

PACS numbers: 71.10.Fd, 75.10.-b, 75.20.Hr, 75.30.-m, 75.40.Cx, 75.75.+a, 77.80.Bh

Ковалентно-зонная модель конденсированного состояния

А. И. Мицек

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Кулоновское взаимодействие пары электронов \mathbf{r} , соседних ионов \mathbf{R}_j в представлении сильной связи сводится либо к энергии ковалентной связи (Γ), либо к интегралу перескока (t), которые вычисляются для двумерных систем типа фуллеренов (ФУЛ) и нанотрубок углерода (НТУ). Теория полупроводниковых (п/п) систем дает зависимость энергии связи $\Gamma(T)$ от температуры T , обусловленную флуктуациями химических (ковалентных) связей (ФХС). Рассчитанные п/п-характеристики (ширина запрещенной полосы $E_g(T)$, эффективные массы электронов m_e^* и дырок ($|m_h^*| > m_e^*$), электросопротивление (\mathcal{E}) и пр.) зависят от набора параметров Γ и ФХС. Каталитические свойства ФУЛ и НТУ, аккумуляция водорода в них, работа выхода выражаются через $\Gamma(T)$. Точность расчетов обусловлена определенностью задания многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) в пространствах Фока. Атомная и магнитная диаграммы Fe создаются конкуренцией зонных и ковалентных (в представлении МЭОС) $3d-t_{2g}$ - и e_g -электронов. Антисвязующие электроны соседних узлов γ -Fe образуют антиферромагнитный (АФМ) порядок. Его температура Нееля $T_N < 10^2$ К определяется АФМ-обменом ($A_{ex}^* \sim \Gamma^c$) и растет при уменьшении размера (в наночастицах $T_N > 10^2$ К), что объясняется увеличением $|\Gamma^c|$ на поверхности частицы. При $T < T_M$ локализация t_{2g} -электронов в ковалентное состояние со спином S_r в узле \mathbf{r} приводит к ферромагнитному (ФМ) порядку α -Fe при $T < T_c \sim A_{ex}^t(T)$. Зависимость $T_M(B)$ от магнитного поля B (даже при наличии ФМ-фазы) усиливается конкуренцией зонной и ковалентной энергий t_{2g} -электронов. Наблюдаемые нелинейности для намагниченности $M^2(T)$ и восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ интерпретируются как следствие перенормировки $A_{ex}^t(T)$ спектром ФХС. Теория сегнетоэлектрических (СЭ) фаз диэлектриков в деформационной СЭ-модели интерпретирует квадратичную зависимость СЭ-поляризации $P(T)$ и ее скачок $P(T_c) \sim P(0)$ в точках T_c переходов первого рода для BaTiO_3 и других СЭ-кристаллов.

Кулонівська взаємодія пари електронів \mathbf{r}_i сусідніх йонів \mathbf{R}_j в представленні сильного зв'язку зводиться або до енергії ковалентного зв'язку (Γ), або ж до інтеграла перескоку (t), які обчислюються для двовимірних систем типу фуллеренів (ФУЛ) і нанотрурок вуглецю (НТВ). Теорія напівпровід-

