

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 $3d^5 4s$ (вместо $3d^4 4s^2$), а медь $3d^{10} 4s$ (вместо $3d^9 4s^2$). 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 $d^9 s$, 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

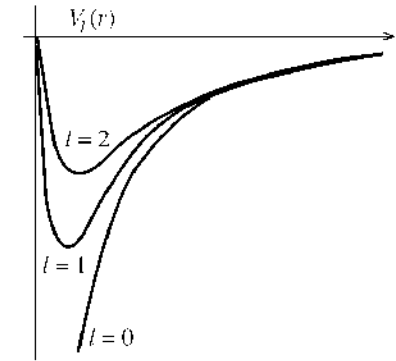


Рис. 1.1. Эффективный потенциал для водородоподобного атома

Таблица 1.1
Атомные конфигурации и основные термы для свободных атомов и ионов M^{2+} , а также третьи ионизационные потенциалы (эВ) в d -рядах

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$3d$	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
$4d$	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}	$d^{10} s$
$5d$	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^3 s^2$	$d^4 s^2$	$d^5 s^2$	$d^6 s^2$	$d^7 s^2$	$d^9 s$	$d^{10} s$
$3d$	$^2 D_{3/2}$	$^3 F_2$	$^4 F_{3/2}$	$^7 S_3$	$^6 S_{5/2}$	$^5 D_4$	$^4 F_{9/2}$	$^3 F_4$	$^2 S_{1/2}$
$4d$	$^2 D_{3/2}$	$^2 F_2$	$^6 D_{1/2}$	$^7 S_3$	$^6 D_{9/2}$	$^5 F_5$	$^4 F_{9/2}$	$^1 S_0$	$^2 S_{1/2}$
$5d$	$^2 D_{3/2}$	$^3 F_2$	$^4 F_{3/2}$	$^5 D_0$	$^6 S_{5/2}$	$^5 D_4$	$^4 F_{9/2}$	$^4 D_3$	$^2 S_{1/2}$
M^{2+}	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
$3d, 4d, 5d$	$^2 D_{3/2}$	$^3 F_2$	$^4 F_{3/2}$	$^5 D_0$	$^6 S_{5/2}$	$^5 D_4$	$^4 F_{9/2}$	$^3 F_4$	$^2 D_{5/2}$
$3d$	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 актинидов. Редкие земли и актиниды (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 актиниды демонстрируют разнообразные валентные состояния

R	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu			
	$f^0 d$	$f^1 d$	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			
	$f^1 d$	$f^8 d$	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^1	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
	$f^0 d^1$	$f^0 d^2$	$f^2 d^1$	$f^3 d^1$	$f^5 d^0$	$f^6 d^0$	$f^7 d^1$	$f^7 d^1$	$f^8 d^1$	$f^{10} d^0$
	$^2D_{3/2}$	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 Ba 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 sp -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 Ba 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

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

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 туннелированием 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:

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

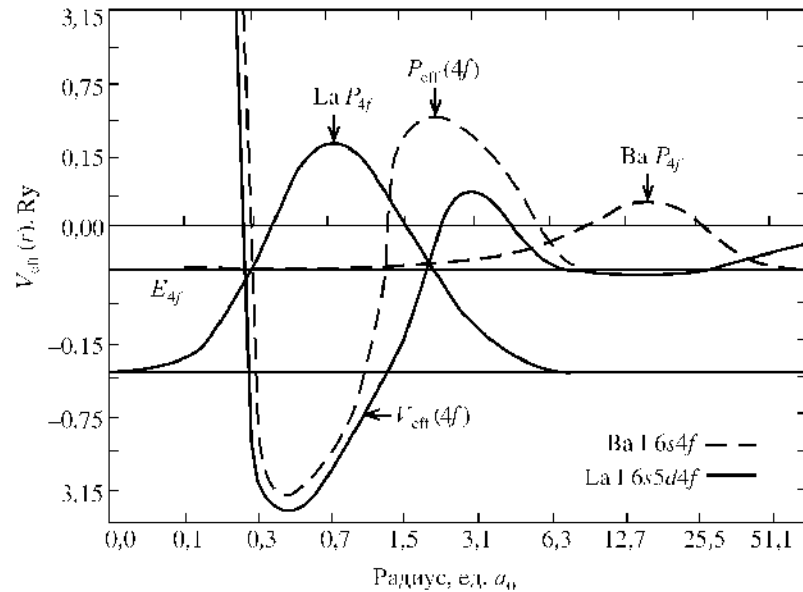


Рис. 1.2. Эффективный потенциал V_{eff} и радиальные волновые функции $P_{4f}(r)$ для Ba I (штриховые линии) и La I (сплошные линии) [18]

