) = C_{\alpha\sigma} + \Psi_{\alpha\sigma}(\varepsilon).$$

Энергетическая зависимость $\chi(\varepsilon)$ необходима для того, чтобы удовлетворить интегральному уравнению. Как и в случае рассеяния на фононах [1], эта зависимость приводит лишь к температурным поправкам высшего порядка в сопротивлении, однако она важна при рассмотрении аномального эффекта Холла. Подстановка (М.86) в кинетическое уравнение дает для изотропного электронного спектра

$$\begin{aligned} -eE^x \frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} = & 2I^2 S \frac{ka_0}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \right)^{-1} \frac{T}{T_C} \int_{\delta}^{\infty} N_B(Tx) f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}}) f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}} - Tx) \times \\ & \times \{ \chi_{x\pm}(\varepsilon_{\mathbf{k}} \mp Tx) (1 - \alpha x) - \chi_{x\pm}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \} e^{\pm\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} dx, \end{aligned} \quad (\text{M.87})$$

где мы пренебрегли малым спиновым расщеплением,

$$\delta = \frac{T}{T_0}, \quad T_0 \sim \left(\frac{I}{E_F}\right)^2 T_C(k_F a_0) \rightarrow 0, \quad \alpha = \frac{T}{2T_C} (ka_0)^{-2}.$$

Интегрируя (М.87) по ϵ , вычисляем константу C

$$C_x = -eE^x \frac{4\pi k a_0}{I^2 S \gamma} \left(\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}\right)^2 \left(\frac{T_C}{T}\right)^2, \quad (\text{М.88})$$

где

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\gamma}(y) dy, \quad \bar{\gamma}(y) = \int_{\delta}^{\infty} N_B(Tx) f(Ty) f(T(x+y)) e^y dx.$$

Тогда уравнение для ψ принимает форму

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} N_B(Tx) f(\epsilon) f(\epsilon - Tx) [\psi_x(\epsilon - Tx) - \psi_x(\epsilon)] e^{\beta \epsilon} dx = \\ = -\frac{2\pi e E^x}{I^2 S k a_0} \left(\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}\right)^2 \frac{T_C}{T} \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon}. \end{aligned} \quad (\text{М.89})$$

Легко видеть, что $\psi_x \sim T_C/T$, так что вклад функции ψ в сопротивление пропорционален $(T/T_C)^3$ и им можно пренебречь. Интегрируя по \mathbf{k} , находим для проводимости

$$\sigma_{xx} = \frac{4}{3\pi\gamma} \frac{e^2 n}{I^2 S m^*} \frac{a_0}{v_F} (k_F a_0)^3 \left(\mathbf{k} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}\right)_{k_F} \left(\frac{T_C}{T}\right)^2, \quad (\text{М.90})$$

что согласуется с результатом (5.62).

Кинетическое уравнение следующего приближения важно для рассмотрения вклада магнитного рассеяния в аномальный эффект Холла. При высоких температурах в соответствии с [466]

$$\begin{aligned} \sum_{l'} |I_{ll'}|^2 K^{zz} (f_{l_{\pm}}^{(-1)} - f_{l'_{\pm}}) \delta(\epsilon_{l_{\pm}} - \epsilon_{l'_{\pm}}) + \\ + (K^{\pm\mp} \Phi_{l_{\pm}, l'_{\pm}}^{(-1)} - K^{\mp\pm} \Phi_{l'_{\pm}, l_{\pm}}^{(-1)}) \delta(\epsilon_{l_{\pm}} - \epsilon_{l'_{\pm}} \pm W_M) \times \\ \times 2\pi i \sum_{l''} W_{l_{\pm}}^{(1)} \Lambda_{ll''}^z (f_{l_{\pm}}^{(-2)} - f_{l'_{\pm}}^{(-2)}) \delta(\epsilon_{l_{\pm}} - \epsilon_{l'_{\pm}}) = 0, \end{aligned} \quad (\text{М.91})$$

где $f^{(-2)}$ — решение уравнения (М.73),

$$\begin{aligned} W_{l_{\pm}}^{(1)} = \sum_{l''} |I_{ll''}|^2 \{ \langle (S^z - \langle S^z \rangle)^3 \rangle \delta(\epsilon_{l_{\pm}} - \epsilon_{l''_{\pm}}) + \\ + [\langle (S^z - \langle S^z \rangle) S^{\pm} S^{\mp} \rangle \pm (2K^{zz} - K^{\pm\mp}) n_{l''_{\mp}} \pm K^{\mp\pm} n_{l_{\pm}} + \\ + 2\langle S^z \rangle n_{l''_{\mp}} n_{l_{\pm}}] \delta(\epsilon_{l_{\pm}} - \epsilon_{l''_{\pm}} \pm W_M) \}. \end{aligned} \quad (\text{М.92})$$

Подставляя в (М.91) решение кинетического уравнения низшего порядка (М.77) и матричные элементы СОВ (L.18), получаем в однозонном приближении

$$\begin{aligned}
 -eE^x \frac{\partial n_{\mathbf{k}\pm}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}\pm}} v_y W_{\pm}^{(1)} \tau_0^{\pm}(\epsilon_{\mathbf{k}\pm}) \frac{a_0^3 k m^*}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{64}{35} I \frac{I^{(1)}}{\Delta E} \lambda + \frac{1}{2} \lambda' \right) + \\
 + I^2 \sum_{\mathbf{k}} [K^{zz} (f_{\mathbf{k}\pm}^{(-1)} - f_{\mathbf{k}'\pm}^{(-1)}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}\pm} - \epsilon_{\mathbf{k}'\pm}) + \\
 + (K^{\pm\mp} \Phi_{\mathbf{k}\pm, \mathbf{k}'\pm}^{(-1)} - K^{\mp\pm} \Phi_{\mathbf{k}'\pm, \mathbf{k}\pm}^{(-1)}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}\pm} - \epsilon_{\mathbf{k}'\pm})] = 0. \quad (\text{М.93})
 \end{aligned}$$

Решение уравнения (М.93) отыскивается в виде

$$f_{\mathbf{k}\sigma}^{(-1)} = -eE^x \tau^{\sigma}(\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}) \frac{\partial n_{\mathbf{k}\sigma}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}} v_y. \quad (\text{М.94})$$

Результат его решения

$$\tau^{\sigma}(\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}) = \frac{m^* k}{2\hbar} a_0^3 \lambda_{\text{eff}} W_{\sigma}^{(1)} [\tau_0^{\sigma}(\epsilon_{\mathbf{k}})]^2, \quad (\text{М.95})$$

где

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{32}{35} \frac{I^{(1)}}{\Delta E} I \lambda + \lambda'. \quad (\text{М.96})$$

Теперь можно вычислить холловский ток:

$$j_y = 2e \sum_{\mathbf{k}\sigma} f_{\mathbf{k}\sigma}^{(-1)} v_y.$$

Тогда коэффициент Холла

$$\begin{aligned}
 R_s^{\text{mag}} = \frac{9\pi}{32} \left(\frac{I}{E_F} \right)^2 \frac{m^* \lambda_{\text{eff}}}{e^2 n \hbar} \frac{S}{M(0)} \left\{ K^{zz} + (4\langle S^z \rangle)^{-1} \left[2K^{zz} - \frac{1}{2}(K^{+-} + K^{-+}) + \right. \right. \\
 \left. \left. + \langle S^z \rangle \text{cth} \frac{\beta W_M}{2} \right] \frac{\text{sh} \beta W_M - \beta W_M}{\text{ch} \beta W_M - 1} \right\}. \quad (\text{М.97})
 \end{aligned}$$

В частности, используя уравнение для намагниченности (4.14), получаем для $S = 1/2$

$$R_s^{\text{mag}} = \frac{9\pi}{64} \left(\frac{I}{E_F} \right)^2 \frac{m^* \lambda_{\text{eff}}}{e^2 n \hbar} \frac{1/4 - \langle S^z \rangle^2}{M(0)} \left[1 + \text{cth} \frac{\beta W_M}{2} \frac{\text{sh} \beta W_M - \beta W_M}{\text{ch} \beta W_M - 1} \right]. \quad (\text{М.98})$$

В пренебрежении слабой температурной зависимостью функции в квадратных скобках результат (М.98) может быть представлен в форме (5.130).

Кинетическое уравнение следующего борновского приближения с учетом линейных поправок по СОВ, описывающее электрон-магнонное рассеяние при низких температурах, имеет вид

$$T_{\lambda}^{(0)}(f^{(-1)}) + T_{\lambda}^{(1)}(f^{(-2)}) = 0, \quad (\text{М.99})$$

где полевой член $C^{(1)}$ равен нулю (как и для примесного рассеяния), $T^{(0)}$ определяется (М.85), решение в низшем борновском приближении дается (М.86). Чтобы вычислить T , запишем для (М.84)

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}'' + \mathcal{H}''',$$

где \mathcal{H}'' содержит обменный член, а \mathcal{H}''' — спин-орбитальные. Используя (М.22) и свойства

$$\mathcal{H}_{n_1 n_2}'' = \mathcal{H}_{n_2 n_1}'', \quad \mathcal{H}_{n_1 n_2}''' = -\mathcal{H}_{n_2 n_1}''', \quad (\text{М.100})$$

вычисляя коммутаторы и выполняя расщепления, которые справедливы в рассматриваемом порядке, получаем

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{k}\pm}^{(1)} = & 3\pi I^2 S \sum_{\mathbf{p}\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{p}} \left\{ \Lambda_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}}^z \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\mp} - \varepsilon_{\mathbf{k}\pm} \pm \omega_{\mathbf{q}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\mp} - \varepsilon_{\mathbf{k}\pm} \mp \omega_{\mathbf{q}} \pm \omega_{\mathbf{p}}) \times \right. \\ & \times \left[\frac{f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm}) f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} + \omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{p}})}{[f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} - \omega_{\mathbf{p}})]^2} e^{\beta(\omega_{\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{p}})} f_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\mp} - \right. \\ & \left. \left. - \frac{f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm})}{f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} + \omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{p}})} e^{\beta\omega_{\mathbf{p}}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}\mp} \right] + \right. \\ & \left. + \Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{p}}^z \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\mp} - \varepsilon_{\mathbf{k}\pm} \pm \omega_{\mathbf{p}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\mp} - \varepsilon_{\mathbf{k}\pm} \pm \omega_{\mathbf{p}}) \frac{f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} - \omega_{\mathbf{q}})}{f(\pm\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} - \omega_{\mathbf{p}})} e^{\beta\omega_{\mathbf{p}}} f_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\mp} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{М.101})$$

Следует отметить интересную особенность уравнения (М.99). Подстановка $f^{(2)} \sim C_x = \text{const}$ в (М.101) дает нуль после интегрирования по ε в низшем порядке по q/k , а члены высших порядков по q приводят к более высоким степеням T/T_C . Поэтому следует учесть энергетическую зависимость функции (М.86). Тогда решение (М.99) дает [472]

$$f_{\mathbf{k}\sigma}^{(-1)} = \frac{3a_0}{16\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}}{\partial \mathbf{k}} \right)^{-1} \frac{T}{T_C} \left[4,4\lambda \bar{\lambda} \frac{I^{(1)}}{\Delta E} \frac{T}{T_C} - 0,24\lambda' - \nu(\mp\varepsilon) \right] \frac{\partial n_{\mathbf{k}\sigma}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}} k_y, \quad (\text{М.102})$$

где

$$\nu(\varepsilon) = \lambda \bar{\lambda} \frac{I^{(1)}}{\Delta E} \int_{\delta}^{\infty} \left(N_B(\omega) \omega e^{\beta\omega} \frac{f(\varepsilon + \omega)}{f(\varepsilon)} - \lambda' \ln(1 + e^{\beta\omega}) \right) d\omega.$$

Вычисляя σ_{yx} с учетом (М.102) и используя выражение для диагональной проводимости (М.90), находим выражение для коэффициента Холла:

$$R_s^{\text{mag}} = -\frac{3\pi}{512} \frac{2\hbar I^2 S}{e^2 k_F M(0)} \left(\mathbf{k} \frac{d\varepsilon_{\mathbf{k}}}{d\mathbf{k}} \right)_{k_F}^{-3} \left[1,1\lambda \bar{\lambda} \frac{I^{(1)}}{\Delta E} \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 + 0,8\lambda' \left(\frac{T}{T_C} \right)^3 \right], \quad (\text{М.103})$$

где самый большой T^3 -член возникает благодаря энергетической зависимости $\psi(\varepsilon)$.

ПРИЛОЖЕНИЕ N

Вырожденная модель Андерсона

Периодическая модель Андерсона описывает ситуацию, когда сильно коррелированные $d(f)$ -электроны не участвуют непосредственно в зонном движении, но гибридизуются с состояниями зоны проводимости. Такое положение имеет место для ряда редкоземельных и актинидных соединений (см. гл. 6). Гибридизационная (многоконфигурационная) картина часто полезна и для обсуждения некоторых свойств переходных d -металлов и других d -электронных систем. Например, сильная p - d -гибридизация имеет место в медь-кислородных высокотемпературных сверхпроводниках (см. разд. 6.7). Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, что разумно для переходных металлов и их соединений, запишем гамильтониан решетки Андерсона в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}l m \sigma} (V_{\mathbf{k}l m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}l m \sigma} + \text{h. c.}), \quad (\text{N.1})$$

где \mathcal{H}_0 — гамильтониан внутриузельного взаимодействия между d -электронами. Симметричный анализ гибридизационного смешивания выполнен для различных ситуаций в обзорах [565, 708]. Для упрощения модельного рассмотрения мы описываем состояния электронов проводимости плоскими волнами. Используя разложение по сферическим гармоникам (С.28), получаем для матричного элемента гибридизации

$$V_{\mathbf{k}l m} = i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) v_l(k), \quad (\text{N.2})$$

где

$$v_l(k) = 4\pi \int r^2 R_l(r) v(r) j_l(kr) dr \quad (\text{N.3})$$

и $v(r)$ — сферически симметричный потенциал для данного узла. В пределе jj -связи (соединения актинидов) нужно подставить в (N.1) $l m \sigma \rightarrow j \mu$, где $j = l \pm 1/2$ — полный момент электронов, а m — его проекция.

В случае сильных корреляций для d -электронов удобно перейти к представлению операторов Хаббарда, которое приводит \mathcal{H}_0 к диагональному виду (Н.2). Сохраняя два низших термина $\Gamma_n = \{S L\}$, $\Gamma_{n-1} = \{S' L'\}$ для конфигураций d^n и d^{n-1} , определяя новые электронные операторы проводимости

$$d_{\mathbf{k}l m \sigma}^\dagger = \sum_{\mu' M' M} C_{S' \mu', \frac{1}{2} \sigma}^{S \mu} C_{L' M', l m}^{L M} X_{\mathbf{k}}(S L \mu M, S' L' \mu' M'), \quad c_{\mathbf{k}l m \sigma}^\dagger = i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \quad (\text{N.4})$$

представляем гамильтониан (N.1) в форме

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{\mathbf{k}\sigma} [t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \tilde{v}_l(k)(c_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}l\sigma} + \text{h. c.})], \quad (\text{N.5})$$

где

$$\mathcal{H}_0 = \Delta \sum_{\mathbf{k}l\sigma} d_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}l\sigma} + \text{const}, \quad \Delta = E_{SL} - E_{S'L'} - \zeta \quad (\text{N.6})$$

(мы перешли к большому каноническому ансамблю введением химического потенциала ζ). Эффективные гибридационные параметры даются формулой

$$\tilde{v}_l(k) = n^{1/2} G_{S_{n-1}L_{n-1}}^{S_n L_n} v_l(k). \quad (\text{N.7})$$

Теперь обсудим редкоземельные системы. Вследствие сильного кулоновского взаимодействия между $4f$ -электронами образование f -зон, содержащих 14 электронных состояний, нереалистично. Таким образом, нужно использовать модель с двумя конфигурациями f^n и $s(d)f^{n-1}$, что соответствует делокализации одного электрона на атоме. В схеме Рассела—Саундерса можно ограничиться двумя низшими мультиплетами $4f$ -иона: $\Gamma_n = SLJ$ и $\Gamma_{n-1} = S'L'J'$. Переходя в (N.1), (A.31) к J -представлению с использованием (B.5) и суммируя произведения коэффициентов Клебша—Гордана по формулам

$$\begin{aligned} \sum_{\mu\nu'MM'} C_{S\mu,LM}^{JM_J} C_{S'\nu',L'M'}^{J'M'_J} C_{L'M',lm}^{LM} C_{S'\nu',\frac{1}{2}\sigma}^{S\mu} = \\ = \sum_{j\mu} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ S' & L' & J' \\ 1/2 & l & j \end{Bmatrix} ([J][J'] [L])^{1/2} C_{\frac{1}{2}\sigma,lm}^{j\mu} C_{J'M'_J,j\mu}^{JM_J}, \quad (\text{N.8}) \end{aligned}$$

выводим гамильтониан, внешне напоминающий гамильтониан в случае jj -связи:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}j\mu} [\Delta f_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger f_{\mathbf{k}j\mu} + t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}j\mu} + \tilde{v}_j(k)(c_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger f_{\mathbf{k}j\mu} + \text{h. c.})]. \quad (\text{N.9})$$

Здесь введены новые электронные операторы

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger &= \sum_{M_J M'_J} C_{J'M'_J,j\mu}^{JM_J} X_{\mathbf{k}}(SLJM_J, S'L'J'M'_J), \\ c_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger &= i^l \sum_{m\sigma} C_{\frac{1}{2}\sigma,lm}^{j\mu} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \quad (\text{N.10}) \end{aligned}$$

а эффективные гибридационные параметры выражены через $9j$ -символы:

$$\tilde{v}_j(k) = \begin{Bmatrix} S & L & J \\ S' & L' & J' \\ 1/2 & l & j \end{Bmatrix} ([J][J'] [L])^{1/2} G_{S'L'}^{SL} v_l(k). \quad (\text{N.11})$$

Следовательно, гибридизационные эффекты в МЭ системах сильно зависят от МЭ квантовых чисел S , L , J и атомных номеров [709]. Такая зависимость в редкоземельном ряде подобна корреляции де Женна для s - f -обменного параметра и парамагнитной температуры Кюри. Экспериментальные исследования этой зависимости, например спектроскопические данные, представляют большой интерес.

В случае, когда $|\Delta|$ велика по сравнению с шириной $d(f)$ -уровня, можно исключить гибридизационный член из гамильтонианов (N.5), (N.9) каноническим преобразованием, получая соответственно

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{1}{\Delta} \sum v_l(k)v_l(k') C_{L'M',lm}^{LM} C_{S'\mu',\frac{1}{2}\sigma}^{S\mu} C_{L'M'',lm'}^{LM''} C_{S'\mu'',\frac{1}{2}\sigma'}^{S\mu''} \times \\ & \times [X_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(S L \mu'' M'', S L \mu M) \delta_{\mu''\mu'} \delta_{M'M} + \\ & + X_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(S' L' \mu' M', S' L' \mu''' M''') \delta_{\mu''\mu'} \delta_{M M''}] c_{\mathbf{k}l m \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}' l m' \sigma'}, \quad (\text{N.12a}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{1}{\Delta} \sum v_j(k)v_j(k') C_{J'M',j\mu}^{JM} C_{J'M'',j'\mu'}^{JM''} \times \\ & \times [X_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(J M'', J M) \delta_{M'M''} + \\ & + X_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(J' M', J' M''') \delta_{M M''}] c_{\mathbf{k} j \mu}^\dagger c_{\mathbf{k}' j' \mu'}. \quad (\text{N.12б}) \end{aligned}$$

Для $\Delta < 0$ ($\Delta > 0$) заполнение уровня равно n ($n - 1$) и нужно сохранить только соответственно первый (второй) член в скобках (N.12).

Выражения (N.12) описывают обменное взаимодействие электронов проводимости с $d(f)$ -электронами. Заметим, что в рассматриваемом случае взаимодействие сильно анизотропно из-за сферических гармоник, входящих в (N.4), (N.10). Это должно приводить к сильно анизотропному f - f -взаимодействию РККИ-типа, которое получается во втором порядке по s - f -обменному параметру. Такая анизотропия наблюдается в ряде редкоземельных и актинидных соединений. Используя тождество

$$\sum_{M'} C_{L'M',lm}^{LM} C_{L'M',lm'}^{LM''} = \sum_{pq} (-1)^{p-q} [p] \begin{pmatrix} [L] \\ [l] \end{pmatrix}^{1/2} \begin{Bmatrix} l & l & p \\ L & L' & L' \end{Bmatrix} C_{LM,pq}^{LM''} C_{lm',p-q}^{lm}, \quad (\text{N.13})$$

гамильтониан (N.12) можно разложить на сумму членов, которые соответствуют взаимодействию электронов проводимости с различными мультипольными компонентами орбитальных и спиновых (либо отвечающих полному моменту) степеней свободы.

Как и в обычной s - f -обменной модели [552], разложение теории возмущений в моделях (N.12) дает логарифмические поправки к различным физическим величинам, что говорит о перестройке состояния системы при низких температурах. В частности, эта поправка к электронной собственной энергии и сопротивлению возникает в третьем порядке по l .

К сожалению, сложная тензорная структура гамильтонианов (N.12) препятствует вычислению единственного энергетического масштаба инфракрасных расходимостей (температура Кондо). Впрочем, такое вычисление можно провести для случая, когда энергия $d(f)$ -уровня Δ не зависит от многоэлектронного члена и определяется только числом электронов (см. разд. 6.2).