никових (н/п) систем дає залежність енергії зв'язку $\Gamma(T)$ від температури T , зумовлену флюктуаціями хемічних (ковалентних) зв'язків (ФХЗ). Розраховані н/п-характеристики (ширина забороненої смуги $E_g(T)$, ефективні маси електронів m_e^* і дірок ($|m_h^*| > m_e^*$), електроопір (ЕО) та інші) залежать від набору параметрів Γ і ФХЗ. Каталітичні властивості ФУЛ і НРВ, акумуляція водню в них, робота виходу виражаються через $\Gamma(T)$. Точність розрахунків є зумовленою означеністю задавання багатоелектронних операторних спінових (БЕОС) у просторах Фока. Атомові та магнетні діаграми Fe є обумовленими конкуренцією зонних і ковалентних (у представленні БЕОС) $3d-t_{2g}$ - і e_g -електронів. Антязв'язувальні електрони сусідніх вузлів γ -Fe утворюють антиферомагнетний (АФМ) порядок. Його Неєлева температура $T_N < 10^2$ К визначається АФМ-обміном ($A_{ex}^* \sim \Gamma^e$) і росте при зменшенні розміру (в наночастинках $T_N > 10^2$ К), що пояснюється збільшенням $|\Gamma^e|$ на поверхні частинки. При $T < T_M$ локалізація t_{2g} -електронів у ковалентний стан зі спіном S_r у вузлі r призводить до феромагнетного (ФМ) порядку α -Fe при $T < T_c \sim A_{ex}^t(T)$. Залежність $T_M(B)$ від магнетного поля B (навіть за наявності ФМ-фази) підсилюється конкуренцією зонної і ковалентної енергій t_{2g} -електронів. Нелінійності для намагнетованості $M^2(T)$ і сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$, які спостерігаються експериментально, інтерпретуються як наслідок перенормування $A_{ex}^t(T)$ спектром ФХЗ. Теорія сегнетоелектричних (СЕ) фаз діелектриків у деформаційній СЕ-моделі інтерпретує квадратичну залежність СЕ-поляризації $P(T)$ і її стрибок $P(T_c) \sim P(0)$ у точках T_c переходів першого роду для BaTiO₃ та інших СЕ-кристалів.

The Coulomb interaction of electron pair in r_i of neighbour ions at R_j within the tight-binding representation comes either to the covalent-bond energy (Γ) or to the hopping integral (t) that is calculated for two-dimensional systems such as fullerenes (FUL) and carbon nanotubes (CNT). The theory of semiconductor (s/c) systems leads to the dependence of bond energy $\Gamma(T)$ on temperature T , which is caused by the chemical (covalent) bond fluctuations (CBF). The calculated s/c characteristics (forbidden-band width $E_g(T)$, effective mass of electrons m_e^* and holes ($|m_h^*| > m_e^*$), electrical resistance (ER), etc.) depend on the set of parameters— Γ and CBF. The catalytic properties of FUL and CNT, the hydrogen accumulation into them, the work function are expressed through $\Gamma(T)$. The calculation precision is conditioned by the definiteness of introduction of the many-electron operator spinors (MEOS) in the Fock spaces. Fe atomic and magnetic diagrams are caused by the competition of band and covalent (within the MEOS representation) $3d-t_{2g}$ - and e_g -electrons. Antibonding electrons of neighbour sites in γ -Fe form antiferromagnetic (AFM) order. Its Neel temperature $T_N < 10^2$ K is determined by the AFM exchange ($A_{ex}^* \sim \Gamma^e$) and rises when particle-size is decreased (in nanoparticles, $T_N > 10^2$ K) that is explained by the $|\Gamma^e|$ increase on a particle surface. At $T < T_M$, the t_{2g} -electrons' localization in the covalent state with S_r spin at the r site leads to the ferromagnetic (FM) order of α -Fe when $T < T_c \sim A_{ex}^t(T)$. The dependence $T_M(B)$ on magnetic field B (even in the presence of FM phase) is strengthened by the competition of band and covalent energies of t_{2g} -electrons. The observed nonlinearities for magnetization $M^2(T)$ and susceptibility $\chi^{-1}(T)$ are interpreted as the effect of $A_{ex}^t(T)$ renormalization by CBF spectrum. The theory of ferroelectric (FE) phase of dielectrics within the de-

formation FE model interprets the square-law dependence of FE polarization $P(T)$ and its jump $P(T_c) \sim P(0)$ in the first-kind transition points T_c for BaTiO₃ and other FE crystals.

Ключевые слова: ковалентные связи и зоны проводимости, многоэлектронные операторные спиноры, флуктуации химической связи, запрещенная полоса, подвижности электронов и дырок, α -Fe- γ -Fe переход, ковалентная природа спинового обмена и поляризации сегнетоэлектриков.

(Получено 12 мая 2005 г.)