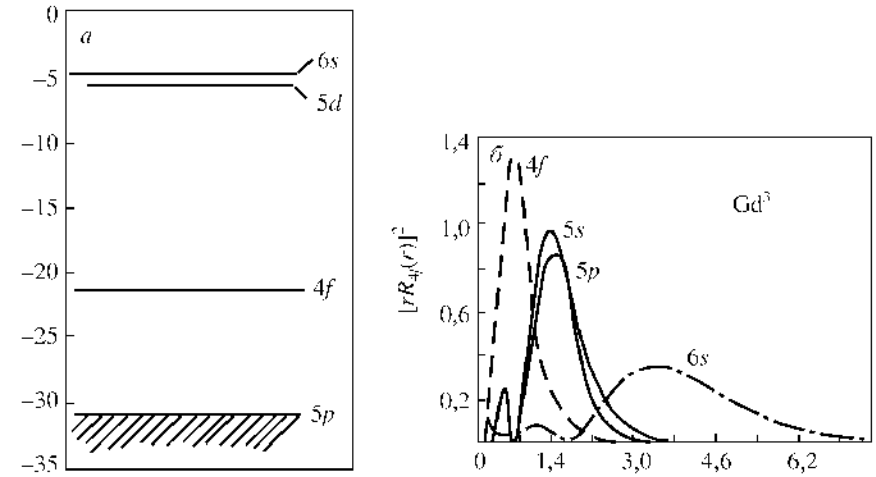


Рис. 1.3. Энергетические уровни (эВ) внешних атомных электронов в атоме Gd [19] (а) и радиальное распределение зарядовой плотности Хартри–Фока для $4f$ -, $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -электронов иона Gd^{3+} [16] (б)

(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, $3d$ -электроны значительно более локализованы, чем $4d$ - и особенно $5d$ -электроны. Это объясняет тот факт, что магнитное упорядочение, связанное с существованием локальных моментов, возникает только для $3d$ -металлов. Подобное отличие в степени локализации имеет место между $4f$ -электронами в редкоземельных элементах и $5f$ -электронами в актинидах. В легких актинидах (от Th до Pu) $5f$ -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 $F^{(2)}$ (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 $\Delta F^{(2)}/F^{(0)}$, 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-спутеллит 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-спутеллита во всех случаях коррелируют с энергией этих L_3VV -пиков. 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. Перекрывание 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