Рассмотрим антикоммутирующую запаздывающую функцию Грина для локализованных d -электронов (N.3) в немагнитной фазе модели (N.1). Простейшее расщепление дает (ср. [563, 710])

$$G_{\mathbf{k}lm}(E) = \left[\Phi(E) - \frac{|V_{\mathbf{k}lm}|^2}{E - t_{\mathbf{k}}} \right]^{-1}, \quad (\text{N.14})$$

где функция Φ определена в (N.5). Соответствующий энергетический спектр содержит систему подзон, разделенных гибридизационными щелями (или псевдощелями в случае, когда $V(\mathbf{k})$ исчезает для некоторых \mathbf{k}), которые окружены пиками плотности состояний. В модели с сильными корреляциями (N.7) имеем

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = \frac{1}{2}(t_{\mathbf{k}} + \Delta) \pm \left[\frac{1}{4}(t_{\mathbf{k}} - \Delta)^2 + |\tilde{V}_{\mathbf{k}lm}|^2 \right], \quad (\text{N.15})$$

где

$$\tilde{V}_{\mathbf{k}lm} = i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) \tilde{v}_l(k) \left\{ \frac{[S][L]}{2[L]} (N_{S'L} + N_{S'L'}) \right\}^{1/2}. \quad (\text{N.16})$$

Легко видеть, что ширина гибридизационной щели явно зависит от многоэлектронных чисел заполнения (в частности от положения d -уровня). Приближение (N.14) не учитывает процессов с переверотом спина, которые приводят к эффекту Кондо и могут существенно изменять структуру электронного спектра вблизи уровня Ферми. Чтобы учесть кондовские аномалии, выполним более точные вычисления функций Грина. Для краткости рассмотрим модель (N.9); в модели (N.5)

$$[J] \rightarrow [S][L], \quad \tilde{v}_j \rightarrow \tilde{v}_l.$$

Удобно использовать операторы, усредненные по направлению вектора \mathbf{k} :

$$f_{\mathbf{k}jm}^\dagger = \int f_{\mathbf{k}jm}^\dagger d\hat{\mathbf{k}}, \quad c_{\mathbf{k}jm}^\dagger = \int c_{\mathbf{k}jm}^\dagger d\hat{\mathbf{k}}. \quad (\text{N.17})$$

Следуя рассмотрению SU(N)-модели Андерсона в разд. 6.4, запишем уравнение движения

$$(E - \Delta) \langle\langle f_{\mathbf{k}jm} | f_{\mathbf{k}jm}^\dagger \rangle\rangle_E = R_j (1 + \tilde{v}_j(k) \langle\langle c_{\mathbf{k}jm} | f_{\mathbf{k}jm}^\dagger \rangle\rangle_E) + \\ + \sum_{j'm'\mu Mq} \tilde{v}_{j'}(q) C_{J'M',j'm'}^{J\mu} \left\langle\left\langle \left[\sum_{M'} C_{J'M',j'm'}^{J\mu} X_{\mathbf{k}-q}(J'M, J'M') + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \sum_{\mu'} C_{J'M',j'm'}^{J\mu'} X_{\mathbf{k}-q}(J\mu', J\mu) \right] c_{\mathbf{q}j'm'} \right| f_{\mathbf{k}jm}^\dagger \right\rangle\rangle_E, \quad (\text{N.18})$$

где выполнено расщепление для члена, описывающего процессы без изменения m :

$$R_j = \frac{1}{[J]} \left\{ \frac{[J]}{[J']} - \left(\frac{[J]}{[J']} - 1 \right) \sum_M \langle X(JM, JM) \rangle \right\}. \quad (\text{N.19})$$

В дальнейшем пренебрежем для простоты упомянутым влиянием гибридационной щели. Это может быть обосновано тем, что последняя лежит намного ниже уровня Ферми (заметим, что соответствующие вклады формально малы по обратной кратности вырождения f -уровня $1/N$). Выполняя расщепления для функций Грина в правой части (N.18), получаем

$$(E - t_q) \langle\langle X_{\mathbf{k}-q}(J\mu', J\mu) c_{\mathbf{q}j'm'} | f_{\mathbf{k}jm}^\dagger \rangle\rangle_E = \\ = \tilde{v}_{j'}(q) n_q \sum_{M'} C_{J'M'',j'm'}^{J\mu'} \langle\langle X_{\mathbf{k}-q}(J'M, J\mu'') | f_{\mathbf{k}jm}^\dagger \rangle\rangle_E, \\ (E - t_q) \langle\langle X_{\mathbf{k}-q}(J'M, J'M') c_{\mathbf{q}j'm'} | f_{\mathbf{k}jm}^\dagger \rangle\rangle_E = \\ = -\tilde{v}_{j'}(q) n_q \sum_{\mu''} C_{J'M'',j'm'}^{J\mu''} \langle\langle X_{\mathbf{k}-q}(J'M, J\mu'') | f_{\mathbf{k}jm}^\dagger \rangle\rangle_E, \quad (\text{N.20})$$

где $n_k = \langle c_{\mathbf{k}jm}^\dagger c_{\mathbf{k}jm} \rangle = f(t_k)$ — фермиевские функции распределения. Подставляя (N.20) в (N.19), усредняя по направлению и пользуясь соотношениями ортогональности для коэффициентов Клебша—Гордана, находим

$$\langle\langle f_{\mathbf{k}jm} | f_{\mathbf{k}jm}^\dagger \rangle\rangle_E = R_j [E - \Delta - \Sigma_f(E)]^{-1}, \quad (\text{N.21})$$

$$\Sigma_f(E) = 2\rho \sum_j \tilde{v}_j^2(k_F) \frac{J - J'}{[J']} \ln \left| \frac{W}{E} \right|. \quad (\text{N.22})$$

Здесь мы использовали приближение (6.5). При $J > J'$ функции Грина (N.21) имеют полюс

$$|\Delta^*| = T_K \approx W \exp \left\{ - \left(\frac{[J]}{[J']} - 1 \right)^{-1} |\Delta| \left[\rho \sum_j \tilde{v}_j^2(k_F) \right]^{-1} \right\}. \quad (\text{N.23})$$

Обычный эффект Кондо соответствует полной компенсации магнитного момента ($J' = 0$). При $J' > J$ полюс (N.23) отсутствует (режим сильной связи не возникает), так как рассматриваемая модель переходит в модель Коблина—Шриффера с положительным обменным параметром. Аналогично (N.23) для d -примесей имеем

$$T_K = W \exp \left\{ - \left(\frac{[S][L]}{[S'][L']} - 1 \right)^{-1} \frac{|\Delta|}{\rho \tilde{v}_I^2(k_F)} \right\}. \quad (\text{N.24})$$

Заметим, что формула (N.24) удовлетворяет условию частично-дырочной симметрии ($n \rightarrow n' = 2[l] + 1 - n, \Delta \rightarrow -\Delta$) благодаря тождеству для генеалогических коэффициентов

$$\left\{ G_{S'L'}^{SL}(n', n' - 1) \right\}^2 = \frac{n[S'][L']}{n'[S][L]} \left\{ G_{SL}^{S'L'}(n, n - 1) \right\}^2. \quad (\text{N.25})$$

В пренебрежении зависимостью $\Delta(LS)$ все многоэлектронные термы конфигураций d^n и d^{n-1} дают равные вклады в процессы с переворотом спина и, следовательно, в температуру Кондо. Далее, коэффициенты G , входящие в (N.7), можно просуммировать в уравнениях движения с использованием соотношений ортогональности (A.8), (A.9) и получить для температуры Кондо

$$T_K \approx W \exp \left[- (2[l] + 1 - 2n)^{-1} \frac{1}{|l|\rho} \right], \quad I = \frac{\tilde{v}_I^2(k_F)}{\Delta}. \quad (\text{N.26})$$

Выражение (N.26) может быть представлено в форме, которая сходна с (N.24):

$$T_K \approx W \exp \left[- \left(\frac{2[l] + 1 - 2n}{n} - 1 \right)^{-1} \frac{1}{n|l|\rho} \right], \quad (\text{N.27})$$

где множитель $(2[l] + 1 - n)/n$ — отношение статистических весов конфигураций d^n и d^{n-1} :

$$\frac{2[l] + 1 - n}{n} = \frac{(2[l])!}{n!(2[l] - n)!} \bigg/ \frac{(2[l])!}{(n-1)!(2[l] - n + 1)!}.$$

Результат (N.26) отличается от результата теории возмущений при высоких температурах (6.22) только единицей в знаменателе показателя степени. Такая разница типична для вычисления температуры Кондо в вырожденной модели Андерсона [565, 574] и объясняется тем, что этот подход оправдан, строго говоря, только в пределе больших N .

ПРИЛОЖЕНИЕ О

Приближение среднего поля для основного состояния магнитных решеток Кондо

Чтобы построить приближение среднего поля, описывающее основное состояние решеток Кондо, используем представление псевдофермионов Абрикосова для локализованных спинов $S = 1/2$ (которое совпадает с представлением Дирака (B.1)):

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} f_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} f_{i\sigma'} \quad (\text{O.1})$$

с вспомогательными условиями

$$f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} + f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow} = 1.$$

Используя приближение перевальной точки для интеграла по траекториям, описывающего спин-фермионную взаимодействующую систему [711], можно свести гамильтониан s - f -обменного взаимодействия к эффективной гибридизационной модели:

$$-I \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \left(\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \mathbf{S}_i - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\sigma'} \right) \rightarrow f_i^\dagger V_i c_i + c_i^\dagger V_i^\dagger f_i - \frac{1}{2I} \text{Sp}(V_i V_i^\dagger), \quad (\text{O.2})$$

где введены векторные обозначения

$$f_i^\dagger = (f_{i\uparrow}^\dagger, f_{i\downarrow}^\dagger), \quad c_i^\dagger = (c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger),$$

V — эффективная матрица гибридизации, определяемая из условия минимума свободной энергии. Коулмен и Андрей [711] рассмотрели формирование состояния спиновой жидкости в двумерной ситуации. Здесь мы исследуем более простой случай ферромагнитного упорядочения, следуя [608]. Рассмотрим гейзенберговский гамильтониан f -подсистемы в приближении среднего поля. Для ферромагнетика ($\bar{S} = \langle S^z \rangle$) он выглядит так:

$$\mathcal{H}_f = -J_0 \bar{S} \sum_{i\sigma} \sigma f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}, \quad V_{\sigma\sigma'} = V_\sigma \delta_{\sigma\sigma'} \quad (\text{O.3})$$

и гамильтониан s - f -модели принимает вид

$$\mathcal{H} - \zeta n = \sum_{\mathbf{k}\sigma} [(t_{\mathbf{k}} - \zeta) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + w_\sigma f_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{\mathbf{k}\sigma} + V_\sigma (c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{\mathbf{k}\sigma} + f_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma})] + \text{const}, \quad (\text{O.4})$$

где

$$w_\sigma = w - \sigma J_0 \bar{S},$$

w — энергия « f -уровня». Уравнения для w , химического потенциала ζ и \bar{S} запишутся как

$$n_\sigma^\dagger \equiv \sum_{\mathbf{k}} \langle f_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{2} + \sigma \bar{S}, \quad (O.5)$$

$$n = \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle. \quad (O.6)$$

Легко видеть, что $-w$ играет роль химического потенциала для псевдофермионов (заметим, что числа электронов и псевдофермионов сохраняются по отдельности). После минимизации находим уравнение для V_σ :

$$V_\sigma = 2I \sum_{\mathbf{k}} \langle f_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle. \quad (O.7)$$

Диагонализация гамильтониан (O.4) каноническим преобразованием

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger &= u_{\mathbf{k}\sigma} \alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger - v_{\mathbf{k}\sigma} \beta_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, & f_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger &= u_{\mathbf{k}\sigma} \beta_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger - v_{\mathbf{k}\sigma} \alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \\ u_{\mathbf{k}\sigma} &= \cos(\theta_{\mathbf{k}\sigma}/2), & v_{\mathbf{k}\sigma} &= \sin(\theta_{\mathbf{k}\sigma}/2), \end{aligned} \quad (O.8)$$

где

$$\sin \theta_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{2V_\sigma}{E_{\mathbf{k}\sigma}}, \quad \cos \theta_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{t_{\mathbf{k}} - \zeta - w_\sigma}{E_{\mathbf{k}\sigma}}, \quad (O.9)$$

получаем энергетический спектр гибридизационного типа:

$$E_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha,\beta} = \frac{1}{2}(t_{\mathbf{k}} - \zeta + w_\sigma \pm E_{\mathbf{k}\sigma}). \quad (O.10)$$

Тогда уравнения (O.5)–(O.7) принимают вид

$$n_\sigma^f = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [(1 - \cos \Theta_{\mathbf{k}\sigma}) n_{\mathbf{k}\sigma}^\alpha + (1 + \cos \Theta_{\mathbf{k}\sigma}) n_{\mathbf{k}\sigma}^\beta], \quad (O.11)$$

$$n = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} [(1 + \cos \Theta_{\mathbf{k}\sigma}) n_{\mathbf{k}\sigma}^\alpha + (1 - \cos \Theta_{\mathbf{k}\sigma}) n_{\mathbf{k}\sigma}^\beta], \quad (O.12)$$

$$1 = -2I \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}\sigma}^\beta - n_{\mathbf{k}\sigma}^\alpha}{E_{\mathbf{k}\sigma}}. \quad (O.13)$$

При малых $|V_\sigma|$, $|w_\sigma|$ и $T = 0$ имеем

$$\cos \Theta_{\mathbf{k}\sigma} \approx \text{sign}(t_{\mathbf{k}} - \zeta - w_\sigma), \quad (O.14)$$

так что уравнения (O.11), (O.12) упрощаются. Края гибридизационных щелей спиновых подзон определяются условиями

$$E_{\mathbf{k}\sigma}^\alpha > w_\sigma + \frac{V_\sigma^2}{\zeta}, \quad E_{\mathbf{k}\sigma}^\beta < w_\sigma - \frac{V_\sigma^2}{W - \zeta}. \quad (O.15)$$

Далее рассмотрим различные типы ферромагнитных решений. Ограничимся случаем, когда концентрация электронов проводимости $n < 1$ (результаты для $n > 1$ получаются после замены частиц дырками). Как следует из (О.15), при не слишком больших \bar{S} для обоих σ выполняется неравенство

$$w_\sigma > \frac{V_\sigma^2}{W - \xi}, \quad (\text{О.16})$$

т. е. химический потенциал лежит ниже энергетической щели, как и в немагнитном случае. Определим функцию $\zeta(c)$ формулой

$$c = 2 \int_0^{\zeta(c)} \rho(E) dE, \quad (\text{О.17})$$

где $\rho(E)$ ($0 < E < W$) — затравочная плотность состояний. Тогда уравнение (О.12) принимает вид $\zeta(n) = \zeta$, а (О.11) и (О.13) дают

$$\lambda_\sigma \equiv \frac{V_\sigma^2}{w_\sigma} = \zeta(n + 2n_\sigma^f) - \zeta(n), \quad (\text{О.18})$$

$$1 = -2I \int_0^{\zeta + \lambda_\sigma} \frac{\rho(E)}{[(E - \xi - w_\sigma)^2 + 4V_\sigma^2]^{1/2}} dE. \quad (\text{О.19})$$

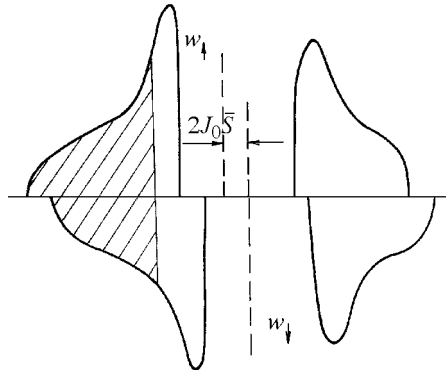


Рис. О.1. Картина плотности состояний в приближении среднего поля для ферромагнитного решения с малым спиновым расщеплением

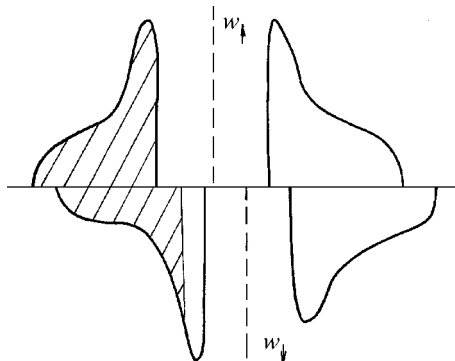


Рис. О.2. Картина плотности состояний для насыщенного (полуметаллического) ферромагнитного решения

Вычисляя интеграл в (О.19) с точностью до ведущего и следующего порядка по $1/\ln|W/V_\sigma|$, находим

$$1 = -4I\rho \ln \left| \frac{C}{V_\sigma} \right| - 2I \left[\int_C^\zeta \frac{\rho(E + \zeta)}{E} dE + \int_{C+\zeta}^{\zeta(n+2n_\sigma^f)} \frac{\rho(E)}{E - \zeta} dE \right], \quad (\text{O.20})$$

где C — параметр обрезания, не входящий в окончательный результат. В ведущем приближении V_σ не зависит от σ и

$$|V_\sigma| \sim (WT_K)^{1/2}, \quad T_K \equiv W \exp \left(\frac{1}{2I\rho} \right). \quad (\text{O.21})$$

Сохраняя члены следующего порядка, получаем самосогласованное уравнение для намагниченности

$$\text{th} \left(\frac{1}{4\rho} \int_{\zeta(n+1-2\bar{S})}^{\zeta(n+1+2\bar{S})} \frac{\rho(E) - \rho}{E - \zeta} dE \right) = \frac{J_0 \bar{S}}{w}, \quad (\text{O.22})$$

где

$$w \approx \frac{V^2}{\zeta(n+1) - \zeta} \sim T_K. \quad (\text{O.23})$$

Уравнение (О.22) не имеет тривиальных решений для затравочной плотности состояний $\rho(E) = \text{const}$. Однако решения с $\bar{S} \neq 0$ могут возникать для некоторых $\rho(E)$, если левая и правая части порядка единицы, т. е. $J_0 \sim T_K$ (см. рис. О.1).

При условии

$$w_{\downarrow} > \frac{V_{\downarrow}^2}{W - \zeta}, \quad w_{\uparrow} < -\frac{V_{\uparrow}^2}{\zeta}, \quad (O.24)$$

т. е. когда ζ лежит в энергетической щели для $\sigma = \uparrow$, имеем «полуметаллическое» ферромагнитное решение с

$$n_{\uparrow}^f = 1 - \frac{n}{2}, \quad n_{\downarrow}^f = \frac{n}{2}, \quad \bar{S} = \frac{1-n}{2} \quad (O.25)$$

(рис. O.2). Оно существует при условии

$$-\frac{\varphi}{\zeta} < \frac{1}{\zeta(2n) - \zeta} - \frac{J_0(1-n)}{V_{\downarrow}^2} < \frac{\varphi}{W - \zeta}, \quad (O.26)$$

$$\varphi \equiv \left| \frac{V_{\uparrow}}{V_{\downarrow}} \right|^2 = \exp \left(\frac{1}{\rho} \int_{\zeta(2n)}^w \frac{\rho(E)}{E - \zeta} dE \right). \quad (O.27)$$

Для $\rho(E) = \text{const}$ (O.26) переходит в

$$J_0(1-n) < T_K \quad (O.28)$$

и соответствующая полная энергия

$$\mathcal{E} = \frac{n^2}{4\rho} - \frac{n}{2} T_K - J_0 \bar{S}^2 = \mathcal{E}_{\text{non-mag}} - J_0 \bar{S}^2 \quad (O.29)$$

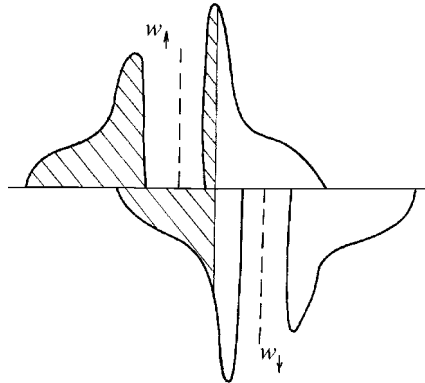


Рис. O.3. Картина плотности состояний для ферромагнитного решения в случае спинового расщепления, превышающего энергетическую щель

всегда ниже, чем немагнитное состояние Кондо. Таким образом, энергетически выгодно образование состояния полуметаллического ферромагнетика. В этом состоянии каждый электрон проводимости компенсирует один локализованный спин и магнитный порядок обусловлен обменным взаимодействием между нескомпенсированными моментами. Данная картина напоминает ситуацию в хаббардовской или s - d -обменной модели с узкими зонами и большим внутриузельным взаимодействием (см. разд. 4.6). В нашем случае затравочное взаимодействие мало, но эффективное взаимодействие в режиме сильной связи велико.

Выражение (O.29) следует сравнить с энергией обычного ферромагнитного состояния с подавленным эффектом Кондо:

$$\mathcal{E} = \frac{n^2}{4\rho} - \frac{J_0}{4} \quad (V_\sigma = 0, \quad \bar{S} = 1/2), \quad (\text{O.30})$$

откуда видно, что последнее состояние становится энергетически выгодным при

$$J_0 \left(1 - \frac{n}{2}\right) > T_K. \quad (\text{O.31})$$

В критической точке происходит переход первого рода между кондовским и обычным ферромагнетиками.

Третий тип возможных ферромагнитных решений соответствует большому значению расщепления, когда ζ лежит в нижней гибридационной подзоне для $\sigma = \downarrow$ и в верхней для $\sigma = \uparrow$ (рис. O.3). Впрочем, такие решения (по крайней мере для $\rho(E) = \text{const}$) энергетически невыгодны [608].

ПРИЛОЖЕНИЕ Р

Представления Швингера и Дайсона—Малеева в теории двумерных гейзенберговских антиферромагнетиков

Представление швингеровских бозонов имеет вид, напоминающий представление Абрикосова (О.1), однако фермиевские операторы заменяются на бозевские $b_{i\sigma}$:

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} b_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} b_{i\sigma'},$$

$$S_i^+ = b_{i\uparrow}^\dagger b_{i\downarrow}, \quad S_i^- = b_{i\downarrow}^\dagger b_{i\uparrow}, \quad S_i^z = \frac{1}{2}(b_{i\uparrow}^\dagger b_{i\uparrow} - b_{i\downarrow}^\dagger b_{i\downarrow}). \quad (\text{P.1})$$

При фиксированной величине локализованных спинов S эти операторы должны удовлетворять на каждом узле i дополнительному условию

$$\sum_{\sigma} b_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma} = 2S. \quad (\text{P.2})$$

Следует отметить, что «гиперболические» операторы (В.14), которые изменяют значение момента, также могут быть выражены через швингеровские бозоны [656]:

$$K^+ = b_{\uparrow}^\dagger b_{\downarrow}^\dagger, \quad K^- = b_{\downarrow} b_{\uparrow}, \quad K^z = \frac{1}{2}(b_{\uparrow}^\dagger b_{\uparrow} + b_{\downarrow}^\dagger b_{\downarrow} + 1). \quad (\text{P.3})$$

Представление (P.1) оказывается удобным при рассмотрении низкоразмерных систем, которые не могут иметь дальнего порядка при конечных температурах, но демонстрируют протяженные в пространстве спиновые флуктуации (сильный ближний порядок).

Рассмотрим теорию среднего поля для двумерной модели Гейзенберга в рамках самосогласованной спин-волновой теории [623] (она существенно отличается от обычной теории среднего поля разд. 4.1, поскольку позволяет описывать сильный ближний порядок выше точки упорядочения). Условие (P.2) учитывается в среднем с помощью введения множителя Лагранжа λ , который полагается не зависящим от i . Аномальные средние $\langle b_{i\uparrow}^\dagger b_{j\downarrow} \rangle$, описывающие синглетное спаривание бозонов, являются параметрами ближнего порядка. Возникновение дальнего порядка, характеризуемого волновым вектором \mathbf{Q} , соответствует бозе-эйнштейновской конденсации с квазиимпульсом $\mathbf{k} = \pm\mathbf{Q}/2$. Удобно ввести взаимодействие

с малым внешним магнитным полем H . Тогда преобразование Боголюбова

$$b_{\mathbf{Q}/2+\mathbf{k}\uparrow} = \text{ch} \frac{\Theta_{\mathbf{k}}}{2} \alpha_{\mathbf{k}} - \text{sh} \frac{\Theta_{\mathbf{k}}}{2} \beta_{-\mathbf{k}}^{\dagger}, \quad b_{\mathbf{Q}/2-\mathbf{k}\downarrow} = \text{ch} \frac{\Theta_{\mathbf{k}}}{2} \beta_{-\mathbf{k}} - \text{sh} \frac{\Theta_{\mathbf{k}}}{2} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}, \quad (\text{P.4})$$

приводит гамильтониан Гейзенберга к диагональной форме

$$\mathcal{H}_d = \sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}}^{\alpha} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}^{\beta} \beta_{\mathbf{k}}^{\dagger} \beta_{\mathbf{k}}), \quad (\text{P.5})$$

где для квадратной решетки с параметром $a_0 = 1$

$$E_{\mathbf{k}}^{\alpha, \beta} = E_{\mathbf{k}} \mp \left(\frac{1}{2} H - 2|J \langle S^z \rangle \right), \quad E_{\mathbf{k}} = (\lambda^2 - \gamma_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}, \quad (\text{P.6})$$

$$\text{sh} \Theta_{\mathbf{k}} = \frac{\gamma_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}, \quad \text{ch} \Theta_{\mathbf{k}} = \frac{\lambda}{E_{\mathbf{k}}}, \quad (\text{P.7})$$

причем

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \gamma (\sin k_x + \sin k_y).$$

Уравнения для λ и γ , которые получаются из (P.7), имеют вид

$$2S + 1 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\lambda}{E_{\mathbf{k}}} (1 + N_{\mathbf{k}\alpha} + N_{\mathbf{k}\beta}), \quad (\text{P.8})$$

$$1 = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|J|}{E_{\mathbf{k}}} (\sin k_x + \sin k_y)^2 (1 + N_{\mathbf{k}\alpha} + N_{\mathbf{k}\beta}). \quad (\text{P.9})$$

Здесь $N_{\mathbf{k}\alpha, \beta} = N_{\text{B}}(E_{\mathbf{k}}^{\alpha, \beta})$, N — число узлов, которое в рассматриваемой задаче нужно писать явно.