ЧАСТЬ 1. ПОЛУПРОВОДНИКИ (ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ УГЛЕРОДА)

1. Введение. Химические связи, квантование

Конденсация атомов в химическое соединение (кристалл и т.п.) сопровождается превращением их в ионы с понижением суммарной кулоновской (электростатической) энергии. Простейшая модель гетерополярной (ГЕ) связи состоит в разделении их на катионы, теряющие z_1 валентных электронов (сверх заполненных оболочек), и анионы, захватывающие z_2 этих электронов до заполнения (в идеале полного) своих внешних оболочек. Такая пара (\mathbf{R}_j) ионов создает ГЕ-связь кулоновским притяжением

$$E_{\text{at}}^{(12)} = \frac{-z_1 z_2 e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}. \quad (1.1)$$

Для многоатомной системы с разными ионами в элементарной ячейке формула (1.1) энергии ГЕ-связи легко обобщается. Изменения в энергии связей E^B

$$E^B = \mp \sum_{ij} \frac{z_i z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad E^A = \sum_{ij} (E_j^a - E_j^i), \quad (1.2)$$

для разных (–) или одноименных (+) ионов сопоставляется с затратами E_0 энергии ионизации (перехода из атомного (E^a) в ионное (E^i) состояние).

Камнем преткновения количественной детализации такой ГЕ модели выступает вычисление энергии E_j^i и заряда z_j аниона (см. ниже разд. 7). Потеря катионами валентных электронов рассчитывается уже в боровской модели атома [1], но процесс захвата избыточных (по отношению к нейтральному атому) электронов не столь очевиден в простой квантовой модели. Поэтому расчет ГЕ-связи (обычно классический) часто ограничивается подбором межатомных потенциалов в форме многочленов от расстояния $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$.

Более последовательными в квантовом представлении оказываются расчеты гомополярной (ГО), ковалентной или металлической (зонной), связи. Состояние катиона (в узле решетки \mathbf{R}_j) удовлетворительно задается энергией ионизации E_0 и эффективным (экранированным) зарядом $z_j^* \neq z_j$. Включение ГЕ-связи в такую систему расчета (в частности, при добавлении анионов) решается добавлением упомянутых межатомных потенциалов. Поскольку многие свойства вычисляются в моделях, основанных на перемещениях электронов, то квантовое рассмотрение ГО-связей и классическое ГЕ-связей оказывается достаточным.

В атоме электроны собраны в оболочки, заполненные или незаполненные. В молекулах электронные оболочки деформированы: 1) ионы электрически активны (катионы или анионы) и между ними ионная связь; 2) внешние (валентные) электроны уходят на ковалентные межионные (но внутримолекулярные) орбиты. В случае 1) электроны локализованы на ионах, образуя ГЕ-связи. В случае 2) электроны ограничено делокализованы, но (с точностью до соотношений неопределенности Гайзенберга) число электронов на ион остается тем же, что и в нейтральном (изолированном) атоме. Такую ГО-связь можно задать условием постоянства (локализации) числа ковалентных электронов на узле решетки (или молекулы).

При образовании металлического состояния (потенциального «ящика» для освобожденных электронов) энергии перескоков электронов между узлами доминируют над ковалентной связью. Освобожденные электроны делокализуются уже не внутри локализованной группы ионов (молекулы или кластера), но свободно передвигаются (перескакивают) в объеме всего «ящика». ГО-металлическая связь, как и ГО-ковалентная, также, вообще говоря, локализует химический электрон. Но уже не внутри молекулы, а внутри всего «ящика», что дает повод называть такие (зонные) электроны свободными. Они образуют непрерывные (с точностью до размерного квантования) полосы (зоны) энергии. Уменьшение размеров металла до нанометровых сближает предельные случаи ГО-связи (металлическую и ковалентную). Переход между ними активно исследуется (квантовые ямы, точки и т.п.). Постановка этой проблемы удобна в приближении сильной связи на стыке первичного и вторичного квантования.