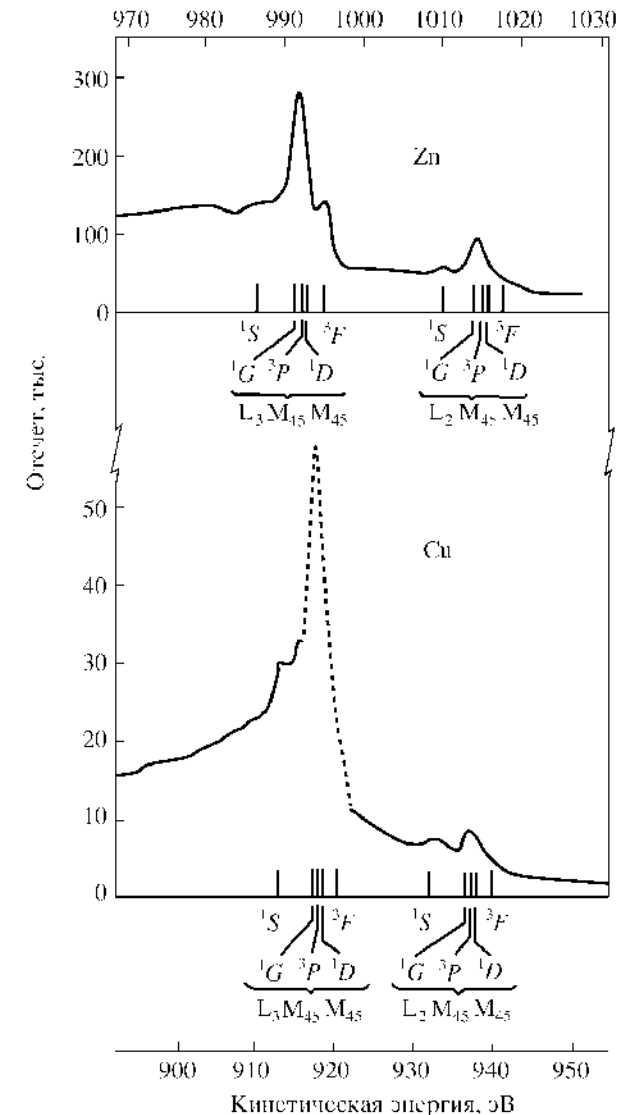


Рис. 1.4. Экспериментальные $L_{2,3}M_{45}M_{45}$ оже-спектры для меди и цинка. Атомные мультиплетные структуры показаны как линии под спектрами [36]

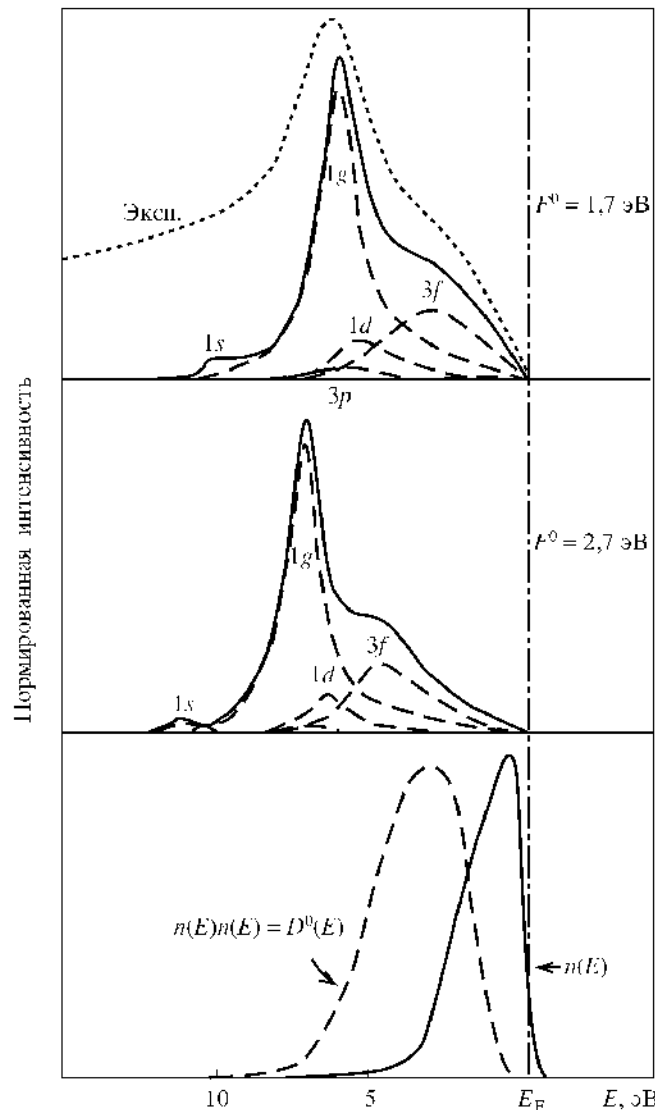


Рис. 1.5. Влияние мультиплетов на L_3VV оже-спектры никеля. Нижняя панель — XPS VB после вычитания плотности состояния сателлита и самосогласованное $D^0(E)$. Средняя и верхняя панели — экспериментальные спектры и вычисленные вклады от отдельных d^8 -термов с различными значениями слэтеровских интегралов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

$$V_{cf} \ll V_{so} \ll V_Q, \tag{1.9}$$

имеем схему связи

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

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

$$V_{so} \ll V_{cf} \ll V_Q, \tag{1.11}$$

\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 $\mu_B LH / V_{cf}$ 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