При $T = 0$ получаем $\lambda = \gamma$, а $N_{\mathbf{k}\alpha}$ (но не $N_{\mathbf{k}\beta}$) содержит конденсатный член при $E_{\mathbf{k}}^{\alpha} = 0$, т. е.

$$\mathbf{k} = \pm \mathbf{Q}/2, \quad E_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} H - 2J \langle S^z \rangle \sim H. \quad (\text{P.10})$$

Поэтому

$$N_{\pm \mathbf{Q}/2} = N \langle S^z \rangle = N E_{\mathbf{Q}/2} n_{\text{B}} / \lambda, \quad (\text{P.11})$$

где $2n_{\text{B}}$ — плотность сконденсировавшихся бозонов. Уравнение (P.8) дает

$$n_{\text{B}} = S + \frac{1}{2} - \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \left[1 - \frac{1}{4} (\sin k_x + \sin k_y)^2 \right]^{-1/2} = S - 0,197, \quad (\text{P.12})$$

следовательно, n_{B} равняется подрешеточной намагниченности в основном состоянии неелевского антиферромагнетика \bar{S}_0 с учетом нулевых спин-волновых поправок.

При конечных T спектр бозонов (P.6) содержит щель и конденсация отсутствует. Тогда с самого начала можно считать $H = 0$, $N_{\mathbf{k}\alpha, \beta} = N_{\mathbf{k}}$.

Рассмотрим спиновую спектральную плотность

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} N_{\mathbf{B}}(\omega) \operatorname{Im} \langle \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} | \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \rangle \rangle_{\omega} \quad (\text{P.13})$$

в представлении швингеровских бозонов. Спиновая функция Грина выражается через поляризационные операторы невзаимодействующих бозонов α и β , что дает

$$\begin{aligned} K_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu, \mu=\alpha, \beta} \left\{ (2 - \delta_{\mu\nu}) \operatorname{ch}^2 \frac{\Theta_{\mathbf{k}} - \Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{2} \times \right. \\ \times N_{\mathbf{k}\mu} (1 + N_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu}) \delta(\omega + E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\nu} - E_{\mathbf{k}}^{\mu}) + \\ \left. + (1 + \delta_{\mu\nu}) \operatorname{sh}^2 \frac{\Theta_{\mathbf{k}} - \Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{2} [N_{\mathbf{k}\mu} N_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu} \delta(\omega - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\nu} - E_{\mathbf{k}}^{\mu}) + \right. \\ \left. + (1 + N_{\mathbf{k}\mu})(1 + N_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu}) \delta(\omega + E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\nu} + E_{\mathbf{k}}^{\mu}) \right\}. \quad (\text{P.14}) \end{aligned}$$

Как следует из (P.11), (P.14), спектральная плотность содержит при $T = 0$, $H \rightarrow 0$ дельта-функционный вклад

$$\delta K_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{3}{2} n_{\mathbf{B}}^2 N \delta_{\mathbf{q}\mathbf{Q}} \delta(\omega). \quad (\text{P.15})$$

Множитель $3/2$ в (P.15) должен быть на самом деле опущен, поскольку он является артефактом теории среднего поля, которая дает из-за неаккуратного учета условия (P.2)

$$\langle \mathbf{S}_i^2 \rangle = \frac{3}{2} S(S+1),$$

нарушая тем самым соответствующее правило сумм на узле.

При конечных температурах получаем

$$E_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \lambda^2 [(\mathbf{k} \mp \mathbf{Q}/2)^2 + \xi^{-2}], \quad \mathbf{k} \rightarrow \pm \mathbf{Q}/2, \quad (\text{P.16})$$

где корреляционная длина

$$\xi \sim \exp(\pi \lambda n_{\mathbf{B}}/2T). \quad (\text{P.17})$$

При $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ интеграл в (P.14) «почти» расходится в точках $\mathbf{k} = \pm \mathbf{Q}/2$ с обрезанием на масштабе $|\mathbf{k} \mp \mathbf{Q}/2| \sim \xi^{-1}$. Используя разложение $N_{\mathbf{k}} \approx T/E_{\mathbf{k}}$, представим соответствующий сингулярный вклад в виде

$$\delta K_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{3}{2} \left[\frac{2T}{\pi \lambda} \ln \xi \right]^2 \Delta_{\mathbf{q}} \Delta_{\omega} \approx \frac{3}{2} n_{\mathbf{B}}^2 \Delta_{\mathbf{q}} \Delta_{\omega}, \quad (\text{P.18})$$

где $\Delta_{\mathbf{q}}$ и Δ_{ω} — функции $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q})$ и $\delta(\omega)$, размытые на масштабе ξ^{-1} и $\omega_{\xi} \sim J/\xi$ соответственно. При $T \ll J$ имеем $\omega_{\xi} \ll T$ и можно

пренебречь размытием, что дает формальное описание сильного ближнего порядка. Чтобы получить температурную зависимость коэффициента в (Р.18) («подрешеточной намагниченности»), мы оценим интенсивность пика Орнштейна—Цернике при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ в статическом корреляторе

$$S_{\text{eff}}(T) = \left(\sum_{|\mathbf{q}-\mathbf{Q}| < q_0} \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \right)^{1/2}, \quad (\text{P.19})$$

где $q_0 \gg \xi^{-1}$ — волновой вектор обрезания. Используем результат скейлингового рассмотрения [712], которое дает правильный предэкспоненциальный множитель:

$$\xi = C_{\xi} \exp(\pi c \bar{S}_0 / \sqrt{2} T), \quad (\text{P.20})$$

где c — магنونная скорость, а $C_{\xi} \cong 0,01/(2\pi) \ll 1$ — численный коэффициент. Подставляя (Р.20) в (Р.19), (Р.18) и пренебрегая $\ln q$ по сравнению с $\ln C_{\xi}$, получаем линейную зависимость [713]

$$S_{\text{eff}}(T) = \bar{S}_0 - \frac{\sqrt{2} T}{\pi c} |\ln C_{\xi}|. \quad (\text{P.21})$$

Вклады в спектральную плотность от антиферромагнитных спиновых волн определяются членами, которые линейны по n_B . Полагая $E_{\mathbf{k}} \rightarrow 0$, $N_{\mathbf{k}} = T/E_{\mathbf{k}}$, но сохраняя $E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ (и наоборот) и выполняя интегрирование по \mathbf{k} , находим

$$\begin{aligned} \delta_1 K_{\mathbf{q}}(\omega) &= \frac{3}{2} \frac{T}{E_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}/2}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\lambda^2 - \gamma_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}}^2} \times \\ &\times [(1 + N_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}/2}) \delta(\omega + E_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}/2}) + N_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}/2} \delta(\omega - E_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}/2})] \approx \\ &\approx \frac{3}{2} n_B \left(\frac{1 - \varphi_{\mathbf{q}}}{1 + \varphi_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} \{ [1 + N_B(\omega_{\mathbf{q}})] \delta(\omega + \omega_{\mathbf{q}}) + N_B(\omega_{\mathbf{q}}) \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}) \}, \quad (\text{P.22}) \end{aligned}$$

где для q , $|\mathbf{q} - \mathbf{Q}| \gg \xi^{-1}$

$$\omega_{\mathbf{q}} = \lambda(1 - \varphi_{\mathbf{q}}^2)^{1/2} \approx E_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}/2}, \quad \varphi_{\mathbf{q}} \equiv \frac{1}{2}(\cos q_x + \cos q_y), \quad (\text{P.23})$$

так что $\omega_{\mathbf{q}}$ — перенормированная магنونная частота.

Для сравнения рассмотрим применение представления Дайсона—Малеева (Е.2) к той же задаче. В случае двухподрешеточного антиферромагнетика оно имеет вид

$$\begin{aligned} S_l^- &= (2S)^{1/2} a_l^\dagger, \quad S_l^+ = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{1}{2S} a_l^\dagger a_l \right) a_l, \\ S_l^z &= S - a_l^\dagger a_l, \quad l \in A, \end{aligned}$$

$$S_m^- = (2S)^{1/2} b_m^\dagger, \quad S_m^+ = (2S)^{1/2} b_m^\dagger \left(1 - \frac{1}{2S} b_m^\dagger b_m \right) b_m, \\ S_m^z = -S + b_m^\dagger b_m, \quad m \in B. \quad (\text{P.24})$$

В самосогласованном подходе [624] нужно наложить на каждом узле условие $\langle S^z \rangle = 0$, т. е.

$$\langle a_l^\dagger a_l \rangle = \langle b_l^\dagger b_l \rangle = S. \quad (\text{P.25})$$

Используя преобразование Боголюбова

$$a_{\mathbf{k}} = \text{ch} \frac{\Theta_{\mathbf{k}}}{2} \alpha_{\mathbf{k}} - \text{sh} \frac{\Theta_{\mathbf{k}}}{2} \beta_{-\mathbf{k}}^\dagger, \quad b_{-\mathbf{k}}^\dagger = \text{ch} \frac{\Theta_{\mathbf{k}}}{2} \beta_{-\mathbf{k}}^\dagger - \text{sh} \frac{\Theta_{\mathbf{k}}}{2} \alpha_{\mathbf{k}}, \quad (\text{P.26})$$

диагонализуем гамильтониан и получаем

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}}' \omega_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}}), \quad (\text{P.27})$$

где

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} \rangle = \langle \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}} \rangle = N_{\mathbf{k}} = N_B(\omega_{\mathbf{k}}), \\ \omega_{\mathbf{k}} = (\lambda^2 - \gamma^2 \varphi_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}, \quad \text{th} 2\Theta_{\mathbf{k}} = \gamma \varphi_{\mathbf{k}} / \lambda. \quad (\text{P.28})$$

Здесь Σ' означает суммирование по приведенной зоне Бриллюэна. Уравнения для λ и γ запишутся так:

$$S + \frac{1}{2} = \sum_{\mathbf{k}}' \frac{\lambda}{\omega_{\mathbf{k}}} (1 + 2N_{\mathbf{k}}), \quad (\text{P.29})$$

$$1 = \sum_{\mathbf{k}}' \frac{|J|}{\omega_{\mathbf{k}}} (\cos k_x + \cos k_y) (1 + 2N_{\mathbf{k}}). \quad (\text{P.30})$$

При $T = 0$ (в более общем случае — при наличии дальнего порядка), $\lambda = \gamma + O(1/N)$, поэтому спектр бесщелевой. $1/N$ -поправки описывают бозеконденсацию:

$$(1 - \gamma^2 / \lambda^2)^2 = N n_B. \quad (\text{P.31})$$

Как следует из условий (P.25) и структуры преобразования Дайсона–Малеева, спиновая корреляционная функция $\langle S_{\mathbf{q}}^+ S_{-\mathbf{q}}^- \rangle$ обращается в нуль. Тогда соответствующая спектральная плотность принимает вид

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) = K_{\mathbf{q}}^{zz}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}}' \left\{ \text{ch} \frac{\Theta_{\mathbf{k}} - \Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{2} N_{\mathbf{k}} (1 + N_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(\omega + \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \text{sh}^2 \frac{\Theta_{\mathbf{k}} - \Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{2} [N_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}}) + \right. \\ \left. + (1 + N_{\mathbf{k}})(1 + N_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(\omega + \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{k}}) \right\}. \quad (\text{P.32})$$

Дельта-функциональный вклад имеет форму

$$\delta K_q(\omega) = Nn_B^2 \delta_{qQ} \delta(\omega). \quad (P.33)$$

В отличие от (P.15), выражение (P.33) не содержит лишнего множителя $3/2$. Вместе с тем, в отличие от «изотропного» представления Швингера, представление Дайсона—Малеева нарушает вращательную инвариантность даже в парамагнитной фазе.

Версии самосогласованной спин-волновой теории (ССВТ), основанные на нелинейных бозонных представлениях, дают щель в спин-волновом спектре в отсутствие дальнего порядка. Это противоречит, например, точным результатам для одномерной решетки с полуцелым спином S , где спектр бесщелевой (для целых спинов спектр содержит так называемую щель Халдейна [714], которая качественно воспроизводится в ССВТ). Однако, как обсуждалось в [622], подобные подходы удовлетворительны в случаях, когда основное состояние имеет дальний порядок.

Необходимо заметить, что оба рассматриваемых подхода описывают дальний порядок через дельта-сингулярности спиновой корреляционной функции, хотя подрешеточная намагниченность всегда равна нулю. В [715] демонстрируется возможность подобного описания для широкого круга физических свойств в трехмерном случае, включая локальные характеристики. В частности, в антиферромагнитном состоянии без подрешеток функция Грина ядерных спинов на каждом узле, как оказывается, имеет оба полюса $\pm AS$ (A — параметр сверхтонкого взаимодействия).

Приложения нелинейных бозонных представлений к квазидвумерным магнетикам со слабой связью между слоями и (или) магнитной анизотропией (а следовательно, низкими точками перехода) обсуждаются в [713, 728]. Использование теоретико-полевых подходов в этой задаче [728] позволяет построить количественную теорию термодинамических и магнитных свойств таких систем, которая с хорошей точностью описывает экспериментальные данные, в отличие от простейшего приближения (6.111).

Уравнение для температурной зависимости относительной намагниченности (или намагниченности подрешетки) вне узкой критической области имеет вид [728]

$$\bar{\sigma}_T = 1 - \frac{T}{4\pi\rho_s} \left[\ln \frac{2\Gamma(T)}{\Delta(f_T, \alpha_T)} + 2B_2 \ln(1/\bar{\sigma}_T) + 2(1 - \bar{\sigma}_T) \right]. \quad (P.34)$$

Здесь эффективная щель в спектре равна

$$\Delta(f, \alpha) = f + \alpha + [f^2 + 2\alpha f]^{1/2}, \quad (P.35)$$

$$B_2 = 3 + f_T [f_T^2 + 2\alpha_T f_T]^{-1/2}, \quad (P.36)$$

температурно-перенормированные параметры межслойного обмена и анизотропии определяются уравнением

$$f_i/f_r = (\alpha_t/\alpha_r)^2 = \bar{\sigma}_r^2, \quad (P.37)$$

причем величины $\Gamma(T)$, $\bar{\sigma}_r$, f_r , α_r , ρ_s определены в следующей таблице:

	$\Gamma(T)$	$\bar{\sigma}_r$	ρ_s	f_r	α_r
квантовый АФМ	T^2/c^2	\bar{S}/\bar{S}_0	$\gamma S \bar{S}_0$	$f \bar{S}_0^2/S^2$	$\alpha \bar{S}_0/S$
квантовый ФМ	T/JS	\bar{S}/S	ρ_s^0	f	α
классический ФМ, АФМ	32	\bar{S}/S	$\rho_s^0 Z_{L1}$	$f Z_{L2}^{-1}$	αZ_{L3}^{-1}

f и α — затравочные безразмерные параметры анизотропии и межслойного обмена, $Z_{L1} = Z_{L2} = Z_{L3} = 1 - T/8\pi\rho_s^0$, $\rho_s^0 = JS^2$, γ — параметр внутрислойного обмена, перенормированный квантовыми флуктуациями:

$$\frac{\gamma}{|J|} = 1 + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{k}} \left[1 - \sqrt{1 - \Phi_{\mathbf{k}}^2} \right] \approx 1 + \frac{0,0790}{S}. \quad (P.38)$$

Соответствующее уравнение для температуры магнитного упорядочения T_M имеет вид

$$T_M = 4\pi\rho_s \left[\ln \frac{2\Gamma(T_M)}{\Delta(f_c, \alpha_c)} + 2 \ln \frac{4\pi\rho_s}{T_M} + \Phi(f/\alpha) \right]^{-1}, \quad (P.39)$$

где $\Phi(x)$ — некоторая несингулярная функция порядка единицы, f_c и α_c — температурно-перенормированные параметры при $T = T_M$, определяемые условием

$$f_c/f_r = (\alpha_c/\alpha_r)^2 = (T_M/4\pi\rho_s)^2. \quad (P.40)$$

Поскольку $T_M/4\pi\rho_s \sim 1/\ln(1/\Delta) \ll 1$, эти перенормировки важны при анализе экспериментальных данных.

В случае чисто двумерного магнетика с анизотропией ($\alpha = 0$) имеем

$$T_M = 4\pi\rho_s \left[\ln \frac{\Gamma(T_M)}{f_r} + 4 \ln \frac{4\pi\rho_s}{T_M} + \Phi(0) \right]^{-1}. \quad (P.41)$$

В случае изотропного слоистого магнетика ($f = 0$) получаем

$$T_M = 4\pi\rho_s \left[\ln \frac{2\Gamma(T_M)}{\alpha_r} + 3 \ln \frac{4\pi\rho_s}{T_M} + \Phi(\infty) \right]^{-1}. \quad (P.42)$$

Таким образом, двойные логарифмические члены, связанные с анизотропией и межслойным обменом, различаются коэффициентами (отметим, что ССВТ не описывает эти вклады верно).

Литература

1. *Бете Г., Зоммерфельд А.* Электронная теория металлов: Пер. с нем. Л.—М.: ОНТИ НКТП СССР. Гостехиздат, 1938.
2. *Вильсон А.* Квантовая теория металлов: Пер. с англ. М.: Гостехиздат, 1941.
3. *Зейтц Ф.* Современная теория твердого тела: Пер. с англ. М.—Л.: Гостехиздат, 1949.
4. *Пайерлс Р.* Квантовая теория твердых тел: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1956.
5. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. М.: Наука, 1978.
6. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1974.
7. *Займан Дж.* Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1962.
8. *Блатт Ф.* Физика электронной проводимости в твердых телах: Пер. с англ. М.: Мир, 1971.
9. *Харрисон У.* Теория твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1972.
10. *Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И.* Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971.
11. *Крэкнелл А. Ф., Уонг К. Ч.* Поверхность Ферми: Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
12. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1979.
13. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел: Пер. с англ. М.: Мир, 1983.
14. *Абрикосов А. А.* Основы теории металлов: Учеб. руководство. М.: Наука, 1987.
15. *Coqblin B.* The electronic structure of rare earth metals and alloys. N. Y.: Academic Press, 1977.
16. *Тейлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1974.
17. *Никитин С. А.* Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989.
18. *Griffin D. C., Andrew K., Cowan R. D.* // Phys. Rev. **177**, 62 (1969).
19. *Freeman A. J.* // Magnetic properties of rare earth metals / Ed. R. J. Elliot. N. Y.: Plenum Press, 1972. P. 245.
20. *Собельман И. И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963.
21. *Soederlind P., Eriksson O., Wills J. M., Johansson B.* // Phys. Rev. B **48**, 9212 (1993).
22. *Benedict U., Grosshans W. A., Holtzapfel W. B.* // Physica B **144**, 14 (1986).
23. *Benedict U., Peterson J. R., Haire R. G., Dufour C.* // J. Phys. F: Met. Phys. **14**, L43 (1984).

24. *Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R.* Calculated electronic properties of metals. N. Y.: Pergamon Press, 1978.
25. *Мотт Н. Ф.* Переход металл—изолятор: Пер. с англ. М.: Наука, 1979.
26. *Мория Т.* Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами: Пер. с англ. М.: Мир, 1988.
27. *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962.
28. *Hubbard J.* // Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
29. *Hubbard J.* // Proc. Roy. Soc. A **277**, 237 (1963).
30. *Hubbard J.* // Proc. Roy. Soc. A **281**, 401 (1964).
31. *Hubbard J.* // Proc. Roy. Soc. A **285**, 542 (1965).
32. *Джадд В. Р.* Вторичное квантование и атомная спектроскопия: Пер. с англ. М.: Мир, 1970.
33. *Fraga S., Saxena K., Karwowski J.* Handbook of atomic data. Amsterdam: Elsevier, 1976.
34. *Moore C. E.* Atomic energy levels. US National Bureau of Standards Circular No 1463. Vol. 1—3. 1958.
35. *Дагуд Р., Сезде Д.* // ФТТ **36**, 705 (1964).
36. *Kowalczyk S. P., Pollak R. A., McFeely F. R., Ley L., Shirley D. A.* // Phys. Rev. B **8**, 2387 (1973).
37. *Bennett P. A., Fuggle J. C., Hillebrecht F. U.* // Phys. Rev. B **27**, 2194 (1983).
38. *Antonides E. et al.* // Phys. Rev. B **15**, 1669 (1977).
39. *Ирхин Ю. П.* // УФН **154**, 321 (1988).
40. *Karpert R. J. H., Borsje H. R., Fuggle J. C.* // J. Magn. Magn. Mater. **100**, 363 (1991).
41. *Альциулер С. А., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс переходных групп и соединений. М.: Наука, 1972.
42. *Кугель К. И., Хомский Д. И.* // УФН **136**, 621 (1982).
43. *Knox R. S., Gold A.* Symmetry in the solid state. N. Y.: Benjamin, 1964.
44. *Brandow B. H.* // Adv. Phys. **26**, 651 (1977).
45. *Huefner S.* // Adv. Phys. **43**, 183 (1994).
46. *Koiller B., Falicov L. M.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 299 (1974).
47. *Tjeng L. H., Chen C. T., Ghijsen G., Rudolf R., Sette F.* // Phys. Rev. Lett. **67**, 501 (1991).
48. *Fujimori A. et al.* // Phys. Rev. B **42**, 7580 (1990).
49. *Van Elp J., Potze P. H., Eskes H., Berger R., Sawatzky G. A.* // Phys. Rev. B **44**, 1530 (1991).
50. *Van Elp J., Eskes H., Kuiper P., Sawatzky G. A.* // Phys. Rev. B **44**, 5927 (1991).
51. *Fujimori A., Minami F., Sugano S.* // Phys. Rev. B **29**, 5225 (1984); *Fujimori A., Minami F.* // Phys. Rev. B **30**, 957 (1984).
52. *Займан Дж.* Вычисление блоховских функций: Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
53. *Dimmock J. O.* // Solid state physics. Vol. 26. / Ed. H. Ehrenreich et al. N. Y.: Academic Press, 1970. P. 103.

54. *Loucks T. L.* APW-method. California: Benjamin, Menlo Park, 1967.
55. *Хейне В., Коэн М., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала: Пер. с англ. М.: Мир, 1976.
56. *Mackintosh A. R., Andersen O. K.* // *Electrons at the Fermi surface /* Ed. M. Springford. Cambridge University Press, 1980. P. 149.
57. *Немошкаленко В. В., Антонов В. Н.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. Киев: Наукова думка, 1985.
58. *Slater J. C., Koster G. F.* // *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
59. *Hohenberg P., Kohn W.* // *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
60. *Moriarty J. A.* // *Phys. Rev. B* **1**, 1363 (1970); **5**, 2066 (1972).
61. *Girardeau M. D.* // *J. Math. Phys.* **12**, 165 (1971).
62. *Гурский З. А., Гурский Б. А.* // *ФММ* **50**, 928 (1980).
63. *Bachelet G. B., Hamann D. R., Schluter M.* // *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
64. *Ho K.-M., Louie S. G., Chelikowsky J. R., Cohen M. L.* // *Phys. Rev. B* **15**, 1755 (1977).
65. *Greenberg B. A., Katsnelson M. I., Koreshkov V. G. et al.* // *phys. stat. sol. (b)* **158**, 441 (1990); *Ivanov A. S., Katsnelson M. I., Mikhin A. G. et al.* // *Phil. Mag.* **69**, 1183 (1994).
66. *Loucks T. L.* // *Phys. Rev.* **139**, A1181 (1965).
67. *Andersen O. K.* // *Phys. Rev. B* **12**, 864 (1975).
68. *Wimmer E., Krakauer H., Weinert M., Freeman A. J.* // *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
69. *Слэтер Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел: Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
70. *Kohn W., Sham L. J.* // *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965); *Sham L. J., Kohn W.* // *Phys. Rev.* **145**, 561 (1966).
71. *Gunnarsson O., Lundqvist B. I.* // *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
72. *Jones R. O., Gunnarsson O.* // *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
73. *Hedin L., Lundqvist B. I.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 2064 (1971).
74. *Von Barth U., Hedin L.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
75. *Ziegler T., Rauk A., Baerends E. J.* // *Theor. Chim. Acta* **43**, 261 (1977).
76. *Von Barth U.* // *Phys. Rev. A* **20**, 1963 (1979).
77. *Svane A., Gunnarsson O.* // *Phys. Rev. B* **37**, 9919 (1988); *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1148 (1990); *Europhys. Lett.* **7**, 171 (1988).
78. *Papaconstantopoulos D. A.* Handbook of bandstructure of elemental solids. N. Y.: Plenum Press, 1986.
79. *Jelitto R. J.* // *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 609 (1969).
80. *Swendsen R. H., Callen H.* // *Phys. Rev. B* **6**, 2860 (1972).
81. *Вонсовский С. В., Кацнельсон М. И., Трефилов А. В.* // *ФММ* **76**, 3, 3 (1993).
82. *Koelling D., Mueller F. M., Arko A. J., Ketterson J. B.* // *Phys. Rev. B* **10**, 4889 (1974).
83. *Friedel J.* // *Canad. J. Phys.* **34**, 1190 (1956).
84. *Harrison W. A.* // *Phys. Rev. B* **28**, 550 (1983).