Химические связи возникают как следствие межэлектронного (многоэлектронного) взаимодействия. Соответствующий кулоновский гамильтониан [1]

$$H^C = \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \dots \quad (1.3)$$

в обычно используемых приложениях достаточно хорошо аппроксимируется первым членом (1.3) кулоновского отталкивания пары

электронов в точках \mathbf{r}_j . Мультипольные члены (1.3) определяются симметрией ближайшего окружения (узлов \mathbf{R}_j) данного узла \mathbf{R}_i [2]. Их учет оказывается важным для длиннопериодных (геликоидальных и т.п.) структур; см. [2].

Для каждой пары взаимодействующих ионов включение (1.3) приводит к расщеплению факторизованной волновой функции $\Psi(\mathbf{R}_j, \mathbf{r}_j)$ пары ионов \mathbf{R}_j , выделяющих для связи по одному электрону \mathbf{r}_j . В отличие от ГЕ-притяжения (1.1) пары ионов разного знака, гамильтониан (1.3) описывает ГО-связь. На ковалентной орбите (общей для обоих ионов) взаимодействие своего электрона ($\mathbf{r}_i \in \mathbf{R}_i$) с чужим остовом j -иона можно рассматривать как возмущение в модели сильной связи [3]. Далее, перескок электрона ($\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{R}_j$) и делокализация электрона \mathbf{r}_i способствует образованию зонной структуры металла. Отталкивание пары электронов ($\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j \in \mathbf{R}_i$) на одном из узлов \mathbf{R}_i выделяет из (1.3) член Хаббарда [4].

Несмотря на простоту схемы, интегральный расчет соответствующих энергетических параметров в трехмерном случае затруднен. Препятствием служит неоднородность плотности электронов в молекуле (элементарной ячейке кристалла). Она может выражаться как несоответствие оболочечной модели атома реальному объекту, например, в форме деформаций атомных волновых функций многоэлектронной корреляцией [1–5]. Ситуация несколько упрощается для одномерных (например, линейных молекул) или двумерных структур (фуллеренов (ФУЛ), нанотрубок углерода (НТУ) и др.).

В первичном квантовании решаем уравнение Шрёдингера для пары ионов \mathbf{R}_j с парой электронов \mathbf{r}_j на их внешних (валентных) оболочках. Для связи с вторичным квантованием работаем в антисимметричном функциональном пространстве Фока [1]. Волновая функция электронной структуры

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \prod_i \Psi_i(\mathbf{r}_i), \quad [a_i, a_j^+]_+ = \delta_{ij}, \quad \Psi_i = \psi_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)a_i. \quad (1.4)$$

В приближении сильной связи

$$\Psi_i = \psi_{ni}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i) + \Delta\psi_i \quad (1.5)$$

для одноионного состояния с главным n и орбитальным l квантовыми числами [1]. Ферми-операторы a_i обеспечивают антисимметрию (1.4).

Уравнение

$$H\Psi = E\Psi, \quad H = \sum_i H_i + H_{12}, \quad H_i(n, l)\psi_i \cong E_{nl}\psi_{ni} \quad (1.6)$$

основывается на одноатомных уравнениях Шрёдингера с атомными функциями ψ_{nl} и уровнями энергии E_{nl} . Гамильтониан взаимодействия пары катионов

$$H_{12} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{(e\tilde{z})^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \quad (1.7)$$

состоит из ГО- (первый член) и части ГЕ- (ионной, второй член) связи. Нас интересует первый член. Ионная связь в данной форме (координаты узлов \mathbf{R}_j заданы жесткостью решетки или ближним порядком аморфной (жидкой) среды) определяется эффективным зарядом \tilde{z} иона.

Иллюстрация применения предлагаемой модели распадается на три части. Электронное строение и численные расчеты ковалентной энергии ГО-связи Γ , параметров Хаббарда U и интегралов перескока t зонных электронов полупроводников (п/п) приводятся в части 1. Расчеты для ns - и np -электронов доводятся до числа в двумерном случае ФУЛ и НТУ. Взаимосвязь ковалентных и металлических электронов рассчитывается на примере Fe в части 2. Модель описывает количественно устойчивость ферромагнитной (ФМ) ОЦК(α)- и антиферромагнитной (АФМ) ГЦК(γ)-фаз. Для полноты картины в части 3 рассчитывается диэлектрик на примере сегнетоэлектрического (СЭ) перовскита. Переход 1 рода и СЭ-свойства ниже T_c и в окрестности перехода рассчитаны в модели смещения иона Ti кристалла BaTiO₃ из его положения в кубическом (параэлектрическом) состоянии.