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

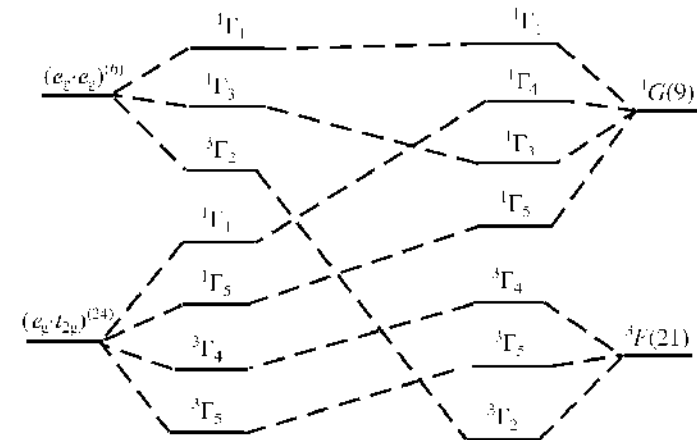


Рис. 1.6. Интерполяционная схема уровней для иона $Ni^{2+} (d^8)$ в кристаллическом поле. Числа в скобках обозначают вырожденные состояния

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^μ . 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,

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

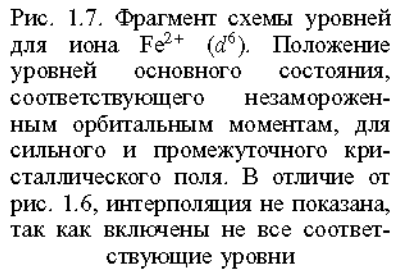
$$V_2^1 = V_2^{-1} = \frac{1}{2} \alpha_J \langle r^2 \rangle [J^x J^z + J^z J^x],$$

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 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

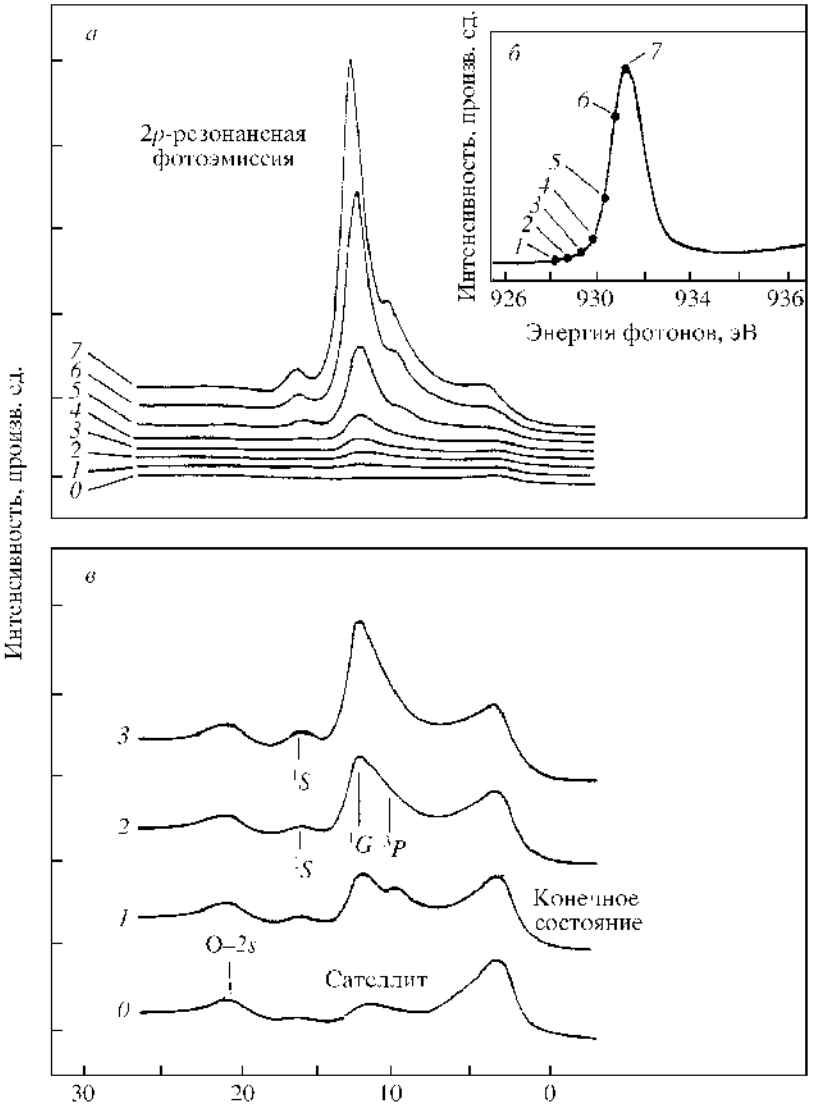


Рис. 1.8. Эксперимент по резонансной фотоэмиссии на CuO : (а) — спектр с энергиями фотонов в точке $2p$ резонанса, (б) — резонансная интенсивность, (в) — некоторые спектры в расширенном масштабе [47]