85. *Mott N. F., Stevens K. W. H.* // *Phil. Mag.* **2**, 1364 (1957).
86. *Lomer W. M., Marshall W. M.* // *Phil. Mag.* **3**, 185 (1958).
87. *Wollan E. O.* // *Phys. Rev.* **117**, 387 (1960).
88. *Goodenough J. B.* // *Phys. Rev.* **120**, 67 (1960).
89. *Matheiss L. F.* // *Phys. Rev.* **134**, A970 (1964).
90. *Himpsel F. J., Eastman D.* // *Phys. Rev. B* **18**, 5236 (1978).
91. *Andersen O. K.* // *Phys. Rev. B* **2**, 883 (1970).
92. *Christensen N. E.* // *Phys. Rev. B* **14**, 3446 (1976).
93. *Mueller F. M., Freeman A. J., Dimmock J. O., Furduya A. M.* // *Phys. Rev. B* **1**, 4617 (1970).
94. *Louie S. G.* // *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1525 (1978).
95. *Мазин Н. И., Максимов Е. Г., Рашкеев С. И., Успенский Ю. А.* // *Труды ФИАН* **190**. М.: Наука, 1988. С. 3.
96. *Sevier K. D.* *Low energy electron spectrometry.* N. Y.: Wiley, 1972.
97. *Davis R. F., Williams R. S., Kevan S. D., Wehner P. S., Shirley D. A.* // *Phys. Rev. B* **31**, 1997 (1985).
98. *Wehner P. S., Williams R. S., Kevan S. D., Denley D., Shirley D. A.* // *Phys. Rev. B* **19**, 6164 (1979).
99. *Mills K. A., Davis R. F., Kevan S. D., Thornton G., Shirley D. A.* // *Phys. Rev. B* **22**, 581 (1980).
100. *Svane A.* // *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1900 (1992).
101. *Van der Veen J. F., Himpsel F. J., Eastman D. E.* // *Phys. Rev. B* **22**, 4226 (1980).
102. *Speier W. et al.* // *Phys. Rev. B* **30**, 6921 (1984).
103. *Hoechst H. et al.* // *Z. Phys. B* **42**, 99 (1981).
104. *Eastman D. E., Himpsel F. J., Knapp J. A.* // *Phys. Rev. Lett.* **44**, 95 (1980).
105. *Kisker E., Schroeder K., Gudat W., Campagna M.* // *Phys. Rev. B* **31**, 329 (1985).
106. *Clauberg R., Haines E. M., Feder P.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57**, 622 (1986).
107. *Kisker E.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **45**, 23 (1984).
108. *Eastman D. E., Himpsel F. J., Knapp J. A.* // *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1514 (1978); *Himpsel F. J., Knapp J. A., Eastman D. E.* // *Phys. Rev. B* **19**, 2919 (1979).
109. *Kakizaki K., Fujii J., Shimada K. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2781 (1994).
110. *Pessa M., Heinmann P., Neddermeyer H.* // *Phys. Rev. B* **14**, 3488 (1976).
111. *Bush G., Campagna M., Siegmann H. C.* // *Phys. Rev. B* **4**, 746 (1971).
112. *Genoval P., Manuel A. A., Walker E., Peter M.* // *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 4201 (1991).
113. *Schneider C. M., Schuster P., Hammond M. S., Kirschner J.* // *Europhys. Lett.* **16**, 689 (1991).
114. *Гулецкий П., Князев Ю. А., Кириллова М. М., Сандрацкий Л. М.* // *ФММ* **67**, 279 (1989).
115. *Jo T., Sawatzky G. A.* // *Phys. Rev. B* **43**, 8771 (1991).
116. *Martensson H., Wilsson P. O.* // *Phys. Rev. B* **30**, 3047 (1984).
117. *Liebsh A.* // *Phys. Rev. B* **23**, 5203 (1981).
118. *Penn D. R.* // *Phys. Rev. Lett.* **42**, 921 (1979).

119. *Victora R. H., Falicov L. M.* // Phys. Rev. Lett. **55**, 1140 (1985).
120. *Jensen E., Wieliczka D. M.* // Phys. Rev. B **30**, 7340 (1984).
121. *Gunnarson O., Schoenhammer K.* // Phys. Rev. B **28**, 4315 (1983).
122. *Ирхин Ю. П.* // Электронная структура и физические свойства редких земель и актинидов. Свердловск: УНЦ, 1981. С. 50.
123. *Waber J. T., Switendick A. C.* // Proc. V-th rare earth research conf. Iowa State University, 1965. **B2**, P. 75.
124. *Murhopadhyay G., Majumdar C. K.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **2**, 924 (1969).
125. *Pickett W. E., Freeman A. J., Koelling D. D.* // Phys. Rev. B **23**, 1266 (1981).
126. *Johansen G., Mackintosh A. R.* // Solid State Commun. **8**, 121 (1970).
127. *Harmon B. N.* // J. de Phys. **40**, 65 (1979).
128. *Islam M. M., Newman D. J.* // J. Phys. F: Met. Phys. **5**, 939 (1975).
129. *Матвеева Т. А., Езоров П. Ф.* // ФММ **51**, 717, 950 (1981).
130. *Farberovich O. V., Nizhnikova G. P., Vlasov S. V., Domashevskaya E. P.* // phys. stat. sol. (b) **121**, 241 (1984).
131. *Jansen H. J. F., Freeman A. J., Monnier R.* // Phys. Rev. B **31**, 4092 (1985).
132. *Bylander D. M., Kleinman L.* // Phys. Rev. B **49**, 1608 (1994); B **50**, 1363 (1994).
133. *Herbst J. F., Lowy D. N., Watson R. E.* // Phys. Rev. B **6**, 1913 (1972).
134. *Herbst J. F., Watson R. E., Wilson J. W.* // Phys. Rev. B **13**, 1439 (1976); B **17**, 3089 (1978).
135. *Заболоцкий Е. И., Ирхин Ю. П., Финкельштейн Л. Д.* // ФТТ **16**, 1142 (1974).
136. *Heden P. O., Logfren H., Hagstrom S. B. M.* // Phys. Rev. Lett. **26**, 432 (1971).
137. *Bounele C., Karnatek R. C., Jorgensen C.* // Chem. Phys. Lett. **14**, 145 (1972).
138. *Freeman A. J., Koelling D. D.* // The actinides: Electron structure and related properties / Ed. A. J. Freeman, J. B. Darby. N. Y.: Academic Press, 1974. P. 51.
139. *Карпенко Б. В.* // Электронная структура и физические свойства редких земель и актинидов. Свердловск: УНЦ, 1981. С. 86.
140. *Keeton S. C., Loucks T. L.* // Phys. Rev. **146**, 429 (1966).
141. *Koelling D. D., Freeman A. J.* // Solid State Commun. **9**, 1369 (1971); Phys. Rev. B **12**, 5622 (1975).
142. *Weinberger P., Boring A. M., Smith J. L.* // Phys. Rev. B **31**, 1964 (1985).
143. *Eriksson O., Wills J. M.* // Phys. Rev. B **45**, 3198 (1992).
144. *Куммель Ч.* Квантовая теория твердых тел: Пер. с англ. М.: Наука, 1967.
145. *Lonzarich C. G.* // Electrons at the Fermi surface / Ed. M. Springfield. Cambridge University Press, 1980. P. 225.
146. *Cracknell A. P.* Band structures and Fermi surfaces of metallic elements. Landolt-Boernstein New Series, B. 13c, Springer, 1984.
147. *Ham F. S.* // Phys. Rev. **128**, 2524 (1962).
148. *Jennison D. R.* // Phys. Rev. B **16**, 5147 (1977).
149. *So C. B., Takegahara K., Wang S.* // J. Phys. F: Met. Phys. **7**, 105 (1977).
150. *Lee M. J. G.* // Phys. Rev. **178**, 953 (1969).
151. *Altmann S. L., Cracknell A. P.* // Proc. Phys. Soc. **84**, 761 (1964).
152. *Blaha P., Callaway J.* // Phys. Rev. B **32**, 7664 (1985).

153. *Condon J. H., Marcus J. A.* // Phys. Rev. **134**, A446 (1964).
154. *Fleming C. S., Loucks T. L.* // Phys. Rev. **173**, 685 (1968).
155. *Loucks T. L.* // Phys. Rev. **144**, 504 (1966).
156. *Loucks T. L.* // Phys. Rev. A **139**, 1181 (1965).
157. *Young R. C., Yordan P. C., Jones D. W., Hems V. J.* // J. Phys. F: Met. Phys. **4**, L84 (1984).
158. *Fleming G. S., Liu S. H., Loucks T. E.* // Phys. Rev. Lett. **21**, 1524 (1968).
159. *Jepsen O.* // Phys. Rev. B **12**, 2988 (1975).
160. *Welch K. M., Hygh E. H.* // Phys. Rev. B **9**, 1993 (1974).
161. *Altmann S. L., Bradley C. J.* // Proc. Phys. Soc. **92**, 764 (1967).
162. *Hughes A. J., Callaway J.* // Phys. Rev. **136**, A1390 (1964).
163. *Loucks T. L.* // Phys. Rev. **159**, 544 (1967).
164. *Thorsen A. C., Joseph A. S.* // Phys. Rev. **131**, 2078 (1963).
165. *Everett P. M.* // Phys. Rev. B **20**, 1419 (1979).
166. *Boyer L. L., Papaconstantopoulos D. A., Klein B. M.* // Phys. Rev. B **15**, 3685 (1977).
167. *Laurent D. G., Wang C. S., Gallaway J.* // Phys. Rev. B **17**, 455 (1978).
168. *Parker R. D., Halloran M. H.* // Phys. Rev. B **9**, 4130 (1974).
169. *Phillips R. A.* // Phys. Lett. **A36**, 361 (1971).
170. *Thorsen A. C., Berlincourt T. G.* // Phys. Rev. Lett. **7**, 244 (1961).
171. *Scott G. B., Springford M., Stockton J. R.* // Phys. Lett. A **27**, 655 (1968).
172. *Mattheiss L. F.* // Phys. Rev. B **1**, 373 (1970).
173. *Scott G. B., Springford M.* // Proc. Roy. Soc. A **320**, 115 (1970).
174. *Cardona M., Ley L.* Photoemission in solids. Berlin: Springer, 1978.
175. *Halloran M. H. et al.* // Phys. Rev. B **1**, 366 (1970).
176. *Loucks T. L.* // Phys. Rev. **139**, A1181 (1965).
177. *Mattheiss L. F.* // Phys. Rev. **139**, A1893 (1965).
178. *Laurent D. G., Callaway J., Fry J. L., Brener N. E.* // Phys. Rev. B **23**, 4877 (1981).
179. *Mattheiss L. F., Hamann D. R.* // Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
180. *Asano S., Yamashita J.* // J. Phys. Soc. Japan **23**, 714 (1967).
181. *Kulikov N. I., Kulatov E. I.* // J. Phys. F: Met. Phys. **12**, 2292 (1982).
182. *Okumara K., Tepleton I. M.* // Proc. Roy. Soc. A **287**, 89 (1965).
183. *Lee M. J. G.* // Phys. Rev. **178**, 953 (1969).
184. *Ketterson J. B., Koelling D. D., Shaw J. C., Windmiller L. R.* // Phys. Rev. B **11**, 1447 (1975).
185. *Sparlin D. M., Marcus J. A.* // Phys. Rev. **144**, 484 (1966).
186. *Hoekstra J. A., Stanford J. L.* // Phys. Rev. B **8**, 1416 (1973).
187. *Girvan R. F., Gold A. V., Phillips R. A.* // J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1485 (1968).
188. *Fleming G. S., Liu S. H., Loucks T. E.* // Phys. Rev. Lett. **21**, 1524 (1968).
189. *Fletcher G. C.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **2**, 1440 (1969).
190. *Mattheiss L. F.* // Phys. Rev. **151**, 450 (1966).

191. *Thorsen A. C., Joseph A. S., Valby L. I.* // Phys. Rev. **150**, 523 (1966).
192. *Wood J. H.* // Phys. Rev. **126**, 517 (1962).
193. *Tawil R. A., Callaway J.* // Phys. Rev. B **7**, 4242 (1973).
194. *Callaway J., Wang C. S.* // Phys. Rev. B **16**, 2095 (1977).
195. *Gold A. V., Hodges L., Panousis P. T., Stone D. R.* // Int. J. Magn. **2**, 357 (1971).
196. *Baraff D. R.* // Phys. Rev. B **8**, 3439 (1973).
197. *Wakoh S., Yamashita J.* // J. Phys. Soc. Japan **38**, 1151 (1970).
198. *Singal C. M., Das T. P.* // Phys. Rev. B **16**, 5068 (1977).
199. *Anderson J. R., Shirber J. F.* // J. Appl. Phys. **52**, 1630 (1980).
200. *Kulikov N. I., Kulatov E. I.* // J. Phys. F: Met. Phys. **12**, 2267 (1982).
201. *Batallan F., Rosenman S., Summers C.* // Phys. Rev. B **11**, 545 (1975).
202. *Rosenman I., Batallan F.* // Phys. Rev. B **5**, 1340 (1972).
203. *Anderson J. R., Hudak J. J., Stone D. R.* // AIR Conf. Proc. **5**, 477 (1972).
204. *Callaway J., Wang C. S.* // Phys. Rev. B **7**, 1096 (1973); *Wang C. S., Callaway J.* // Phys. Rev. B **9**, 4897 (1974).
205. *Prasad R., Joshi S. K., Auluck S.* // Phys. Rev. B **16**, 1765 (1977); *Ahuja S., Auluck S., Johansson B.* // Physica Scripta **50**, 573 (1994).
206. *Anderson J. R., Papaconstantopoulos D. A., Boyer L. L. Schriber J. E.* // Phys. Rev. B **20** 3172 (1979).
207. *Zornberg E. I.* // Phys. Rev. B **1**, 244 (1970).
208. *Tsui D. S.* // Phys. Rev. **164**, 669 (1967).
209. *Kamm G. N., Anderson J. R.* // Phys. Rev. B **2**, 2944 (1970).
210. *Cooke J. F., Davies H. L., Wood R. F.* // Phys. Rev. Lett. **25**, 28 (1970).
211. *Coleridge P. T., Templeton I. M.* // J. Phys. F: Met. Phys. **2**, 643 (1972).
212. *Coleridge P. T.* // Phys. Lett. **22**, 367 (1966); *J. Low Temp. Phys.* **1**, 577 (1969).
213. *Алексеев Е. С., Вентцель В. А., Воронов О. А., Лухтер А. И., Магницкая М. В.* // ЖЭТФ **76**, 215 (1979).
214. *Kamm G. N.* // Phys. Rev. B **2**, 2944 (1970).
215. *Andersen O. K., Mackintosh A. R.* // Solid State Commun. **6**, 285 (1968).
216. *Coleridge P. T.* // Phys. Lett. **15**, 223 (1965).
217. *Coleridge P. T.* // Proc. Roy. Soc. A **295**, 458 (1966).
218. *Grodski J. J., Dixon A. E.* // Solid State Commun. **7**, 735 (1969).
219. *Hornfeldt S.* // Solid State Commun. **8**, 673 (1970).
220. *Волжеништейн Н. В., Новоселов В. А., Старцев В. Е., Циовкин Ю. Н.* // ЖЭТФ **60**, 1733 (1971).
221. *Arbman G. O., Hornfeldt S.* // J. Phys. F: Met. Phys. **2**, 1033 (1972).
222. *Arbman G. O., Hornfeldt S.* // J. Phys. F: Met. Phys. **2**, 1033 (1972); *Cooper M., Williams B.* // Phil. Mag. **26**, 1441 (1972).
223. *Vuillemin J. J.* // Phys. Rev. **144**, 396 (1966).
224. *Vuillemin J. J., Priestley M. G.* // Phys. Rev. Lett. **15**, 307 (1965).
225. *Dye D. H., Campbell S. A., Grabtree G. W., Ketterson J. B., Sandesara N. B., Vuillemin J. J.* // Phys. Rev. B **23**, 462 (1981).

226. *Ketterson J. B., Windmiller L. R.* // Phys. Rev. B **1**, 4747 (1970); **2**, 4813 (1970).
227. *Dye D. H., Ketterson J. B., Crabtree G. W.* // J. Low Temp. Phys. **30**, 813 (1978).
228. *Christensen N. F. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 23 (1988).
229. *Tanuma S., Datars W. R., Doi H., Dunsworth A.* // Solid State Commun. **8**, 1107 (1970).
230. *Young R. C., Jordan R. G., Jones D. W.* // Phys. Rev. Lett. **31**, 1473 (1973).
231. *Keeton S. C., Loucks T. L.* // Phys. Rev. **168**, 672 (1968).
232. *Keeton S. C., Loucks T. L.* // Phys. Rev. **146**, 428 (1966).
233. *Thorsen A. C., Joseph A. S., Valby L. E.* // Phys. Rev. **162**, 574 (1967).
234. *Gupta R. P., Loucks T. L.* // Phys. Rev. Lett. **22**, 458 (1969).
235. *Gschneidner K. A., Jr.* // Solid state physics. Vol. 16. / Ed. H. Ehrenreich et al. Academic Press, 1964. P. 275.
236. *Johansson B., Brooks M. S. S.* // Handbook phys. chem. rare earths. Vol. 17. / Ed. K. A. Gschneidner, Jr. et al. P. 149.
237. Свойства элементов / Под ред. М. Е. Дритца. М.: Металлургия, 1985.
238. Свойства элементов / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976.
239. *Зиновьев В. Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
240. *Oles A. M.* // Phys. Rev. B **23**, 271 (1981).
241. *Friedel J., Sayers C. M.* // J. de Phys. **38**, 697 (1977).
242. *Gelatt C. D., Ehrenreich H., Watson R. E.* // Phys. Rev. B **15**, 1613 (1977).
243. *Moruzzi V. L., Janak J. F., Schwarz K.* // Phys. Rev. B **37**, 790 (1988).
244. *Skriver H. L., Rosengaard M. M.* // Phys. Rev. B **45**, 9410 (1992).
245. *Skriver H. L.* // Phys. Rev. B **31**, 1909 (1985).
246. *Финкель В. А.* Структура редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 1978.
247. *Hurd C. M., Alderson J. E. A.* // Solid State Commun. **12**, 375 (1974).
248. *Hume-Rothery W.* The metallic state. N. Y.: University Press, 1931.
249. *Jones H.* // Proc. Phys. Soc. **49**, 423 (1937).
250. *Engel N.* // Trans. Amer. Soc. Metals **57**, 610 (1964).
251. *Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф.* Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976.
252. *Hume-Rothery W.* // Progr. Mater. Sci. **13**, 229 (1968).
253. *Pettifor D. G.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 367 (1970).
254. *Davenport J. W., Watson R. E., Weinert M.* // Phys. Rev. B **32**, 4883 (1985).
255. *Sigalas M., Papaconstantopoulos D., Bacalis N. C.* // Phys. Rev. B **45**, 5777 (1992).
256. *Wills J. M., Eriksson O.* // Phys. Rev. B **45**, 13879 (1992).
257. *Gladstone G., Jensen M. A., Schrieffer J. R.* // Superconductivity / Ed. R. D. Parks. New York, 1969.
258. *Moriarty J. A.* // Phys. Rev. B **49**, 12431 (1994).
259. *Steiner M. M., Albers R. C., Sham L. J.* // Phys. Rev. B **45**, 13272 (1992).
260. *Grimwall G.* // J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1221 (1968).

261. *Osuzu J.* Thesis. Nagoya University, 1968.
262. *Shimizu M.* // Rep. Progr. Phys. **44**, 329 (1981).
263. *Fulde P., Loewenhaupt M.* // Adv. Phys. **34**, 589 (1985).
264. *Носкова Л. М., Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П.* // ФНТ **11**, 469 (1985).
265. *Вонсовский С. В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971.
266. *Dixon M., Hoare F. E., Holden T. M., Moody D. E.* // Proc. Roy. Soc. A **285**, 561 (1965).
267. *Rawell R. E., Stansbury E. E.* // J. Phys. Chem. Sol. **26**, 757 (1965).
268. *Розенфельд Е. В., Сивенцев А. А., Ирхин Ю. П., Носкова Л. М.* // ФТТ **33**, 202 (1991).
269. *Немнонов С. А.* // ФММ **19**, 550 (1965).
270. *Галошина Е. В.* // УФН **113**, 105 (1974).
271. *Kubo R., Obata Y.* // J. Phys. Soc. Japan **11**, 547 (1956).
272. *Yasui M.* // Physica B **149**, 139 (1988).
273. *Тикадзуми С.* Физика магнетизма: Пер. с англ. М.: Мир, 1983.
274. *Huguenin R., Baldock D.* // Phys. Rev. Lett. **16**, 795 (1966); *Huguenin R., Pells G. P., Baldock D. N.* // J. Phys. F: Met. Phys. **1**, 281 (1971).
275. *Peierls R.* // Z. Phys. **80**, 763 (1933).
276. *Ducastelle F., Cyrot-Lackmann F.* // J. de Phys. Colloque C1 **32**, 534 (1971).
277. *Matsumoto M., Staunton J., Strange P.* // J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 1453 (1991).
278. *Das S. G.* // Phys. Rev. B **13**, 3978 (1976).
279. *MacDonald A. H., Liu K. L., Vosko S. H.* // Phys. Rev. B **16**, 777 (1977).
280. *Rhodes P., Wolfarth E. P.* // Proc. Roy. Soc. A **273**, 247 (1963).
281. *Ido H.* // J. Magn. Magn. Mater. **54–57**, 937 (1986); *Ido H., Yasuda S.* // J. de Phys. Colloque C8, **49**, 141 (1988).
282. *Otto M. J., van Woerden R. A. M., van der Valk P. J. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. **1**, 2341 (1989).
283. *Webster P. J.* // J. Phys. Chem. Sol. **32**, 1221 (1971).
284. *Vijayaraghavan R.* // J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 561 (1985); *Kasaya M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 347 (1988).
285. *Stoner E. S.* // Proc. Roy. Soc. A **165**, 372 (1938); A **169**, 339 (1939).
286. *Wohlfarth E. P.* // Phil. Mag. **42**, 374 (1951).
287. *Ceperley D. M., Adler B. J.* // Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
288. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I., Trefilov A. V.* // J. Magn. Magn. Mater. **117**, 210 (1992); J. Phys.: Condens. Matter. **5**, 8763 (1993).
289. *Daalderop G. H. O., Boon M. H., Mueller F. M.* // Phys. Rev. B **41**, 9803 (1990).
290. *Jarlborg T., Freeman A. J.* // Phys. Rev. B **22**, 2332 (1980); *Jarlborg T., Freeman A. J., Koelling D. D.* // J. Magn. Magn. Mater. **23**, 291 (1981).
291. *Ирхин Ю. П., Розенфельд Е. В., Сивенцев А. А.* // ФТТ **33**, 1646 (1991).
292. *Gunnarson O.* // J. Phys. F: Met. Phys. **6**, 587 (1976).
293. *Oles A. M., Stollhoff G.* // J. Magn. Magn. Mater. **54–57**, 1045 (1986).
294. *Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П.* // ФММ **57**, 837 (1984); *Irkhin Yu. P., Rosenfeld E. V.* // Solid State Commun. **44**, 1371 (1982).