2. Ковалентная связь. Двумерный полупроводник (ФУЛ и НТУ)

Учитываем ковалентную основу п/п кристаллов [5], в частности, углеродных фаз (алмаза, графита и т.п.). Переводим проблему в рамки модели Гайтлера–Лондона [3,6]. Переходим к системе ее уравнений во вторичном квантовании. Умножаем обе стороны уравнения (1.6) на Ψ^+ и интегрируем по электронным координатам. Кроме (1.3)–(1.7), используем тождества

$$(\psi_i^* a_i^+ | a_j \psi_j) = \delta_{ij}, \quad \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 = \mathbf{f}, \quad (a_i^+ \psi_i^* | H_j | \psi_i a_i) = E_{ni} \delta_{ij}. \quad (2.1)$$

Получаем первое уравнение системы

$$(\Psi_2^+ \Psi_2) H_1 \Psi_1 + (\Psi_2^+ H_2 \Psi_1) \Psi_2 + (\Psi_2^+ H_{12} \Psi_1 \Psi_2) = E (\Psi_2^+ \Psi_2) \Psi_1, \quad (2.2)$$

в котором второй член зануляется. Умножаем далее (2.2) на $\psi_1^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)$ и получаем первое уравнение Гайтлера–Лондона в представлении вторичного квантования

$$(E - E_1) a_1 + \hat{\Gamma}_{12} a_2 = 0, \quad \hat{\Gamma}_{12} = \Gamma(\mathbf{f}) a_2^+ a_1, \quad E_j = E_{ni}. \quad (2.3)$$

Ковалентный параметр

$$\Gamma(\mathbf{f}) = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_1^* \psi_2^* H_{12} \psi_1 \psi_2 \quad (2.4)$$

зависит от расстояния f между ионами. При $\mathbf{f} = \mathbf{0}$ параметр (2.4) переходит в параметр Хаббарда (см. ниже разд. 3).

Переставляем ψ_1^* и ψ_2^* и меняем порядок интегрирования в (2.2). Получаем второе уравнение системы. В итоге [6]

$$\begin{cases} (E - E_1)a_1 + \widehat{\Gamma}_{12}a_2 = 0, & \Gamma_{21} = \Gamma_{12}^+, \quad E^\pm = E_{nl} \pm |\Gamma|, \\ \widehat{\Gamma}_{21}a_1 + (E - E_2)a_2 = 0. \end{cases} \quad (2.5)$$

Общая форма решения системы (2.5) при $E_2 \neq E_1$

$$E^\pm \cong E_j \pm \frac{|\Gamma_{12}|^2}{|E_1 - E_2|} \quad (2.5')$$

позволяет рассматривать ионы разного типа. Модель Гайтлера–Лондона предполагает локализацию электронов \mathbf{r}_j около узлов \mathbf{R}_j . Перескоки зонных электронов (образование электронных зон) требует выхода за рамки (2.5); см. разд. 3.

Обобщаем схему Гайтлера–Лондона на $n \geq 1$ ковалентных электронов. Новая волновая функция (σ — спиновые матрицы)

$$\Psi^{(n)}(\mathbf{R}_i) = \prod_{\mu=1}^n \psi_\mu^*(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_i) a_{i\mu}^+, \quad \widehat{D}_i^n = \{d_{i\mu} c_{i\sigma}\}, \quad d_{i\sigma} = \prod_{\mu=1}^n a_{i\mu\sigma}^+, \quad d^+ = \bar{d}, \quad (2.6)$$

для электронов одной атомной оболочки (идентичных $\psi_\mu^* = \psi_{nlm}$) представляется многоэлектронным операторным спинором (МЭОС) [6] $\widehat{D}_i^{(n)}$.