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

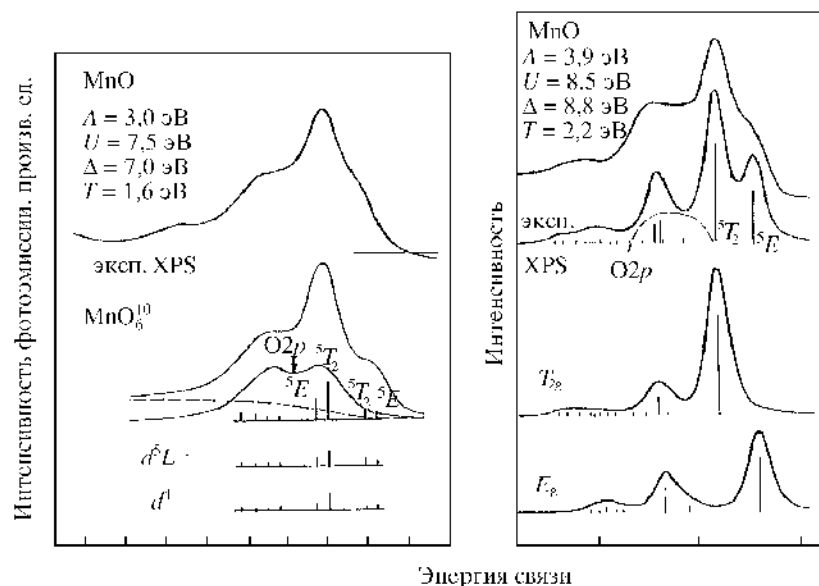


Рис. 1.9. XPS-спектр валентной полосы MnO и анализ спектров в кластерном вычислении двух групп [48, 49]

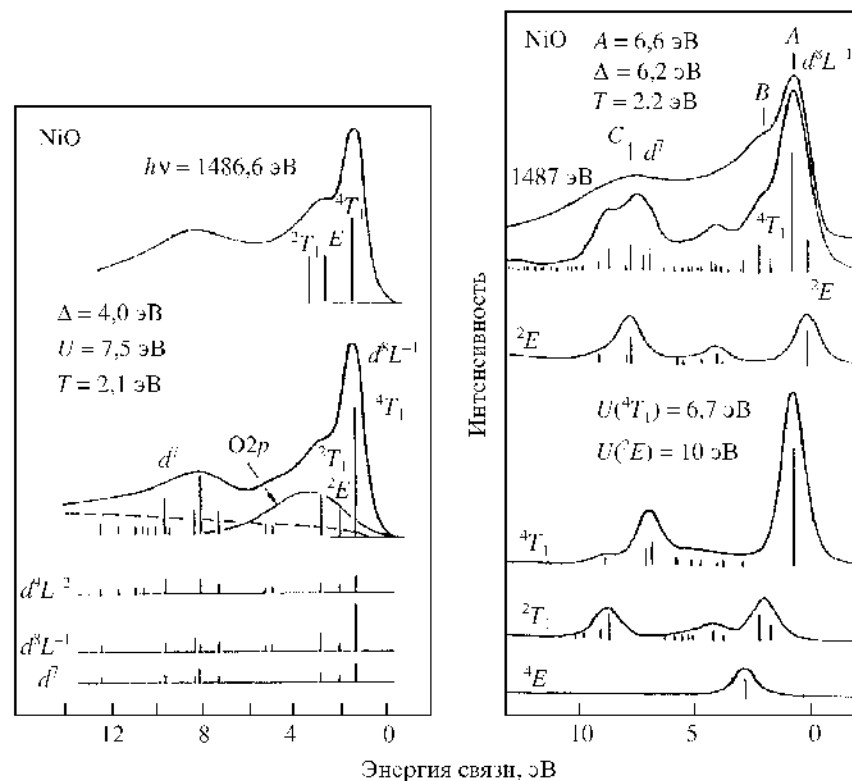


Рис. 1.10. Сравнение экспериментального спектра валентной полосы NiO с результатами кластерного вычисления [50, 51]

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 полного 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 $d^8 L^{-1}$.