295. *Herring C.* // Magnetism. Vol. 4. N. Y.: Academic Press, 1966.
296. *Moriya T., Kawabata A.* // J. Phys. Soc. Japan **34**, 639 (1973); **35**, 669 (1973).
297. *Дзялошинский И. Е., Кондратенко П. С.* // ЖЭТФ **43**, 1036 (1976).
298. *Hertz J. A., Klenin M. A.* // Phys. Rev. B **10**, 1084 (1974); Physica **91B**, 49 (1977).
299. *Murata K. K., Doniach S.* // Phys. Rev. Lett. **29**, 285 (1982).
300. *Hubbard J.* // Phys. Rev. B **19**, 2626 (1979); B **20**, 4584 (1979).
301. *Hasegawa H.* // J. Phys. Soc. Japan **49**, 178; 963 (1980).
302. *Turov E. A., Grebennikov V. I.* // Physica B **149**, 150 (1988).
303. *Сивенцев А. А., Ирхин Ю. П.* // ФТТ **35**, 1965 (1993).
304. *Mohn P., Wohlfarth E. P.* // J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 2421 (1987); *Wohlfarth E. P., Mohn P.* // Physica B **149**, 145 (1988).
305. *Lonzarich G. G., Taillefer L.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 4339 (1985).
306. *De Groot R. A., Mueller F. M., Mueller P. G., van Engen P. G., Bushow K. H. J.* // Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
307. *De Groot R. A., Mueller F. M., van Engen P. G., Bushow K. H. J.* // J. Appl. Phys. **55** (6), 2151 (1984).
308. *De Groot R. A., Buschow K. H. J.* // J. Magn. Magn. Mater. **54–57**, 1377 (1986).
309. *Kuebler J.* // Physica B+C **127**, 257 (1984).
310. *De Groot R. A., von der Kraan A. M., Buschow K. H. J.* // J. Magn. Magn. Mater. **61**, 330 (1986).
311. *Kuebler J., Williams J. R., Sommers C. B.* // Phys. Rev. B **28**, 1745 (1983).
312. *Fujii S., Sugimura S., Ishida S., Asano S.* // J. Phys.: Condens. Matter. **2**, 8583 (1990).
313. *Schwarz K.* // J. Phys. F: Met. Phys. **16**, L211 (1986).
314. *Kulatov E., Mazin I.* // J. Phys.: Condens. Matter. **2**, 343.
315. *Albers R. C., Boring A. M., Daalderop G. H.O., Mueller F. M.* // Phys. Rev. B **36**, 3661 (1987).
316. *Halilov S. V., Kulatov E. T.* // J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 6363 (1991); ЖЭТФ **98**, 1778 (1989).
317. *Yanase A., Siratori K.* // J. Phys. Soc. Japan **53**, 312 (1984) (1988).
318. *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* // УФН **164**, 705 (1994).
319. *Schwarz K., Mohn O., Blaha P., Kuebler J.* // J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 2659 (1984).
320. *Jaswal S. S.* // Phys. Rev. B **41**, 9697 (1990); *Jaswal S. S., Yelon W. B., Hadjipanayis G. C. et al.* // Phys. Rev. Lett. **67**, 644 (1991).
321. *Min B. I., Kang J.-S., Hong J.H. et al.* // Phys. Rev. B **48**, 6317 (1993).
322. *Malik S. K., Arlinghaus P. J., Wallace W. E.* // Phys. Rev. B **25**, 6488 (1982).
323. *Inoue J., Shimizu M.* // J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 1511 (1985).
324. *Matar S., Mohn P., Demazeau G., Siberchicot B.* // J. de Phys. **49**, 1761.
325. *Fujii S., Ishida S., Asano S.* // J. Phys.: Condens. Matter. **4**, 1575 (1992).
326. *Sakuma A.* // J. Phys. Soc. Japan **60**, 2007 (1991).
327. *Noda Y., Ishikawa Y.* // J. Phys. Soc. Japan **40**, 690, 699 (1976).
328. *Tajima K., Ishikawa Y., Webster P. J. et al.* // J. Phys. Soc. Japan **43**, 483 (1977).

329. *Auslender M. I., Irkhin V. Yu.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 3533 (1985).
330. *Kisker E., Baum G., Mahan A., Raith W., Reihl B.* // Phys. Rev. B **18**, 2256 (1978).
331. *Otto M. J., van Woerden R. A. M., van der Valk P. J. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. **1**, 2351 (1989).
332. *Hertz J. A., Edwards D. M.* // J. Phys. F: Met. Phys. **3**, 2174 (1973); *Edwards D. M., Hertz J. A.* // J. Phys. F: Met. Phys. **3**, 2191 (1973).
333. *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* // ФТТ **25**, 3383 (1983).
334. *Bona G. L., Meier F., Taborelli M., Bucher E., Schmidt P. H.* // Solid State Commun. **56**, 391 (1985).
335. *Moriya T.* // J. Phys. Soc. Japan **19**, 681 (1964).
336. *Туров Е. А., Петров М. П.* Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969.
337. *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* // ФММ **66**, 41 (1988).
338. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // J. Phys.: Condens. Matter. **2**, 7151 (1990).
339. *Enokiya H.* // J. Phys. Soc. Japan **31**, 1037 (1971).
340. *Matsuura M. M.* // J. Phys. Soc. Japan **21**, 886 (1966).
341. *Terakura K., Oguchi T., Williams A. R., Kuebler J.* // Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
342. *Szotek Z., Temmerman W. M., Winter H.* // Phys. Rev. B **47**, 4029 (1993).
343. *Anisimov V. I., Zaanen A., Andersen O. K.* // Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
344. *Chase L. L.* // Phys. Rev. B **10**, 2226 (1974).
345. *Lauer S., Trautwein A. X., Harris F. E.* // Phys. Rev. B **29**, 6774 (1984).
346. *Zhao G. L., Callaway J., Hayashibara M.* // Phys. Rev. B **48**, 15781 (1994).
347. *Jarrett H. S., Cloud W. H., Bouchard H. J., Butler S. R., Frederick C. G., Gillson J. L.* // Phys. Rev. Lett. **21**, 617 (1968).
348. *Kanamori J.* // Progr. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
349. *Nagaoka Y.* // Phys. Rev. **147**, 392 (1966).
350. *Хомский Д. Н.* // ФММ **29**, 31 (1970).
351. *Vissher P. B.* // Phys. Rev. B **10**, 932, 943 (1974).
352. *Нагаев Э. Л.* Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979.
353. *Auslender M. I., Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 5521 (1988).
354. *Hubbard J., Jain K. P.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **1**, 1650 (1968).
355. *Sakurai A.* // Progr. Theor. Phys. **39**, 312 (1968).
356. *Field J. J.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 664 (1972).
357. *Тябликов С. В.* Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975.
358. *Chrobok G., Hofmann M., Regenfus G., Sizmann P.* // Phys. Rev. B **15**, 429 (1975).
359. *Vaterlaus A., Millani F., Meier F.* // Phys. Rev. Lett. **65**, 3041 (1990).
360. *Никитин С. А., Андреенок А. С., Звездин А. К., Попов А. Ф.* // ЖЭТФ **76**, 2159 (1979).
361. *Yosida K., Watabe A.* // Progr. Theor. Phys. **28**, 361 (1962).
362. *Evenson W. E., Lin S. V.* // Phys. Rev. **178**, 783 (1969).
363. *Elliott R. J., Wedgwood F. A.* // Proc. Roy. Soc. **81**, 846 (1963); **84**, 63 (1964).

364. *De Gennes P. G.* // J. Phys. Rad. **23**, 630 (1932).
365. *Miwa H.* // Proc. Phys. Soc. **85**, 1197 (1965).
366. *Fedro A. J., Arai T.* // Phys. Rev. B **6**, 911 (1972).
367. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Z. Phys. B **75**, 67 (1989).
368. *Дзялошинский И. Е.* // ЖЭТФ **46**, 1420 (1964); **47**, 336, 992 (1964).
369. *Bohr J., Gibbs D.* // Physica A **140**, 349 (1986).
370. *Годовиков С. К.* Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М., МГУ, 1994.
371. *Гуртовой К. Г., Левитин Р. З.* // УФН **153**, 193 (1987).
372. *Huray P. G., Nave S. E., Haire R. G.* // J. Less-Common Met. **93**, 393 (1983).
373. *Nave S. E. et al.* // Physica B **130**, 225 (1985).
374. *Solovyev I. V., Liechtenstein A. I., Gubanov V. A., Antropov V. A., Andersen O. K.* // Phys. Rev. B **43**, 14414 (1991).
375. *Соловьев И. В.* Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1991.
376. *Туров Е. А., Мицек А. И.* // ЖЭТФ **37**, 1127 (1959).
377. *Kittel Ch., van Vleck J. H.* // Phys. Rev. **118**, 1231 (1960).
378. *Callen H. B., Callen E. R.* // J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1271 (1966).
379. *Brooks H.* // Phys. Rev. **58**, 909 (1940).
380. *Кондорский Е. И., Штраубе Е.* // Письма ЖЭТФ **17**, 41 (1973).
381. *Кондорский Е. И.* Зонная теория магнетизма. М.: МГУ, 1976, 1977.
382. *Gersdorf R.* // Phys. Rev. Lett. **40**, 344 (1978).
383. *Daalderop G. H. O., Kelly P. J., Schuurmans M. F. H.* // Phys. Rev. B **41**, 11919 (1990).
384. *Eriksson O., Fernando G. W., Albers R. C., Boring A. M.* // Solid State Commun. **78**, 801 (1991); *Eriksson O., Boring A. M., Albers R. C., Fernando G. W., Cooper B. R.* // Phys. Rev. B **45**, 2868 (1992).
385. *Jansen H. J. F.* // J. Appl. Phys. **67**, 4555 (1990).
386. *Johnston D. C., Cho J.H.* // Phys. Rev. B **42**, 8710 (1990) (1990).
387. *Ирхин Ю. П., Розенфельд Е. В., Финкельштейн Л. Д.* // ФТТ **35**, 2769 (1993).
388. *Di Castro G., Feiner L. F., Grilly M.* // Phys. Rev. Lett. **66**, 3209 (1991).
389. *Ирхин Ю. П., Дружинин В. В., Казаков А. А.* // ЖЭТФ **54**, 1183 (1968).
390. *Godovikov S. K., Kozin M. G., Turovtsev V. V., Spinel V. S.* // phys. stat. sol. (b) **78**, 103 (1976).
391. *Ирхин Ю. П., Розенфельд Е. В.* // ФТТ **16**, 485 (1974).
392. *Ермоленко А. С. и др.* // ЖЭТФ **69**, 1743 (1975).
393. *Ирхин Ю. П., Заболоцкий Е. И., Розенфельд Е. В.* // ФММ **49**, 1216 (1980).
394. *Ирхин Ю. П.* Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Свердловск, 1967.
395. *Новогрудский В. Н., Факидов И. Г.* // ЖЭТФ **47**, 40 (1964).
396. *Туров Е. А., Шавров В. Г., Ирхин Ю. П.* // ЖЭТФ **47**, 296 (1964).
397. *Левина С. С., Новогрудский В. Н., Факидов И. Г.* // ЖЭТФ **45**, 52 (1963).
398. *Туров Е. А., Колчанов А. В., Меньшенин В. В., Мирсаев И. Ф., Николаев В. В.* Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. М.: Физмаглит, 2001.

399. Власов К. Б. и др. // ФММ **42**, 513 (1976).
400. Власов К. Б. и др. // ФТТ **22**, 1656 (1980).
401. Боярский Л. А. // ФНТ **22**, 912 (1996).
402. Kubo R. // J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
403. Nakano H. // Progr. Theor. Phys. **17**, 145 (1957).
404. Mori H. // Progr. Theor. Phys. **34**, 399 (1965).
405. Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I., Trefilov A. V. // Physica C **160**, 397 (1989).
406. Volkenshtein N. V., Dyakina V. P., Startsev V. E. // phys. stat. sol. (b) **57**, 9 (1973).
407. Волкеништейн Н. В. и др. // ФММ **67**, 734 (1989).
408. Baber G. // Proc. Roy. Soc. A **158**, 383 (1937).
409. Appel J. // Phil. Mag. **90**, 1071 (1963).
410. Rice M. J. // Phys. Rev. Lett. **20**, 1439 (1968).
411. Schroeder P. A. // Physica B+C **109–110**, 1901 (1982).
412. Волкеништейн Н. В. // ЖЭТФ **60**, 1078 (1971); Старцев В. Е. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Свердловск, 1985.
413. Волкеништейн Н. В. и др. // ФНТ **10**, 841 (1989).
414. Blatt F. J., Satz H. G. // Helv. Phys. Acta **33**, 1007 (1960).
415. Каган Ю., Жернов А. П. // ЖЭТФ **50**, 1107 (1966).
416. Ueda K., Moriya T. // J. Phys. Soc. Japan **39**, 605 (1975).
417. MacDonald A. H. // Canad. J. Phys. **60**, 710 (1982).
418. Mott N. F. // Proc. Roy. Soc. A **153**, 699 (1936); A **157**, 368 (1936); Adv. Phys. **13**, 325 (1964).
419. Wilson A. H. // Proc. Roy. Soc. A **167**, 580 (1938).
420. Ирхин Ю. П. // ФММ **6** 214, 586 (1958).
421. Wilding M. D., Lee E. W. // Proc. Phys. Soc. **85**, 955 (1965).
422. Kasuya T. // Progr. Theor. Phys. **16**, 58 (1956).
423. Абельский Ш. Ш., Туров Е. А. // ФММ **10**, 801 (1960).
424. Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А. // УФН **58**, 3 (1962).
425. Туров Е. А. // Изв. АН СССР (сер. физ.) **19**, 474 (1955).
426. Kasuya T. // Progr. Theor. Phys. **22**, 227 (1959).
427. Roessler M. // phys. stat. sol. **9**, K27 (1965).
428. Лутовинов В. С., Рейзер М. Ю., Савченко М. А. // ЖЭТФ **77**, 707 (1979); Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I. // Eur. Phys. J. B **30**, 481 (2002).
429. Mackintosh A. R. // Phys. Lett. **4**, 140 (1963).
430. Colvin R. V., Arais S. // phys. stat. sol. **4**, 37 (1964).
431. Бердышев А. А., Власов И. Н. // ФММ **10**, 628 (1960).
432. Roessler M. // phys. stat. sol. **8**, K31 (1965).
433. Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I. // Phys. Rev. B **52**, 6181 (1995); **62**, 5647 (2000).
434. Рыжанова Н. В., Абельский Ш. Ш., Ирхин Ю. П. // ФММ **56**, 843 (1983).
435. Ehrenreich H., Schwartz L. // Solid state physics. Vol. 31. / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. N. Y.: Academic Press, 1976.

436. *Campbell I. A., Fert A.* // Ferromagnetic materials. Vol. 3. / Ed. P. Wohlfarth. North-Holland, 1982. P. 747; *Fert A., Campbell I. A.* // J. Phys. F: Met. Phys. **6**, 849 (1976).
437. Proc. first int. symp. on magnetic multilayers (Kyoto, 1993). J. Magn. Magn. Mater. **126** (1993).
438. *Vedernikov M. V.* // Adv. Phys. **18**, 337 (1969).
439. *Раевская Л. Т., Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П.* // ФММ **66**, 73 (1988).
440. *Krylov K. R., Ponomarev A. I., Tsidilkovsky I. M. et al.* // Phys. Lett. **A131**, 203 (1988).
441. *Yu R. C. et al.* // Phys. Rev. B **37**, 7963 (1988).
442. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I., Trefilov A. V.* // Europhys. Lett. **15**, 649 (1991); ЖЭТФ **105**, 1733 (1994).
443. *Hurd C. M.* The Hall effect in metals and alloys. N. Y.: Plenum, 1972.
444. *Ziman M. J.* // Phys. Rev. **121**, 1320 (1961).
445. *Matsuda T.* // J. Phys. Chem. Sol. **30**, 859 (1969); *Hasegawa A., Kasuya T.* // J. Phys. Soc. Japan **28**, 75 (1970).
446. *Волкеништейн Н. В. и др.* // ЖЭТФ **89**, 172 (1985).
447. *Kondorsky E. I.* // Sov. Phys. JETP **28**, 1256 (1969).
448. *Fawcett E.* // Adv. Phys. **13**, 139 (1964).
449. *Pugh E. M.* // Phys. Rev. **36**, 1503 (1930).
450. *Kikoin I. K.* // Sow. Phys. **9**, 1 (1936).
451. *Волкеништейн Н. В., Федоров Г. В.* // ЖЭТФ **38**, 64 (1960).
452. *Penney T. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **54–57**, 370 (1986).
453. *Lapierre F. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **63–64**, 338 (1987).
454. *Рудницкий В.* // ЖЭТФ **9**, 262 (1939); **10**, 744 (1940).
455. *Hulme R.* // Proc. Roy. Soc. A **135**, 237 (1932).
456. *Самойлович А. Г., Коньков В. И.* // ЖЭТФ **20**, 783 (1950).
457. *Karplus R., Luttinger J. M.* // Phys. Rev. **95**, 1154 (1954).
458. *Kohn W., Luttinger J. M.* // Phys. Rev. **108**, 590 (1957).
459. *Luttinger J. M.* // Phys. Rev. **112**, 739 (1958).
460. *Ирхин Ю. П., Шавров В. Г.* // ЖЭТФ **42**, 1233 (1962).
461. *Leribaix H. R.* // Phys. Rev. **150**, 384 (1966).
462. *Грановский А. Б., Кондорский Е. И.* // ФММ **39**, 718 (1975).
463. *Волошинский А. Н., Савицкая Л. Ф.* // ЖЭТФ **61**, 2018 (1971).
464. *Ирхин Ю. П., Абельский Ш. Ш.* // ФММ **14**, 641 (1962).
465. *Kondo J.* // Progr. Theor. Phys. **27**, 772 (1962); **28**, 846 (1962).
466. *Ирхин Ю. П., Абельский Ш. Ш.* // ФТТ **6**, 1635 (1964).
467. *Савицкая Л. Ф., Волошинский А. Н.* // ФММ **33**, 849 (1972).
468. *Кондорский Е. И.* // ЖЭТФ **48**, 506 (1965).
469. *Berger L.* // Phys. Rev. B **2**, 4559 (1970); **5**, 1862 (1972); **8**, 2351 (1973); *Nozieres P., Lewiner C.* // J. de Phys. **34**, 901 (1973).
470. *Lyo S. K., Holstein T.* // Phys. Rev. Lett. **29**, 423 (1972).

471. *Каган Ю., Максимов Л. А.* // ФТТ **7**, 530 (1965).
472. *Irkhin Yu. P., Voloshinskii A. N., Abelskii Sh. Sh.* // phys. stat. sol. **22**, 309 (1967).
473. *Huguenin R., Rivier D.* // Helv. Phys. Acta **38**, 900 (1965).
474. *Кондорский Е. И.* // ЖЭТФ **55**, 558 (1968); **55**, 2367 (1968).
475. *Абдурахманов А. А.* Кинетические эффекты в ферромагнитных металлах. Ростов: РГУ, 1978.
476. *Maranzana F. E.* // Phys. Rev. **160**, 421 (1967).
477. *Giovannini B.* // Proc. conf. sur l'effet Hall extraordinaire / Ed. G. Cohen et al. University of Geneva, 1973. P. 82.
478. *Fert A.* // J. Phys. Lett. **35**, L107 (1974).
479. *Fert A., Levy P. M.* // Phys. Rev. B **36**, 1907 (1987); *Levy P. M.* // Phys. Rev. B **38**, 6779 (1988).
480. *Коуров Н. О., Циовкин Ю. Н., Волкеништейн Н. В.* // ФТТ **24**, 1059 (1981).
481. *Smit J.* // Physica **17**, 612 (1951); **21**, 817 (1955); **24**, 39 (1958).
482. *Marsocci V.* // Phys. Rev. **137**, A1842 (1965).
483. *Dinh Ky Vu* // phys. stat. sol. **15**, 739 (1966).
484. *Kundt A.* // Wied. Ann. **49**, 257 (1893).
485. *Hulme H. R.* // Proc. Roy. Soc. A **135**, 237 (1952).
486. *Kittel C.* // Phys. Rev. **53**, A208 (1951).
487. *Argyres P. N.* // Phys. Rev. **97**, 334 (1965).
488. *Cooper B. R.* // Phys. Rev. **139**, A1504 (1965).
489. *Волошинский А. Н., Болотин Г. А.* // ФММ **17**, 481 (1964).
490. *Гуревич Л. Э., Ясевич И. Н.* // ФТТ **6**, 3341 (1964).
491. *Kondorsky E. I., Vedyayev A. V.* // J. Appl. Phys. **39**, 559 (1968).
492. *Weller D. et al.* // J. de Phys. Colloque C8, **49**, 41 (1988).
493. *Дружинин А. В., Князев Ю. В., Болотин Г. А.* // ФММ **52**, 1194 (1981).
494. *De Groot R. A., van Engen P. G., van Engelen P. P. J., Buschow K. H. J.* // J. Magn. Magn. Mater. **86**, 326 (1990).
495. *Wijngaard J. H., Haas C., de Groot R. A.* // Phys. Rev. B **40**, 9318 (1989).
496. *Fujii H., Kawanaka H., Takabatake T. et al.* // J. Phys. Soc. Japan **58**, 3481 (1989).
497. *Yethirai M., Robinson R. A., Rhyne J. J., Gotaas J. A., Bushow K. H. J.* // J. Magn. Magn. Mater. **79**, 355 (1993).
498. *Кринчик Г. С., Четкин М. В.* // ЖЭТФ **36**, 1924 (1959).
499. *Маевский В. Н., Болотин Г. А.* // ФММ **40**, 258 (1975).
500. *Дружинин А. В.* Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1986.
501. *Кринчик Г. С., Нуралиева Р. Д.* // ФММ **7**, 697 (1959).
502. *Кондорский Е. И., Васильева Р. П.* // ЖЭТФ **45**, 401 (1963).
503. *Кондорский Е. И.* // ЖЭТФ **45**, 511 (1963); **46**, 2080 (1964).
504. *Волошинский А. Н., Рыжанова Н. В.* // ФММ **40**, 7 (1975); **41**, 903 (1976).
505. *Lee P. A., Rice T. M., Serene J. W., Sham L. J., Wilkins J. W.* // Comm. Cond. Mat. Phys. **12**, 99 (1986).
506. *De Visser A., Franse J. J. M.* // J. Magn. Magn. Mater. **100**, 204 (1991).