В отличие от металлической связи (от зонных электронов), ковалентные электроны локализованы на связях. Это ограничение проще всего выразить условием локальности [6]

$$d_{i\sigma} \bar{d}_{i\sigma} = 1 = \widehat{D}_i \widehat{\bar{D}}_i = \text{Sp}_\sigma c_{i\sigma}^2, \quad \frac{(1 + \sigma \mathbf{S}_i)}{2} = c_{i\sigma}^2. \quad (2.7)$$

Явно выделяется спиновый фактор МЭОС для ионного спина \mathbf{S}_i . Естественно обобщается и выражение (2.3) для гамильтониана ковалентной связи

$$H^{\text{cov}} = -\Gamma_{ij} \widehat{D}_i \widehat{\bar{D}}_j, \quad d_{\mathbf{r}} = d_0 + \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \bar{\rho}^2 = d_0 \bar{d}_0, \quad \langle \bar{\rho}^2 \rangle = \rho_0^2. \quad (2.8)$$

Оно позволяет на решетке узлов \mathbf{r} определить полосы тепловых возбуждений электронной (ковалентной) подсистемы. Фурье-образы МЭОС ($d_{\mathbf{k}}$) определяют флуктуации химической связи (ФХС). Однородная часть МЭОС $\rho_0^2(T)$ отвечает за термодинамиче-

скую устойчивость фазы конденсированного состояния (КС).

Численные расчеты параметра ковалентной связи ионов Γ в состояниях $(n_j l_j)$ сводятся к интегралам

$$\Gamma(\mathbf{f}) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{\left(\prod_{j=1}^2 |\psi_{n_j l_j}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)|^2 \right) z_1 z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 = \mathbf{f}) \quad (2.9)$$

для зарядов z_j связующихся j -ионов. Расчеты упрощаются для двумерных систем (ФУЛ и НТУ). Ионы углерода C^{4+} ($z_j=4$) образуют ковалентные связи с участием $2s$ - и $2p$ -электронов. Подставляем в (2.9) атомные ns - или np -функции ($n=1, 2, 3$) и находим величины $\Gamma(\mathbf{f})$ для двумерных систем, стабилизированных связями Н-Н ($1s$ -функции), С-С ($2s$ -функции) и Si-Si ($3s$ - и $3p$ -функции). Рассчитанные зависимости ковалентной энергии Γ от расстояния f между ионами см. на рис. 1, а [7].