507. *Stewart G. R.* // *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
508. *Barth S. et al.* // *Phys. Rev. B* **39**, 11695 (1989).
509. *Nakamura H., Kitaoka Y., Asayama K., Floquet J.* // *J. Phys. Soc. Japan* **57**, 2644 (1988).
510. *Jaccard D., Sierro J., Brison J. P., Floquet J.* // *J. de Phys. Colloque C8*, **49**, 741 (1988).
511. *Wong W. H., Clark W. G.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **108**, 175 (1992); *Avenel O., Xia J. S., Andraka B. et al.* // *Phys. Rev. B* **45**, 5695 (1992).
512. *Lawrence J. M., Riseborough P. S., Parks R. D.* // *Rep. Progr. Phys.* **44**, 1 (1981).
513. *Nakamura H., Kitaoka Y., Yamada H., Asayama K.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77**, 517 (1988); *Nakamura H., Kitaoka Y., Iwai T., Asayama K.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 473 (1992).
514. *Uemura Y. J. et al.* // *Phys. Rev. B* **39**, 4726 (1989); *Tieng C.* // *Phys. Rev. B* **43**, 83 (1991).
515. *Jin C. et al.* // *Bull. Amer. Phys. Soc.* **36**, 717 (1991).
516. *Gratz E., Bauer E., Barbara B. et al.* // *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 1975 (1985).
517. *Bauer E., Gratz E., Schmitzer C.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **63–64**, 37 (1987).
518. *De Boer F. R. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **63–64**, 91 (1987).
519. *Takagi S., Kimura T., Sato N., Satoh T., Kasuya T.* // *J. Phys. Soc. Japan* **57**, 1562 (1988).
520. *Adroya D. T., Malik S. K.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 126 (1991).
521. *Gignoux D. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **74**, 1 (1988).
522. *Adroya D. T., Malik S. K., Padalia B. T., Vijayaraghavan R.* // *Solid State Commun.* **66**, 1201 (1988).
523. *Nakazawa Y. et al.* *Techn. Rep. ISSP A 2663* (1993).
524. *Aeppli G., Bucher F., Broholm C., Kjems J. K., Baumann J., Hufnagl J.* // *Phys. Rev. Lett.* **60**, 615 (1988).
525. *Palstra T. T. M. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2727 (1985).
526. *Kjems J. K., Broholm C.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77**, 371 (1988).
527. *Kleiman R. N., Bishop D. J., Ott R. H., Fisk Z., Smith J.L.* // *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1975 (1990).
528. *De Visser A. et al.* // *Phys. Rev. B* **45**, 2962 (1992).
529. *Degiori L., Ott H. R., Dressel M., Gruener G., Fisk Z.* // *Europhys. Lett.* **26**, 221 (1994).
530. *Thompson J. D., Fisk Z., Ott H. R.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57**, 393 (1986).
531. *Brueck E. et al.* // *Phys. Rev. B* **49**, 8562 (1994).
532. *Geibel C. et al.* // *Z. Phys. B* **83**, 305 (1991); *Schroeder A. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* **72**, 136 (1994).
533. *Geibel C. et al.* // *Z. Phys. B* **84**, 1 (1991).
534. *Brueck E., de Boer F. R., Sechovsky V., Havela L.* // *Europhys. Lett.* **7**, 177 (1988).
535. *Sugiura E. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **90–91**, 65 (1990); *Fujii H. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **90–91**, 507 (1990).
536. *Sato N. et al.* // *J. Phys. Soc. Japan* **60**, 757 (1991).

537. *Bonville P. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 473 (1988).
538. *Sakon T., Sato N., Oyamada A. et al.* // J. Phys. Soc. Japan **62**, 2209 (1992).
539. *Bonville P. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. **1**, 8567 (1989).
540. *Kasaya M., Tani T., Kawata K. et al.* // J. Phys. Soc. Japan **60**, 3145 (1991).
541. *Dhar S. K. et al.* // Phys. Rev. B **49**, 641 (1994).
542. *Ochiai A., Suzuki T., Kasuya T.* // J. Magn. Magn. Mater. **52**, 13 (1985).
543. *Sampathkumaran E. V. et al.* // Solid State Commun. **78**, 971 (1991).
544. *Столяров В. А., Данельян Л. С., Прокофьева Л. Ю.* // ФТТ **28**, 2474 (1986).
545. *Брандт Н. Б., Моцалков В. В.* // УФН **149**, 585 (1986).
546. *Steglich F.* // J. Magn. Magn. Mater. **100**, 186 (1991).
547. *Bauer E.* // Adv. Phys. **40**, 417 (1991).
548. *Miyake K., Matsuura T., Varma C. M.* // Solid State Commun. **71**, 1149 (1989).
549. *Springford M., Reinders P. H. P.* // J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 11 (1988).
550. *Zwicznagl G.* // Adv. Phys. **41**, 203 (1992).
551. *Fulde P., Keller J., Zwicznagl G.* // Solid state physics. Vol. 41. / Ed. F. Seitz et al. N. Y.: Academic Press, 1988. P. 1.
552. *Kondo J.* // Solid state physics. Vol. 23. / Eds. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich. N. Y.: Academic Press, 1969. P. 183.
553. *Nozieres P.* // J. Low Temp. Phys. **17**, 31 (1974).
554. *Anderson P. W.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 2346 (1970).
555. *Nozieres P., Blandin A.* // J. de Phys. **41**, 193 (1980).
556. *Wilson K. G.* // Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).
557. *Andrei N., Furuya K., Loewenstein J. H.* // Rev. Mod. Phys. **55**, 331 (1983).
558. *Tsvelick A. M., Wiegmann P. B.* // Adv. Phys. **32**, 745 (1983).
559. *Daybell M. D., Steyert W. A.* // Rev. Mod. Phys. **40**, 380 (1968); J. Appl. Phys. **40**, 1056 (1969).
560. *Heeger A. J.* // Solid state physics. Vol. 23 / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. N. Y.: Academic Press, 1969. P. 283.
561. *Schrieffer J. R.* // J. Appl. Phys. **38**, 1143 (1967).
562. *Hirst L. L.* // Z. Phys. **244**, 230 (1971); Int. J. Magn. **2**, 213 (1972); Adv. Phys. **21**, 295 (1972).
563. *Ирхин В. Ю., Ирхин Ю. П.* // ЖЭТФ **107**, 616 (1995).
564. *Griffith J. S.* The theory of transition-metal ions. Cambridge: University Press, 1961; The irreducible tensor method for molecular symmetry groups. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.
565. *Newns D. M., Read N.* // Adv. Phys. **36**, 799 (1987).
566. *Aliev F. G. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 295 (1988); Phys. Rev. B **47**, 729 (1993).
567. *Kyogaku M. et al.* // J. Phys. Soc. Japan **59**, 1728 (1990).
568. *Takabatake T. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 87 (1988).
569. *Malik S. K., Adroya D. T.* // Phys. Rev. B **43**, 6277 (1991).
570. *Andraka B.* // Phys. Rev. B **49**, 348 (1994).
571. *Canfield P. C. et al.* // J. Appl. Phys. **70**, 5800 (1991).

572. *Hundley M. F. et al.* // Phys. Rev. B **42**, 6842 (1990); *Severing A., Thompson J. D., Canfield P. C., Fisk Z.* // Phys. Rev. B **44**, 6832 (1991).
573. *Brinkman W. F., Engelsberg S.* // Phys. Rev. **169**, 417 (1968).
574. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Z. Phys. B **70**, 371 (1988).
575. *Fisher M. E., Langer J. S.* // Phys. Rev. Lett. **20**, 665 (1968).
576. *Sakurai J., Matsuura J., Komura Y.* // J. de Phys. Colloque C8, **49**, 783 (1988).
577. *Onuki Y. et al.* // J. de Phys. Colloque C8, **49**, 481 (1988).
578. *Ohyama T., Sakurai J., Komura Y.* // Solid State Commun. **60**, 975 (1986).
579. *Sparn G. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 521 (1985).
580. *Gottwick U. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **63–64**, 341 (1987).
581. *Coleman P.* // Phys. Rev. B **29**, 3035 (1984).
582. *Ono Y., Matsuura T., Kuroda Y.* // Physica C **159**, 878 (1989).
583. *Marabelly F., Wachter P.* // J. Magn. Magn. Mater. **70**, 364 (1989).
584. *Хомский Д. И.* // УФН **129**, 443 (1979).
585. *Johansson B.* // Phil. Mag. **34**, 469 (1974).
586. *Wielizka D., Wesver I. H., Lynch D. W., Olson C. G.* // Phys. Rev. B **26**, 7056 (1983).
587. *Podloucky R., Gloetzel D.* // Phys. Rev. B **27**, 3390 (1983).
588. *Финкельштейн Л. Д.* // ФММ **57**, 402 (1984).
589. *Johansson B.* // J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 231 (1985).
590. *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* // ЖЭТФ **90**, 1080 (1986); Solid State Commun. **58**, 881 (1986); Письма ЖЭТФ **80**, 358 (2004).
591. *Travaglini G., Wachter P.* // Phys. Rev. B **30**, 893, 5877 (1984); *Wachter P., Travaglini G.* // J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 423 (1985).
592. *Amato A., Siervo J.* // J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 475 (1985).
593. *Strange P.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 4273 (1984); *Lopez-Aguilar F., Costa-Quintana J.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 2185 (1986).
594. *Bucher B., Steiner P., Wachter P.* // Phys. Rev. Lett. **67**, 2717 (1991).
595. *Bader S. S., Phillips N. E., McWhan D. B.* // Phys. Rev. B **7**, 4686 (1973).
596. *Алтицудер Т. С., Миронов В. Н., Халиуллин Г. Г., Хомский Д. И.* // Письма ЖЭТФ **40**, 28 (1984).
597. *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* // ФТТ **29**, 1461 (1987).
598. *Ирхин Ю. П.* // Письма ЖЭТФ **32**, 205 (1980).
599. *Sugiyama K. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **52**, 283 (1985).
600. *Kasaya M., Ida F., Takigawa N., Kasuya T.* // J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 429 (1985).
601. *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* // ФММ **16** (1991).
602. *Frings P., Renker B., Vettier C.* // J. Magn. Magn. Mater. **63–64**, 202 (1987).
603. *Onuki Y. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 119 (1989); *Luthi B., Thalmeier P., Bruls G., Weber D.* // J. Magn. Magn. Mater. **90–91**, 37 (1990).
604. *Continentino M. A.* // Phys. Rev. B **47**, 11587 (1993).
605. *Lacroix C.* // J. Magn. Magn. Mater. **100**, 90 (1991).
606. *Evans S. M. M.* // J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 8441 (1991).

607. *Vonsovsky S. V., Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // *Physica B* **163**, 321 (1990).
608. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // *Z. Phys. B* **82**, 77 (1991).
609. *Vonsovsky S. V., Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // *Physica B* **171**, 135 (1991).
610. *Coleman P.* // *Physica B* **171**, 3 (1991).
611. *Fazekas P., Mueller-Hartmann E.* // *Z. Phys. B* **85**, 285 (1991).
612. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 9661 (1992); *Phys. Rev. B* **56**, 8109 (1997).
613. *Yashima H., Sato N., Mori H., Satoh T.* // *Solid State Commun.* **43**, 595 (1982); *Dhar S. K., Gschneidner K. A. (Jr.), Lee W. H., Klavins P., Shelton R. N.* // *Phys. Rev. B* **36**, 341 (1987).
614. *Vonsovsky S. V., Irkhin Yu. P., Irkhin V. Yu., Katsnelson M.I.* // *J. de Phys. Colloque C8*, **49**, 253 (1988).
615. *Kyogaku M., Kitaoka Y., Asayama K., Takabatake T., Fujii K.* // *J. Phys. Soc. Japan* **61**, 43 (1992); *Kratzner A. et al.* // *Europhys. Lett.* **19**, 649 (1992).
616. *Kuentzler R., Claud R., Schmerber G., Dossmann Y.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 1976 (1992).
617. *Bednorz J. G., Mueller K. A.* // *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
618. *Wu M. K. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
619. *Zhang F. C., Rice T. M.* // *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988).
620. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* **3**, 6439 (1991).
621. *Birgeneau R. J., Guggenheim H. J., Shirane G.* // *Phys. Rev. B* **1**, 2211 (1970); *Birgeneau R. J., Gabbe D. R., Jenssen H. P. et al.* // *Phys. Rev. B* **38**, 6614 (1988).
622. *Arovas P., Auerbach A.* // *Phys. Rev. B* **38**, 316 (1988).
623. *Yoshioka D.* // *J. Phys. Soc. Japan* **58**, 3393 (1989).
624. *Takahashi M.* // *Phys. Rev. B* **40**, 2494 (1989).
625. *Kane C. L., Lee P. A., Read N.* // *Phys. Rev. B* **39**, 6880 (1989).
626. *Von Szczepanski K. J., Horsch P., Stephan W., Ziegler M.* // *Phys. Rev. B* **41**, 2017 (1990).
627. *Kebede A., See C. S., Schwegler J. et al.* // *Phys. Rev. B* **40**, 4453 (1989).
628. *Peng J. L., Shelton R. N., Radonsky H. B.* // *Phys. Rev. B* **41**, 187 (1989).
629. *Brugger T., Schreiner T., Roth G., Adelman P., Czjzek G.* // *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2481 (1991).
630. *Yu C. C., Anderson P. W.* // *Phys. Rev. B* **29**, 6165 (1984).
631. *Anderson P. W.* // *Frontiers and borderlines in many particle physics / Ed. J. Schrieffer, R. Broglia. North-Holland, 1988. P. 1.*
632. *Kivelson S.* // *Phys. Rev. B* **36**, 7237 (1987).
633. *Anderson P. W.* // *Int. J. Mod. Phys.* **4**, 181 (1990); *Изюмов Ю. А., Кацнельсон М. И., Скрябин Ю. Н.* Магнетизм коллективизированных электронов. М.: Физматлит, 1994.
634. *Irkhin V. Yu., Katanin A. A., Katsnelson M. I.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 5227 (1992).
635. *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* // *Письма ЖЭТФ* **49**, 500 (1989); *Phys. Lett.* **A150**, 47 (1990).

636. *Deportes J., Ouladdiaf B., Ziebeck K. R. A.* // J. Magn. Magn. Mater. **70**, 14 (1987).
637. *Wada H. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **70**, 17 (1987); *Shiga M.* // J. Magn. Magn. Mater. **129**, 17 (1994).
638. *Krill G. et al.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 761 (1976); *Sudo S.* // J. Magn. Magn. Mater. **114**, 57 (1992).
639. *Furuno T., Ando K., Kunii S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 117 (1988); *Fraas K., Ahlheim U., Reinders P. H. P. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. **108**, 220 (1992).
640. *Nakamura O., Oyamada A., Ochiai A., Kunii S., Takeda T., Suzuki T., Kasuya T.* // J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 293 (1988).
641. *Fisk Z. et al.* // Phys. Rev. Lett. **67**, 3310 (1991).
642. *Rossat-Mignod J. et al.* // Phys. Rev. B **16**, 440 (1977); *Fisher P. et al.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **11**, 345 (1978).
643. *Sera M., Fujita T., Suzuki T., Kasuya T.* // Valence instabilities. North-Holland, 1982. P. 435.
644. *Anderson P. W.* // Phys. Rev. Lett. **64**, 239 (1990); **65**, 2306 (1990); **66**, 3226 (1991); **71**, 1220 (1993).
645. *Varma C. M., Littlewood P. B., Schmitt-Rink A., Abrahams E., Ruckenstein A. E.* // Phys. Rev. Lett. **63**, 1996 (1989); *Littlewood P. B., Varma C. M.* // Phys. Rev. B **46**, 405 (1992).
646. *Maple M. B. et al.* // J. Low Temp. Phys. **95**, 225 (1994); *Stewart G. R.* // Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001); **78**, 743 (2006).
647. *Romanyukha A. A., Shvachko Yu. N., Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I., Koshta A. A., Ustinov V. V.* // Physica C **171**, 276 (1990).
648. *Luttinger J. M.* // J. Math. Phys. **15**, 609 (1963); *Mahan G. D.* Many-particle physics. 3rd ed. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000.
649. *Haldane F. D. M.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4791 (1979).
650. *Castro Neto A. H., Fradkin E.* // Phys. Rev. B **49**, 10877 (1994); *Houghton A., Kwon H.-J., Marston J. B.* // Phys. Rev. B **50**, 1351 (1994).
651. *Боголюбов Н. Н.* Лекции по квантовой статистике. Киев: Наук. думка, 1970.
652. *Ирхин Ю. П.* // ЖЭТФ **50**, 379 (1966).
653. *Ирхин В. Ю., Ирхин Ю. П.* // ФММ **76**, 4, 49 (1993).
654. *Irkhin V. Yu., Irkhin Yu. P.* // phys. stat. sol. (b) **183**, 9 (1994).
655. *Ирхин Ю. П.* // ЖЭТФ **66**, 1005 (1974).
656. *Mattis D. C.* The theory of magnetism. N. Y.: Harper and Row, 1965.
657. *Popov V. A., Loginov A. A.* // phys. stat. sol. (b) **84**, 83 (1977).
658. *Nielson C. W., Koster G. F.* Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n , f^n -configurations. Cambridge, 1963.
659. *Wybourne B. G.* Symmetry principles and atomic spectroscopy. N. Y.: Wiley, 1970.
660. *Ирхин В. Ю., Ирхин Ю. П.* // ЖЭТФ **104**, 3868 (1993).
661. *Anderson P. W.* // Solid state physics. Vol. 14. / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. N. Y.: Academic Press, 1963. P. 99.
662. *Schubin S., Wonsowsky S.* // Proc. Roy. Soc. A **145**, 159 (1934).
663. *Vonsovsky S. V., Katsnelson M. I.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2043 (1979).

664. *Bethe H.* Intermediate quantum mechanics. N. Y.: Benjamin, 1964.
665. *Болотин А. Б., Шугуров В. К.* // ЖВММФ **3**, 560 (1963); *Silverstone J.* // J. Chem. Phys. **47**, 537 (1967).
666. *Levy P. M.* // Phys. Rev. **177**, 509 (1969).
667. *Дружинин В. В., Москвин А. С.* // ФММ **26**, 415 (1968).
668. *Нагаев Э. Л.* // УФН **136**, 61 (1989).
669. *Moriya T.* // Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
670. *Elliott R. J., Torpe M. F.* // J. Appl. Phys. **39**, 802 (1968).
671. *Зубарев Д. Н.* // УФН **71**, 71 (1960).
672. *Барьяхтар В.Г., Криворучко Д.Н., Яблонский Д.А.* Функции Грина в теории магнетизма. — Киев: Наук. думка, 1984; *Барьяхтар В.Г., Криворучко Д.Н., Яблонский Д.А.* // ЖЭТФ **602** (1983).
673. *Зайцев Р. О.* // ЖЭТФ **68**, 207 (1975).
674. *Вальков В. В., Овчинников С. Г.* // ТМФ **50**, 466 (1982).
675. *Вальков В. В., Валькова Т. А.* // ТМФ **59**, 453 (1984).
676. *Вальков В. В., Вальков Т. А., Овчинников С. Г.* // ЖЭТФ **88**, 550 (1985); phys. stat. sol. (b) **142**, 255 (1987).
677. *Онуфриева Ф. П.* // ЖЭТФ **80**, 2372 (1981); **86**, 1691 (1984); **89**, 2270 (1985); **94**, 232 (1988).
678. *Affleck I.* // J. Phys.: Condens. Matter. **1**, 3047 (1989).
679. *Розенфельд Е. В.* // Письма ЖЭТФ **24**, 60 (1976).
680. *Каганов М. И., Чубуков А. В.* // УФН **153**, 537 (1987).
681. *Von Klitzing K., Dorda G., Pepper M.* // Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
682. *Силин В. П., Солонцов А. З.* // ФММ **58**, 1080 (1984).
683. *Auslender M. I., Irkhin V. Yu.* // Z. Phys. B **56**, 301 (1984); B **61**, 129 (1985).
684. *Wada H., Nishigori M., Shiga M.* // J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 2083 (1991).
685. *Carneiro G. M., Pethick C. J.* // Phys. Rev. B **11**, 1106 (1975).
686. *Rys F., Helman J. C., Baltensperger W.* // Phys. Kond. Mat. **6**, 105 (1967).
687. *Ирхин В. Ю.* // ФГТ **28**, 3066 (1986).
688. *Jin S. et al.* // Science **264**, 413 (1994); *Pickett W. E., Singh D. J.* // Phys. Rev. B **53**, 1143 (1996).
689. *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* // ФММ **65**, 446 (1988).
690. *Cade N. A., Young W.* // Adv. Phys. **26**, 393 (1977).
691. *Wiltshire M. C. K., Elcombe M. M., Howard C. J.* // J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 1595 (1985).
692. *Katsnelson M. I., Irkhin V. Yu.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 4291 (1984).
693. *Irkhin V. Yu., Entelis A. M.* // J. Phys.: Condens. Matter. **1**, 4111 (1989).
694. *Anokhin A. O., Irkhin V. Yu.* // phys. stat. sol. (b) **165**, 129 (1991).
695. *Anokhin A. O., Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 1475 (1991).
696. *Максимов Л. А., Кикоин К. А.* // ФММ **28**, 43 (1969).
697. *Зайцев Р. О.* // ЖЭТФ **75**, 2362 (1978).
698. *Erukhimov M. Sh., Ovchinnikov S. G.* // phys. stat. sol. (b) **123**, 105 (1984).

699. *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* // ЖЭТФ **88**, 522 (1985).
700. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 4173 (1985).
701. *Wiegmann P. B.* // Phys. Rev. Lett. **60**, 821 (1988); *Chen Y., Foerster D., Larkin P.* // Phys. Rev. B **46**, 5370 (1992).
702. *Kubo K., Ohata N.* // J. Phys. Soc. Japan **33**, 21 (1972).
703. *Narikiyo O., Kuboki K., Fukuyama H.* // J. Phys. Soc. Japan **59**, 2443 (1990).
704. *Дружинин В. В., Ирхин Ю. П.* // ЖЭТФ **51**, 1856 (1966).
705. *Georges A., Kotliar G.* // Phys. Rev. B **45**, 6479 (1993); *Zhang X. Y., Zhang C. M.* // Phys. Rev. B **49**, 7929 (1994); *Rozenberg M. J., Kotliar G., Zhang X. Y.* // Phys. Rev. B **49**, 10181 (1994); *Ohkawa F. J.* // J. Phys. Soc. Japan **61**, 1615 (1992).
706. *Karplus R., Schwinger J.* // Phys. Rev. **73**, 1020 (1948).
707. *Luttinger J. M., Kohn W.* // Phys. Rev. **109**, 1892 (1958).
708. *Hirst L. L.* // Adv. Phys. **27**, 231 (1978).
709. *Ирхин Ю. П.* // ЖЭТФ **30**, 1202 (1988).
710. *Кикоин К. А., Максимов Л. А.* // ЖЭТФ **58**, 2184 (1970).
711. *Coleman P., Andrei N.* // J. Phys.: Condens. Matter. **1**, 4057 (1989).
712. *Chakravarty S., Halperin B. I., Nelson D. R.* // Phys. Rev. B **39**, 2344 (1989).
713. *Ирхин В. Ю., Катанин А. А., Кацнельсон М. И.* // ФММ **79**, 1, 65 (1995); Phys. Lett. **A157**, 295 (1991).
714. *Haldane F. D. M.* // Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
715. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Z. Phys. B **62**, 201 (1986).
716. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Phys. Rev. B **53**, 14008 (1996).
717. *Irkhin V. Yu., Irkhin Yu. P.* // J. Magn. Magn. Mater. **164**, 119 (1996).
718. *Akai M., Akai H., Kanamori J.* // J. Phys. Soc. Japan **54**, 4246,4257 (1985).
719. *Zeller R.* // J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 2123 (1987).
720. *Stefanou N., Oswald A., Zeller R., Dederichs P. H.* // Phys. Rev. B **35**, 6911 (1987).
721. *Drittler B., Stefanou N., Bluegel S., Zeller R., Dederichs P.H.* // Phys. Rev. B **40**, 8203 (1989).
722. *Dederichs P. H., Zeller R., Akai H., Ebert H.* // J. Magn. Magn. Mater. **100**, 241 (1991).
723. *Mertig I., Mrosan E., Schoepke R.* // J. Phys. F: Met. Phys. **12**, 1689 (1982); *Mertig I., Mrosan E., Zeller R., Dederichs P. H.* // phys. stat. sol. (b) **117**, 619 (1983).
724. *Mertig I., Mrosan E., Zeller R., Dederichs P. H.* // Proc. int. conf. on the physics of transition metals (Darmstadt, July 1992). World Scientific, 1992. P. 778.
725. *Daybell M. D.* // Magnetism. Vol. 5. / Ed. H. Suhl. N. Y.: Academic Press, 1973.
726. *Miedema A. R., Dorleijn J. F.* // J. Phys. F: Met. Phys. **5**, 487, 1543 (1975); *Jaoul O., Campbell I. A., Fert A.* // J. Magn. Magn. Mater. **5**, 23 (1977); *Farrell T., Greig D.* // J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 138 (1970); *Mauri F., Lucasson A., Lucasson P., Moser P., Faudot F.* // J. Phys.: Condens. Matter. **2**, 3269 (1990).
727. *Irkhin V. Yu.* // Phys. Rev. B **57**, 13375 (1998).

728. *Irkhin V. Yu., Katanin A. A.* // Phys. Rev. B **55**, 12318 (1997); Phys. Rev. B **57**, 379 (1998); *Irkhin V. Yu., Katanin A. A., Katsnelson M. I.* // Phys. Rev. B **60**, 1082 (1999); УФН, **177**, 639 (2007).
729. *Irkhin V. Yu., Zarubin A. V.* // Phys. Rev. B **70**, 035116 (2004); J. Magn. Magn. Mater. **300**, 246 (2006).
730. *Irkhin V. Yu., Zarubin A. V.* // Eur. Phys. J. B **38**, 563 (2004).
731. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Phys. Rev. B **61**, 14640 (2000).
732. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Письма ЖЭТФ **80**, 358 (2004).
733. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Eur. Phys. J. B **19**, 401 (2001).
734. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Eur. Phys. J. B **43**, 479 (2005).
735. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Eur. Phys. J. B **30**, 481 (2002).
736. *Irkhin V. Yu., Katsnelson M. I.* // Phys. Rev. B **73**, 104429 (2006).
737. *Katsnelson M. I., Irkhin V. Yu., Chioncel L., Lichtenstein A. I., de Groot R. A.* // Rev. Mod. Phys. **80**, 315 (2008).
738. *Ирхин Ю. П., Ирхин В. Ю.* // Известия РАН (сер. физ.) **63**, 1368 (1999); **69**, 1415 (2005); ФТТ **43**, 274 (2001).

Предметный указатель

- Абрикосова представление
псевдофермионов 424, 430
- Абрикосова—Сула резонанс 276,
280, 282, 287, 319
- Актиниды 19, 26, 81, 85, 90, 100,
111, 121, 124, 129, 192, 265, 269,
289, 321
- Акулова правило 261
- Акулова—Зинера закон 195
- Амплитуда
— модуляции 188
— осцилляций 89, 90
— рассеяния 220, 225, 241, 254, 255,
403, 405, 411
— спиновых флуктуаций 166, 167,
169
— электрон-магнетонного
взаимодействия 361, 364, 371, 377
- Андерсона
— кинетическое обменное
взаимодействие 183
— модель 231, 303
— — вырожденная 279, 423
— — периодическая 289, 418
— — примесная 230
— — $SU(N)$ 284, 285, 422
— теория резонирующих валентных
связей (PBC) 312
- Андерсона—Фаликова модель 290
- Анизотропия магнитная 26, 194,
196—198, 200, 257, 306, 307, 435
— $3d$ -металлов 199
— одноионная 353
— редкоземельных элементов 200
- Антиферромагнетики 144, 252, 307,
308, 348, 370, 371, 389
— Гейзенберга *см.* Гейзенберга
антиферромагнетики
— двухподрешеточные 433
— коллективизированные 166
— Хаббарда *см.* Хаббарда
антиферромагнетики
Аргиреса формула 264
- Барта—Хедина потенциал 50
- Блоха
— закон 210, 348, 392
— константа 210, 410
— спин-волновой вклад 365
— теорема 33
— теория удельного сопротивления
210
— условие 41
— функция 36
— — модуляционная 215
- Боголюбова
— преобразование 226, 290, 305,
431, 434
— процедура ортогонализации 333
- Боголюбова—Тябликова
преобразование 348
- Бозе
— возбуждения 319, 368
— конденсация 307, 434
— операторы 285, 307, 312, 319, 347,
350, 351, 410, 430
— соотношения коммутации 316,
365
— статистика 113, 130
— функция распределения 309, 370,
410
- Бозе—Эйнштейна конденсация 430
- Бозоны
— Дайсона—Малеева идеальные *см.*
Дайсона—Малеева представление
идеальных бозонов
— заряженные 312, 319
— свободные 350
— Швингера *см.* Швингера бозоны
- Больцмана уравнение 406

- Бора
 — магнетон 297
 — радиус 15, 47
- Борна
 — приближение 209, 255, 279, 405, 408, 413, 416, 417
 — уравнение 409
- Борна—Габера цикл 102
- Бриллюэна
 — зона 35, 54, 56, 64, 78, 86, 100, 121, 177, 191, 234, 241, 318, 434
 — функция 147, 260, 261
- Бриллюэна—Вигнера теория возмущений 35
- Брэгга число 114
- Брюера и Энгеля картина 123
- Ван Флека**
 — вклад 152, 157, 295
 — парамагнетизм 192
- Ван Хова**
 — особенности 56—58, 71, 89, 162, 164, 165, 237
 — — «гигантские» 57, 187
 — теорема 56
- Взаимодействие**
 — Гейзенберга *см.* Гейзенберга взаимодействие
 — двухчастичное 15
 — Кулона *см.* Кулона взаимодействие (отталкивание)
 — кинетическое
 — — антиферромагнитное 183
 — — обменное Андерсона *см.* Андерсона кинетическое обменное взаимодействие
 — косвенное 146
 — косвенное обменное 346, 372, 395
 — магнитное релятивистское 145
 — магнон-магнонное 300, 348, 349, 372
 — межконфигурационное 21
 — межэлектронное 17, 316
 — обменное 45, 47, 144—146, 159, 185, 190, 191, 200, 202, 206, 219, 222, 271, 274, 302, 313, 314, 346, 397, 420
 — — антиферромагнитное 148, 306
 — — Дзялошинского—Мория *см.* Дзялошинского—Мория обменное взаимодействие
 — — кинетическое 344, 345
 — — междузельное 281, 304, 315, 355
 — — междузельное орбитальное 198
 — Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосиды (РККИ) *см.* Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосиды (РККИ) взаимодействие
 — сверхтонкое 201
 — спин-орбитальное (СОВ) 26, 40, 69, 81, 96, 98, 145, 194, 196, 197, 200, 206, 253, 254, 256, 262, 263, 265, 344, 398, 406, 408, 412
 — спин-спиновое 220
 — спин-электронное 309, 311
 — электрон-магнонное 177, 358, 361, 364, 367, 371, 377
 — электрон-фононное 130, 136, 268, 282, 309, 374, 410, 414
 — электростатическое 21, 145, 200, 336, 340, 343, 344, 400
- Вигнера—Зейтца**
 — радиус 118
 — ячейка 83
- Вигнера—Эккарта теорема** 330, 332
- Вика теорема** 348, 349
- Вклад**
 — Блоха спин-волновой *см.* Блоха спин-волновой вклад
 — Ван Флека *см.* Ван Флека вклад
 — двухмагнонный 180, 181
 — дельта-функциональный 432, 435
 — Кондо *см.* Кондо вклад
 — Корринги *см.* Корринги вклад
 — Кулона *см.* Кулона вклад
 — магнитный 142
 — магнонный 178, 364, 370
 — многоэлектронный 362, 367, 371
 — некогерентный (неквазичастичный) 142, 178, 179, 225, 308—310, 393
 — обменно-корреляционный 63
 — орбитальный 26, 32, 152, 154, 156, 193, 198, 397
 — спиновый 154

- фононный 130, 210
- электронный 137, 142
- Вольфарта модель 304
- Восприимчивость
 - диамагнитная 89, 156
 - динамическая 184, 300
 - магнитная 144, 148, 150, 166, 184, 192, 274, 276, 288, 295, 299, 315
 - орбитальная 154
 - парамагнитная 26, 73, 105, 148, 149, 152, 164, 166, 170, 176, 186, 198, 268, 283, 297, 318
 - спин-орбитальная 154
 - спин-флуктуационная 169
 - спиновая 150, 154, 157, 180
 - ферромагнитная 170
- Гайтлера—Лондона модель 323
- Гаспара—Кона—Шэма обменный потенциал 47, 85
- Гейзенберга
 - антиферромагнетики 306, 307, 313
 - взаимодействие 281, 301, 304, 377
 - гамильтониан 146, 347, 348, 395, 424, 431
 - магнетики 143, 165, 166, 307, 352, 353
 - модель 145, 146, 157, 159, 161, 166, 184, 190, 327, 347, 351, 353, 359, 363, 388, 430
 - — локализованная 399
 - ферромагнетики 177, 196, 349, 392
- Гейслера сплавы 159, 172, 176—178, 187, 225, 305
- Геллмана—Фейнмана теорема 368, 377, 385
- Гиббса распределение 147
- Гинзбурга—Ландау разложение 168
- Гольштейна—Примакова представление 224, 347, 414
- Грина функция 40, 349
 - антикоммутирующая 364
 - запаздывающая 285, 349, 351, 372, 421
 - коммутирующая 281, 350, 353, 371
 - магنونная 392
 - одночастичная 390
 - одноэлектронная 212, 315, 316, 363, 379, 381—383
 - решеточная 41, 392
 - спиновая 351, 360, 361, 376, 381, 391, 432
 - электронная 182, 307, 365, 367, 382
- Грюнайзена константы 118
- Гуннарсона и Шонхаммера модель 80
- Дайсона уравнение 178, 285, 350, 391
- Дайсона—Малеева представление 352, 433, 435
 - идеальных бозонов 347
 - идеальных магнонов 307
- Дарвина поправки 265
- Де Гааза—ван Альфена эффект 64, 85, 87, 90, 97—99, 198, 203, 269, 303
- Де Женна
 - корреляция 420
 - формула 329, 397
- Дебая
 - закон 130
 - модель 112, 136, 186
 - приближение 113, 137
 - температура 102, 112, 118
- Дзялошинского—Мория обменное взаимодействие 344
- Дирака представление 424
- Дирака—Гейзенберга модель 144
- Дюлонга и Пти закон 129—131, 134
- Закон
 - Акулова—Зинера *см.* Акулова—Зинера закон
 - Блоха *см.* Блоха закон
 - Дебая *см.* Дебая закон
 - Дюлонга и Пти *см.* Дюлонга и Пти закон
 - дисперсии 70, 87, 99, 130, 368
 - — магнонов 226
 - — фононов 130
 - Капицы *см.* Капицы закон
 - Корринги *см.* Корринги закон
 - Кюри *см.* Кюри закон

- Кюри—Вейсса *см.* Кюри—Вейсса закон
- Стонера квадратичный *см.* Стонера квадратичный закон
- Франка *см.* Франка закон
- Замораживание
 - орбитальных моментов 22, 26, 196, 197, 353, 398
 - процессов переброса 242
- Зеемана энергия 197
- Зоммерфельда интегралы 138
- Изоляторы**
 - диаманитные 182
 - Мотта *см.* Мотта изоляторы
 - Мотта—Хаббарда *см.* Мотта—Хаббарда изоляторы
 - магнитные 142, 359, 386
 - ферромагнитные 157
- Интеграл переноса 34, 146, 183, 185, 337, 338, 345, 379
- межзонный 339
- многоэлектронные 337
- одноэлектронные 338
- Капицы закон** 246, 250
- Керра
 - угол 264
 - эффект 174, 204, 264, 265
- Клебша—Гордана коэффициенты 279, 321—323, 325, 326, 328—330, 335, 339, 340, 344, 345, 386, 419, 422
- Коблина—Шриффера модель 285, 423
- Колера
 - график 246
 - правило 246, 247, 249, 261
- Кона и Лаггинджера уравнения 253—255
- Кондо
 - аномалии 272, 297, 421
 - вклад 274, 283, 297
 - магнетики 284, 296, 299, 302
 - пик 383
 - поправки 191, 299, 301
 - примеси 280, 281, 284, 302
 - проблема 191, 274, 275, 283
 - рассеяние когерентное 280, 284
 - расходимости 191, 281, 282, 286, 311, 371
 - решетки 238, 253, 268, 280, 282, 283, 290, 298, 300—302, 304, 305, 311, 313, 314, 317, 424
 - — изоляторные (непроводящие) 280
 - — металлические 292
 - системы 280, 296, 301, 319
 - — концентрированные 295
 - — «плотные» 274
 - — разбавленные 284
 - — ферромагнитные 304
 - состояния
 - — изоляторное (непроводящее) 280, 305
 - — немагнитное 295, 429
 - — низкотемпературное 280
 - — основное 285
 - — синглетное 284
 - температура 275—278, 284, 287, 295, 298, 302, 421, 423
 - ферромагнетики 297, 429
 - щель (псевдощель) 287, 305
- эффект 159, 269, 275, 281, 282, 295, 296, 298, 300, 314, 315, 318, 421, 423, 429
- Константы**
 - Блоха *см.* Блоха константа
 - Грюнайзена *см.* Грюнайзена константы
 - Кюри *см.* Кюри константа
 - магнитной анизотропии 144, 194—196
 - Ридберга *см.* Ридберга константа
 - спиновой жесткости 178
 - структурные 41, 42, 53
 - Холла *см.* Холла константа
- Корринги**
 - вклад 180
 - закон 180, 181
- Корринги—Кона—Ростокера (ККР)
 - метод 40, 42, 43, 53
 - уравнения 42, 53
- Критерий**
 - антиферромагнетизма 305
 - Стонера *см.* Стонера критерий

- ферромагнетизма 161, 165, 304, 381, *см. также* Стонера критерий
- Хилла *см.* Хилла критерий

Кубо формула 208

Кулона

- взаимодействие (отталкивание) 18, 20, 22, 25–27, 30, 35, 43–45, 48, 49, 106, 109, 198, 274, 289, 292, 306, 318, 344, 376, 398, 419
- — внутриатомное 36, 146, 358
- — внутриузельное 274
- — межатомное 338, 339
- — межузельное 340
- — одноузельное 165, 336
- — экранированное 214
- вклад 339
- интеграл 145
- — внутриузельный 289
- межузельные корреляции 320
- потенциал 14, 43
- энергия 84

Купменса теорема 45

Кюри

- закон 276
- константа 144, 148, 159, 166, 170, 182, 186, 296
- температура 73, 142, 145, 147, 160, 162, 166, 168–170, 176, 186, 187
- — парамагнитная 144, 157, 186, 200, 276, 296, 352, 397, 420
- — ферромагнитная 157, 352

Кюри–Вейсса

- восприимчивость 144, 149, 186
- закон 148, 152, 160, 162, 164, 166, 170, 182, 186, 192, 200, 276, 288

Ландау

- квазичастицы 369
- квантование 87, 89
- теория 86, 316
- уровень 87, 88

Ланде фактор 329

Латтинджера

- жидкость 315
- «косое рассеяние» 257
- модель 315
- теорема 86, 182

Лейбфрида число 114

Линдемана

- корреляция 114
- формула 113
- Лоренца сила 238, 239, 247, 253, 262

Магнетики

- аномальные 298
- Гейзенберга *см.* Гейзенберга магнетики
- двумерные 436
- Кондо *см.* Кондо магнетики
- квазидвумерные 435
- коллективизированные 165, 304, 313
- — слабые 167, 183, 296, 303, 307
- металлические 145, 158, 358
- полуметаллические 176
- редкоземельные 199, 299
- слабые 136, 303
- слоистые 436
- тяжелофермионные 297

Магнитосопровитвление 207, 233, 238, 245, 263

- гигантское 175
- нечетное 207
- положительное 284
- тепловое 205

Матрица плотности 254, 403–405, 410

- метод 267
- оператор 403–405

Маттиссена правило 208, 229

Метод

- Корринги–Кона–Ростокера (ККР) *см.* Корринги–Кона–Ростокера (ККР) метод
- линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) 34, 43
- матрицы плотности *см.* Матрица плотности метод
- метод эквивалентных операторов момента Стивенса *см.* Стивенса метод эквивалентных операторов момента
- многоэлектронных операторов Хаббарда (X -операторов) 353, 381

- ортогонализированных плоских волн (ОПВ) 35–39
- присоединенных плоских волн (ППВ) 35, 36, 40, 42, 43, 81, 99, 101
- присоединенных плоских волн релятивистский (РППВ) 40, 81, 82, 129
- псевдопотенциала 38, 39
- самосогласованного поля 45, *см. также* Хартри—Фока метод
- сильной связи 33
- уравнений движения 350
- функций Грина 40, 347, 349, 351
- функционала плотности 32, 43, 47, 48, 50, 63, 123, 136, 181, 317
- — спиновой 20, 172, 198
- Хартри—Фока *см.* Хартри—Фока метод
- Хартри—Фока—Слэтера *см.* Хартри—Фока—Слэтера метод
- Модель
 - Андерсона *см.* Андерсона модель
 - Андерсона—Фаликова *см.* Андерсона—Фаликова модель
 - Вольфарта *см.* Вольфарта модель
 - Гайтлера—Лондона *см.* Гайтлера—Лондона модель
 - Гейзенберга *см.* Гейзенберга модель
 - Гуннарсона и Шонхаммера *см.* Гуннарсона и Шонхаммера модель
 - гибридационная 303–305, 424
 - Дебая *см.* Дебая модель
 - Дирака—Гейзенберга *см.* Дирака—Гейзенберга модель
 - двухтоковая ферромагнитных металлов 228, 233, 263
 - жестких зон 63, 97, 99
 - Коблина—Шриффера *см.* Коблина—Шриффера модель
 - коллективизированного магнетизма 159
 - Латтинджера *см.* Латтинджера модель
 - локализованных моментов 177
 - локализованных спинов 140, 146, 159
 - Мотта *см.* Мотта модель
 - многоэлектронная 198, 268, 306, 333, 351, 358
 - полярная 333
 - почти свободных электронов 97
 - псевдо-кондо-решетки 311
 - решетки Андерсона 177
 - Стонера *см.* Стонера модель
 - свободных электронов (МСЭ) 70, 96, 97, 159, 234, 235
 - треугольной плотности состояний 237
 - Фаликова—Кимбалла *см.* Фаликова—Кимбалла бесспиновая модель
 - Фриделя *см.* Фриделя модель
 - Хаббарда *см.* Хаббарда модель
 - Шриффера *см.* Шриффера модель
 - Эйнштейна *см.* Эйнштейна модель
 - Эмери *см.* Эмери модель
 - s - d -гибридизации 39
 - s - d -обменная 177, 223, 226, 255, 272, 275, 307, 310, 346, 358, 359, 364, 368, 377, 382, 386, 387, 400, 402, 412
 - — двухзонная 256
 - — квазиклассическая 387
 - — однопримесная 275
 - — узкозонная 186, 322, 386, 429
 - s - $d(f)$ -обменная 358, 359, 362, 365, 370
 - s - f -гибридизации 284
 - s - f -обменная 261, 269, 281, 285, 287, 303, 312, 358, 395, 420, 424
 - t - J 311, 387–389
- Мория и Кавабата теория 166
- Мория формула 180
- Морса потенциал 118
- Мотта
 - изоляторы 31, 314
 - модель 221, 228
 - — s - d -переходов 237
 - — s - d -рассеяния 237
 - — s - d -переходы 262
 - — s - d -рассеяние 210, 221

- Мотта—Хаббарда
 — изоляторы 306
 — переход 20, 36, 288, 382
 — щель 20, 181
- МТ («muffin-tin»)
 — орбитали 42, 43, 53, 61
 — потенциал 40—42
 — приближение 43, 82
 — сфера 40, 42
- Нагаока**
 — расщепление 278
 — теорема 183
- Найта сдвиг 154
- Нееля температура 148, 223
- Нернста теорема 129
- Нернста—Эттингсауэна
 — коэффициент 205, 267
 — эффект 267
- Нордгейма правило 227, 229
- Онзагера**
 — принцип симметрии 204
 — соотношения 205
- Операторы**
 — Бозе *см.* Бозе операторы
 — многоэлектронные *см.* Хаббарда
 операторы многоэлектронные
 (X-операторы)
 — псевдопотенциала 37, 38
 — псевдофермионные 352
 — Стивенса *см.* Стивенса операторы
 — Ферми *см.* Ферми операторы
- Орнштейна—Цернике пик 433
- Пайерлса неустойчивость** 121
- Парамагнетики 219, 238, 252, 309
 — Паули *см.* Паули парамагнетики
- Паули
 — восприимчивость 144, 160, 182,
 184, 186, 276
 — матрицы 339, 358, 388
 — парамагнетизм 148, 150, 192
 — парамагнетики 187, 190, 276, 302
 — принцип 134, 145, 152, 179, 289
- Переход
 — внутризонный 265, 295, 374, 408
 — Мотта—Хаббарда *см.*
 Мотта—Хаббарда переход
 — межзонный 221, 264, 265, 305,
 311, 373, 374, 412
 — металл—изолятор 20, 86, 305, 306,
 316, 376, 382, 387
 — плоскость—ось 201, 202
 — $s-d$ 221, 222, 237
- Полупроводники**
 — антиферромагнитные 370
 — вырожденные 178
 — магнитные 184, 386
 — с промежуточной валентностью
 280, 291, 292, 294, 305, 314
 — сильнолегированные 293
 — узкощелевые 280, 288
 — ферромагнитные 177, 178, 365,
 370
- Потенциал**
 — атомный 15, 18, 38
 — Барта—Хедина *см.* Барта—Хедина
 потенциал
 — Гаспара—Кона—Шэма *см.*
 Гаспара—Кона—Шэма обменный
 потенциал
 — Кулона *см.* Кулона потенциал
 — кристаллического поля (КП) 26,
 27, 31, 86
 — — периодический 33, 196, 333
 — Морса *см.* Морса потенциал
 — МТ («muffin-tin») *см.* МТ
 («muffin-tin») потенциал
 — обменно-корреляционный 45—48,
 85
 — Слэтера *см.* Слэтера потенциал
 — Хартри—Фока *см.* Хартри—Фока
 потенциал
 — Хедина—Лундквиста *см.*
 Хедина—Лундквиста потенциал
- Правило**
 — Акулова *см.* Акулова правило
 — Колера *см.* Колера правило
 — Маттиссена *см.* Маттиссена
 правило
 — Нордгейма *см.* Нордгейма
 правило
 — Ричардса *см.* Ричардса правило
 — сумм 49, 184, 279, 324, 394, 432

- сумм Фриделя *см.* Фриделя правило сумм
- Хунда *см.* Хунда правила
- Юм-Розери *см.* Юм-Розери правило
- Представление
 - бозонов Швингера 430, 432
 - вспомогательных бозонов 312
 - вспомогательных фермионов 312
 - Гольштейна—Примакова *см.* Гольштейна—Примакова представление
 - Дайсона—Малеева *см.* Дайсона—Малеева представление
 - Дирака *см.* Дирака представление
 - псевдофермионное 285, 303, 304, 311
 - псевдофермионов Абрикосова 424, 430
 - Хаббарда *см.* Хаббарда представление
 - Хунда *см.* Хунда представления
 - Швингера *см.* Швингера представление
- Приближение
 - атомной сферы (ASA) 42, 53, 193
 - Борна *см.* Борна приближение
 - бесконечной размерности пространства 383
 - ближайших соседей 33, 56, 62, 147, 148, 183, 300, 301, 310, 343, 370, 389, 391
 - Дебая *см.* Дебая приближение
 - двухцентровое 343
 - «доминирующего полюса» 308, 310
 - жесткой зоны 91
 - замороженного потенциала 129
 - когерентного потенциала (CPA) 382
 - локальной плотности (LDA) 49, 317
 - локальной спиновой плотности (LSD) 82
 - МТ («muffin-tin») *см.* МТ («muffin-tin») приближение
 - многоконфигурационное 17
 - однозонное 413, 416
 - одноэлектронное 35, 43, 269
 - «паркетное» 275, 279
 - почти свободных электронов 35
 - простое диффузионное 282
 - Рассела—Саундерса *см.* Рассела—Саундерса приближение
 - Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосиды (РККИ) *см.* Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосиды (РККИ) приближение
 - Стонера *см.* Стонера приближение
 - свободных электронов 61, 86, 121, 190, 231
 - сильной связи 34, 256
 - слабого поля 26
 - случайных фаз (RPA) 360, 363
 - спиновой диффузии 309
 - среднего поля 140, 142, 147, 159, 161, 165, 223, 257, 303, 304, 307, 347, 351, 352, 355, 370, 413, 424
 - Тябликова *см.* Тябликова приближение
 - функционала локальной спиновой плотности (LSD) 50
 - «Хаббард-I» 183, 184, 381, 382, 394
 - «Хаббард-III» 381, 382, 394
 - Хаббарда *см.* Хаббарда приближение
 - Хартри—Фока *см.* Хартри—Фока приближение
 - эффективной массы 156, 408
 - *T*-матрицы 182
- Проводимость 203, 204, 208
 - дырочная 256
 - тепловая 204
 - Холла *см.* Холла проводимость
 - электронная 256
- Процессы переброса 214, 216, 242, 243
- Пуассона уравнение 409
- Рака формализм** 20
- Рассела—Саундерса
 - приближение 327
 - связь 27, 192, 344, 395, 419

- Рассеяние
 — магнитное 191, 256, 272, 415
 — магнон-магнонное 347
 — магнонное 178, 209
 — примесное 89, 208, 209, 212, 255, 262, 407, 408, 417
 — спин-волновое 219, 224, 414
 — спиновыми неоднородностями 208, 255, 412
 — фононами 208, 209, 255, 410, 414
 — электрон-магнонное 219, 225, 416
 — электрон-фононное 214, 224, 226, 244, 271, 410
 — электрон-электронное 214, 216—219, 256
- Расщепление
 — антиферромагнитное 227, 372, 373, 376
 — кристаллическим полем 26, 27, 32, 279
 — многоэлектронное 279
 — обменное 73, 77, 143, 144, 180
 — спиновое 72, 73, 76, 82, 90, 98, 100, 142, 162, 171, 174, 175, 181, 183, 231, 307, 359, 364, 365, 415
- Риги—Ледюка
 — коэффициент 267
 — эффект 205, 267
 — — спонтанный 267
- Ридберга константа 398
- Ричардса правило 114
- Роудса—Вольфарта
 — корреляция 161
 — кривая 157
 — отношение 176
- Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосиды (РККИ)
 — взаимодействие 185, 190, 191, 274, 295, 298, 302, 359, 362, 395, 420
 — приближение 371
- Сверхпроводники 135, 139, 268, 275
 — высокотемпературные 163, 198, 207, 227, 238, 303, 306, 311, 315, 319
 — — медь-кислородные 181, 268, 306, 312, 387, 418
- Связь
 — Рассела—Саундерса *см.* Рассела—Саундерса связь
 — спин-орбитальная 26, 85, 192, 197, 199, 238, 243, 259, 265
 — *jj* 321, 418, 419
 «Сеньорити» числа 321, 332
- Системы
 — Кондо *см.* Кондо системы
 — многоэлектронные (МЭ) 19, 44, 269, 320, 333, 420
 — с промежуточной валентностью (ПВ) 268, 280, 288, 290, 314, 319
 — с тяжелыми фермионами 91, 238, 253, 261, 268, 269, 280, 283, 284, 288, 290, 295, 297, 298, 303, 304, 311, 314, 319
 — сильно коррелированные 86, 181—183, 269, 306, 315, 319, 320
 — спин-поляризованные 48, 51
- Слэтера
 — интегралы 21, 22, 25, 76, 84, 336, 340—342, 396
 — определитель 44, 320
 — параметры 44, 335
 — подзоны 375
 — потенциал 46, 85
 — щель 181
- Слэтера—Костера параметризация 51
- Сопротивление
 — магнитное 191, 223, 226, 258, 414
 — примесное 180, 209, 225, 229, 254
 — удельное 207, 209, 210, 215, 219—229, 231, 252, 254, 257, 268, 275, 276, 279, 296
 — электрическое 203, 205, 209, 233, 358
 — электрон-электронное 214
- Стивенса
 — коэффициенты 28
 — метод эквивалентных операторов момента 28
 — операторы 28, 328
 — параметр 200
- Стонера
 — возбуждения 161, 177, 180, 361, 366

- квадратичный закон 170
 - континуум 224, 361, 373
 - критерий 160, 162, 168, 183, 192, 302, 304
 - модель 143, 159, 165, 174, 304
 - неустойчивость 142, 166, 302, 303
 - параметр 162, 359
 - приближение 165, 359, 363, 380
 - теория 20, 157, 160–162, 164–167, 169, 171, 359, 364
 - уравнения 160, 161
 - усиление 154, 164
 - ферромагнетика 172
- Температура**
- Дебая *см.* Дебая температура
 - Кондо *см.* Кондо температура
 - Кюри *см.* Кюри температура
 - Нееля *см.* Нееля температура
 - Ферми вырождения *см.* Ферми температура вырождения
- Теорема**
- Блоха *см.* Блоха теорема
 - Ван Хова *см.* Ван Хова теорема
 - Вигнера—Эккарта *см.* Вигнера—Эккарта теорема
 - Вика *см.* Вика теорема
 - вириала 113
 - Геллмана—Фейнмана *см.* Геллмана—Фейнмана теорема
 - Купменса *см.* Купменса теорема
 - Латгинджера *см.* Латгинджера теорема
 - локальных сил 124
 - Нагаока *см.* Нагаока теорема
 - Нернста *см.* Нернста теорема
 - о разложении экспоненциального оператора 404, 411
 - Хоэнберга—Кона *см.* Хоэнберга—Кона теорема
- Теория**
- аномального эффекта Холла 254, 259, 396, 403
 - атома водорода 14
 - возмущений 20, 34, 37–39, 145, 179, 200, 271, 272, 274, 281, 284, 299–301, 303, 307, 308, 318, 345, 346, 350, 359, 372, 373, 395, 401, 409, 420, 423
 - возмущений Бриллюэна—Вигнера *см.* Бриллюэна—Вигнера теория возмущений
 - гейзенберговских антиферромагнетиков 430
 - гейзенберговских магнетиков 352, 353
 - зонная 20, 33, 35, 45, 116, 121, 177, 318, 319
 - кристаллического поля (КП) 27, 328
 - Ландау *см.* Ландау теория
 - Мория и Кавабата *см.* Мория и Кавабата теория
 - неупорядоченных сплавов 382
 - одноэлектронная 17, 319
 - псевдопотенциала 38, 62, 121
 - резонирующих валентных связей (РВС) 303, 312, 313
 - Стонера *см.* Стонера теория
 - свободных электронов 190
 - спиновых волн 148, 166
 - — самосогласованная (ССВТ) 307, 430, 435, 436
 - спиновых флуктуаций 20, 165, 167, 181, 182
 - среднего поля 141, 162, 164, 165, 352, 430, 432
 - углового момента 19, 40
 - удельного сопротивления Блоха *см.* Блоха теория удельного сопротивления
 - ферми-жидкости 20, 275, 369
 - — «маргинальной» 315
 - функционала плотности 50
 - хаббардовских ферромагнетиков 359
 - электронных корреляций 47
 - эффекта Керра магнитооптического 264
- Теплоемкость**
- магнитная 140, 142, 143, 296
 - решеточная 129, 132, 235
 - электронная 73, 82, 85, 99, 105, 134, 137, 142, 143, 149, 154, 167,

- 179, 203, 268, 275, 288, 293, 294,
315, 318, 366–368
- Термоэлектродвижущая сила
(термоэдс) 180, 205, 233–235,
237, 276, 283, 284
- Тябликова
— подход 184
— приближение 352
— расщепление 354
— уравнение 351
- Уравнение**
— Больцмана *см.* Больцмана
уравнение
— Борна *см.* Борна уравнение
— Дайсона *см.* Дайсона уравнение
— для намагниченности 147, 148,
159, 185, 354–356, 427, 435
— для парамагнитной
восприимчивости 186
— для теплового потока 205
— Кона и Латтинджера *см.* Кона и
Латтинджера уравнения
— Корринги–Кона–Ростокера (ККР)
см. Корринги–Кона–Ростокера
(ККР) уравнения
— кинетическое 207, 209, 214, 224,
253, 255, 261, 262, 403–408,
414–416
— Пуассона *см.* Пуассона уравнение
— приближения атомной сферы —
Корринги–Кона–Ростокера
(АSА–ККР) 42
— Стонера *см.* Стонера уравнения
— Тябликова *см.* Тябликова
уравнение
— Хартри *см.* Хартри уравнение
— Хартри–Фока *см.* Хартри–Фока
уравнение
— Шредингера *см.* Шредингера
уравнение
- Условие**
— Блоха *см.* Блоха условие
— «нестинга» 190, 311, 375, 376
- Фаликова–Кимбалла бесспиновая
модель** 289
- Фарадея эффект** 204, 263, 265
- Ферми**
— возбуждения 315, 383
— жидкость 86, 182, 183, 276, 284,
315, 316, 319, 369
— — «маргинальная» 311, 315
— интегралы 160, 162
— квазичастицы 302
— операторы 285, 312, 319, 320, 322,
323, 325, 330, 339, 345, 350, 351,
388
— поверхность (ПФ) 64, 86–91,
96–101, 121, 121, 182, 190, 191, 198,
199, 203, 211, 216, 222, 238, 241,
242, 247, 250, 257, 265, 312, 316,
317, 375
— соотношения коммутации 312,
325
— статистика 159, 271
— температура вырождения 301
— уровень 39, 45, 52, 63, 67, 70, 72,
85, 88, 91, 96, 101, 121, 134–136,
142, 143, 150, 152, 162, 163, 165,
166, 168, 171, 172, 174, 177–180,
187, 203, 215, 221, 223, 225,
230–234, 238, 265, 269, 272, 276,
279, 284, 286–288, 301, 303–305,
311, 315, 373, 381, 383, 393, 421,
422
— функция распределения 137, 167,
168, 178, 208, 221, 264, 272, 281,
290, 301, 362, 404, 407, 410, 422
— энергия 19, 134, 291
- Ферми–Дирака статистика** 134
- Фермионы**
— свободные 350
— тяжелые *см.* Системы с тяжелыми
фермионами
- Ферромагнетики** 91, 144, 181, 187,
188, 205, 225, 238, 251–253,
261–263, 275, 297, 353, 355, 356,
361, 364, 366, 369, 424, 429
- Гейзенберга *см.* Гейзенберга
ферромагнетики
— Кондо *см.* Кондо ферромагнетики
— коллективизированные 98, 159,
177, 180, 228, 359, 364, 366
— — сильные 167, 171, 179, 307

- — слабые 162, 165, 170, 182, 302, 367
- металлические 181, 347
- насыщенные 177, 179, 183, 393
- полуметаллические (ПМФ) 172, 174, 225, 264, 305, 369, 429
- Стонера *см.* Стонера ферромагнетики
- Хаббарда *см.* Хаббарда ферромагнетики
- Фишера—Лангера аномалии 284
- Формула
 - Аргиреса *см.* Аргиреса формула
 - де Женна *см.* Де Женна формула
 - Кубо *см.* Кубо формула
 - Линдемана *см.* Линдемана формула
 - Мория *см.* Мория формула
- Франка закон 245
- Фриделя
 - концепция 230, 232
 - модель 59, 108
 - правило сумм 231
- Функционал плотности (ФП) 36, 48
 - локальной (LDA) 49
 - локальной спиновой (LSD) 50
- Функция
 - Блоха *см.* Блоха функция
 - Бриллюэна *см.* Бриллюэна функция
 - водородоподобная 398
 - Грина *см.* Грина функция
 - распределения Бозе *см.* Бозе функция распределения
 - распределения Ферми *см.* Ферми функция распределения
 - Хартри—Фока *см.* Хартри—Фока функция
- Хаббарда
 - антиферромагнетики 375
 - гамльтониан 177, 375, 376, 379
 - корреляции 51, 181
 - модель 20, 21, 165, 183, 184, 187, 281, 303, 306, 310, 336, 346, 358, 359, 369, 375, 379, 381, 386, 387
 - вырожденная 77, 344, 386
 - — одномерная 316
 - — узкозонная 187, 429
 - операторы многоэлектронные (X-операторы) 278, 285, 318, 320, 324—328, 335, 339, 351, 353—355, 379, 386, 418
 - параметр 77, 109, 167, 181, 182, 289, 312, 337
 - подзоны 36, 181, 182, 316, 318, 364, 380, 385
 - представление 182
 - приближение 359
 - расщепление 168, 181, 316
 - системы сильно коррелированные 86, 183, 269
 - ферромагнетики 179, 184, 319, 359, 390
- Халдейна щель 435
- Хартри уравнение 44
- Хартри—Фока
 - метод 19, 20
 - потенциал 17
 - приближение 36, 45, 47, 50, 84, 85, 290, 291, 338, 344, 359, 375, 376, 378, 389
 - расщепление 165, 359, 360
 - уравнение 44
 - функция 83
 - энергия 118
- Хартри—Фока—Слэтера метод 43
- Хедина—Лундквиста потенциал 50
- Хилла критерий 192
- Холла
 - константа 238
 - коэффициент 203, 205, 207, 235, 239, 241, 249, 251—254, 257—259, 267, 284, 410, 416, 417
 - — аномальный 206, 251, 259, 266
 - — спонтанный 412
 - поле 245, 250, 252, 263
 - проводимость 356, 410
 - сопротивление 251
 - — удельное 259, 263
 - ток 416
 - эффект 204, 206, 207, 233, 238, 241, 245, 251—253, 257, 262, 267
 - — аномальный (АЭХ) 233, 238, 243, 251—259, 261—263, 388, 396, 403, 410, 414, 415

- антиферромагнитный 207
- квантовый 313, 356
- спонтанный 238, 241, 252, 255, 263
- ферромагнитный 207
- четный 206, 207
- Хознберга—Кона теорема 36, 47, 50, 317
- Хунда
 - обмен 172, 174
 - правила 21, 25, 28, 116, 198, 336
 - представления 28
 - термины 21
 - уровень 36, 84
- Частота**
 - магنونная 178, 347, 372, 374, 391, 433
 - спиновой волны 300, 349, 392
 - спиновых флуктуаций 281, 298, 300—302
- Швингера**
 - бозоны 307, 430, 432
 - представление 435
- Шоттки аномалия 294
- Шредингера уравнение 19, 37, 38, 40, 41, 43—45
- Шриффера модель 276
- Шубникова—де Гааза эффект 87
- Эйнштейна модель 130, 136
- Эйнштейна—де Гааза эффект 155
- Эмери модель 306
- Энтропия 102, 118, 120, 124, 140, 205, 294, 314, 369
 - магнитная 140, 276, 296
 - сплава 114
- Эттинсгаузена эффект 267
- Эффект
 - гальваномагнитный 98, 198, 238, 263, 266, 400
 - гибридации 58, 81, 420
 - гиротропный 265
 - Де Гааза—ван Альфена *см.* Де Гааза—ван Альфена эффект
 - Керра *см.* Керра эффект
 - Кондо *см.* Кондо эффект
 - кинетический 229, 233
 - корреляций 21, 36, 45, 47, 50, 82, 83, 109, 136, 142, 159, 162, 163, 165, 177, 204, 291, 318
 - кристаллического поля 21, 231, 279, 344
 - магнитоакустический 87
 - магнитокалорический 140
 - магнитооптический (МО) 263—266
 - магнитотермоэлектрический 205
 - многоэлектронный 70, 76, 78, 123, 274, 279, 289, 293, 303, 318
 - — спектроскопический 22
 - Нернста—Эттинсгаузена *см.* Нернста—Эттинсгаузена эффект
 - неквазичастичный 187
 - осцилляционный 87, 89, 90
 - поляронный 311
 - Риги—Ледюка *см.* Риги—Ледюка эффект
 - резонансный 87
 - релятивистский 40, 63, 81, 293
 - термомагнитный (ТМЭ) 266, 267
 - Фарадея *см.* Фарадея эффект
 - флуктуационный 159, 163, 165, 167, 170, 171
 - Холла *см.* Холла эффект
 - Шубникова—де Гааза *см.* Шубникова—де Гааза эффект
 - Эйнштейна—де Гааза *см.* Эйнштейна—де Гааза эффект
 - Эттинсгаузена *см.* Эттинсгаузена эффект
 - экранирования 83
 - электрон-магнетонного взаимодействия (спин-поляронный) 177
 - Яна—Теллера *см.* Яна—Теллера эффект
 - $\Delta\rho/\rho$ 204—206, 241, 245, 249, 250, 261, 262
 - — аномальный 262
 - — гигантский 233, 249
 - — нечетный 206, 207
 - — поперечный 247
 - — продольный 247, 249

Юм-Розери правило 121, 123, 191

Явления

— кинетические 388, 398, 403

— — аномальные 400, 402

— переноса 203—205, 227, 358

— — аномальные 204

— — электронные 203, 233

Яна—Теллера

— ионы 199

— эффект 199

As (актиний) 101, 111, 112

Ag (серебро) 70, 71, 123, 135, 210

Al (алюминий) 118, 123, 131

Au (золото) 70, 123, 125, 129, 135, 225, 269, 276

Ba (барий) 16, 57, 135

Ca (кальций) 57, 91, 96, 103, 123, 135

Cd (кадмий) 131

Ce (церий) 16, 17, 80, 82, 84, 102, 120, 187, 188, 201, 268, 274, 284, 288, 289, 296, 298, 317

Co (кобальт) 62, 63, 72, 76, 90, 91, 96, 98, 99, 125, 131, 144, 162, 170—172, 175, 194, 196, 198, 201, 202, 225, 230, 231, 233, 257, 264, 289

Cr (хром) 14, 57, 63, 90, 96—98, 114, 123, 136, 138, 144, 174, 190, 211, 223, 230, 250, 258, 269

Cu (медь) 22, 25, 62, 70, 71, 99, 103, 118, 121, 123, 135, 172, 210, 225, 230—232, 242, 269, 276, 280, 289

Du (диспрозий) 82, 188, 190, 201, 223, 258, 260

Er (эрбий) 188, 190

Eu (европий) 82, 109, 121, 187, 188, 201, 288, 395

Fe (железо) 57, 62, 63, 71—73, 90, 91, 96—99, 123—125, 131, 144, 158, 162, 170, 171, 175, 180, 187, 196, 198, 230—233, 246, 250, 257, 264, 269, 289, 364

Ga (галлий) 131, 232

Gd (гадолиний) 17, 82, 100, 109, 175, 187, 188, 191, 194, 226, 260, 261, 264

Ge (германий) 232

Hf (гафний) 63, 90, 97, 135, 149, 156, 211, 217, 218, 235, 242

Ho (гольмий) 188, 190, 201, 223

In (индий) 131

Ir (иридий) 39, 63, 69, 70, 99

K (калий) 118, 234

La (лантан) 16, 82, 97, 125, 235

Li (литий) 57, 91, 96, 118

Lu (лютеций) 82, 125, 190

Mg (магний) 123

Mn (марганец) 90, 98, 105, 109, 125, 144, 176, 177, 181, 223, 230, 231, 241, 258, 269

Mo (молибден) 59, 63, 71, 96, 98, 114, 123, 130, 138, 211, 218, 241, 246, 250

Na (натрий) 91, 96, 123, 234

Nb (ниобий) 58, 63, 97, 114, 118, 131, 135, 138, 149, 156, 231, 250

Nd (неодим) 17, 84, 121, 188, 201

Ni (никель) 21, 22, 26, 28, 62, 63, 71—73, 76, 90, 91, 96, 98, 99, 131, 143, 144, 158, 162, 164, 171, 172, 180, 181, 187, 196, 198, 225, 228, 230—233, 250—252, 256, 257, 264, 279, 280, 289

Np (нептуний) 192

Os (осмий) 63, 70, 99, 123, 156, 211, 217, 250

Pa (протактиний) 129, 192

Pb (свинец) 131, 172, 231

Pd (палладий) 63, 64, 70, 96, 99, 138, 149, 156, 162, 165, 166, 192, 235, 237, 242, 246, 250, 276, 289, 298

Pr (празеодим) 17, 84, 121, 136, 188, 201, 288

Pt (платина) 63, 69, 70, 99, 138, 156, 162, 192, 219, 225, 235, 237, 242, 246, 250, 265, 276, 298

Pu (плутоний) 19, 85, 111, 112, 121, 192, 193

Re (рений) 63, 70, 98, 99, 156, 217, 242, 243, 245, 246, 250

Rh (родий) 63, 91, 99, 231

- Ru (рутений) 63, 90, 99, 123, 156, 211, 231
- Sc (кремний) 62, 63, 71, 90, 97, 103, 124, 135, 148, 157, 218, 222, 235, 242, 250
- Sm (самарий) 17, 82, 121, 125, 175, 188, 192, 274, 288, 295, 395
- Sr (стронций) 57, 118, 123
- Ta (тантал) 63, 70, 97, 131, 135, 138, 149, 156, 213, 217, 242, 250
- Tb (тербий) 82, 100, 188, 190, 201, 258, 260
- Tc (технеций) 63, 90, 98, 231
- Th (торий) 19, 85, 101, 112, 129, 192, 298
- Ti (титан) 21, 63, 71, 81, 96, 97, 118, 124, 135, 138, 148, 149, 156, 211, 218, 222, 230, 235, 242, 245, 250
- Tm (тулий) 82, 187, 189–191, 200, 274, 287, 288
- U (уран) 85, 129, 192, 268, 298
- V (ванадий) 57, 62, 63, 68, 71, 97, 105, 114, 118, 123, 124, 131, 135, 138, 148, 149, 156, 213, 217, 222, 230, 242, 250, 279
- W (вольфрам) 63, 70, 96, 98, 123, 138, 211, 217, 218, 241, 250
- Y (иттрий) 63, 97, 100, 135, 149, 156, 157, 170, 175, 218, 231, 274
- Yb (иттербий) 82, 100, 121, 187, 189, 201, 268, 274, 284, 288, 305
- Zn (цинк) 103, 121, 131, 232, 269
- Zr (цирконий) 63, 69, 71, 76, 97, 131, 135, 138, 149, 156, 211, 217, 218, 231, 242, 243, 245, 249

Научное издание

Ирхин Валентин Юрьевич

Ирхин Юрий Павлович

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ
В *d*- И *f*-МЕТАЛЛАХ И ИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Рецензент *Ю. Н. Скрябин*

Научный редактор *В. И. Гребенников*

Редакторы *Л. А. Урядова, А. В. Ерофеева*

Технический редактор *А. В. Зарубин*

Корректоры *Г. Н. Старкова, Н. В. Каткова*

Компьютерная верстка — *А. В. Зарубин*

❦

С отзывами обращаться: Valentin.Irkhin@imp.uran.ru

http://www.imp.uran.ru/ktm_lab/irkhin/

Формат 60 × 84 1/16. Гарнитура Таймс.