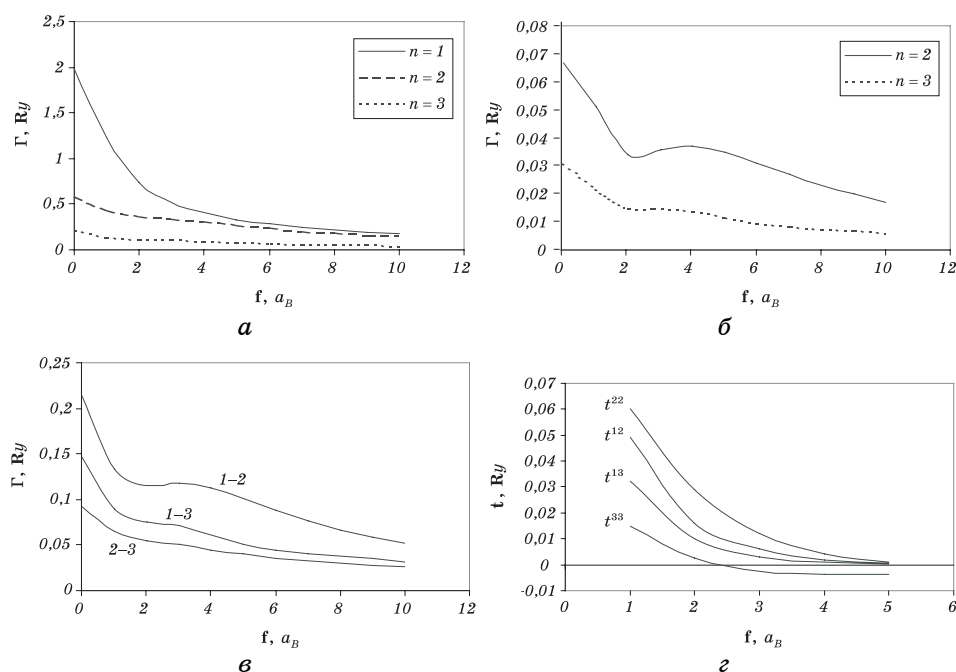


Рис. 1. Рассчитанные (в ридбергах, Ry) зависимости от расстояния f (в боровских единицах $a_B \cong 0,05$ нм): а) — ковалентного параметра Γ для связи через ns -электроны ($n=1, 2, 3$); б) — то же для np -электронов ($n=2$ или 3); в) — то же для связи через $1s$ - $2s$ -электроны (кривая 1-2), через $1s$ - $3s$ -электроны (кривая 1-3), через $2s$ - $3s$ -электроны (кривая 2-3); г) — интегралов перескока между соседними ионами t^{12} и t^{13} (для перескока $1s$ -электрона на $2s$ - или $3s$ -орбиты), t^{22} и t^{33} (для перескоков между одинаковыми $2s$ - или $3s$ -орбитами ионов).

Численно рассчитываем также $\Gamma(f)$ для разных ионов, пары которых находятся в состояниях $(1s-2s)$, $(1s-3s)$ и $(2s-3s)$ [6]:

$$\Gamma^{nn'}(f) = e^2 z_n z_{n'} \int x dx \int y dy \int \frac{dt |\Psi_{ns}(x)|^2 |\Psi_{n's}(y)|^2}{|x - yt + f|}, \quad (2.10)$$

где введен угол Θ между векторами \mathbf{r}_j и переменные интегрирования

$$x = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|, \quad y = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|, \quad t = \cos\Theta. \quad (2.11)$$

Значения (2.10) показаны на рис. 1, б, аналогично рис. 1, а, в единицах Ry , как функции расстояния f в атомных единицах (боровских радиусах $a_B \cong 0,05$ нм).

3. Металлическая связь. Параметр Хаббарда

Делокализация электрона из остова иона (с узла \mathbf{R}_1) начинается с перескока на соседний узел \mathbf{R}_2 . Расчет интеграла перескока $t^{nn'}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$ требует выхода за пределы модели Гайтлера–Лондона. Однако в приближении сильной связи можно использовать схему расчета разд. 2. Используем снова уравнение Шредингера (1.6).

Умножаем его слева на

$$\Psi_1^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2) \Psi_2^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \text{ при } \int d\mathbf{r}_1 \Psi_1^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2) \Psi_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \cong 0. \quad (3.1)$$

Получаем оператор перескока и зонное решение уравнения Шредингера:

$$\hat{t}^{nn'} = a_1^+(\mathbf{R}_2) t^{nn'} a_1(\mathbf{R}_1), \quad E = t^{nn'}. \quad (3.2)$$

Интеграл перескока

$$t^{nn'} = \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{d\mathbf{r}_2 \Psi_n^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1 + \mathbf{f}) \Psi_n(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) |\Psi_{n'}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2)|^2 (z_n z_{n'} e^2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (3.3)$$

Его численный расчет для двумерных систем сводится к интегралам

$$t^{nn'}(f) = \int x dx \int y dy \int \frac{dt \Psi_{ns}(x + f) \Psi_{ns}(x) \Psi_{n's}^2(y) (z_n z_{n'} e^2)}{|x - yt + f|}. \quad (3.4)$$

Результаты численного расчета см. на рис. 1, в, где $t^{22} > t^{12(3)}$ из-за большего числа валентных электронов иона C^{4+} , чем иона H^+ .

Интегралы перескока t малы по сравнению с ковалентными параметрами ($\Gamma > t$, рис. 1, а, б) для данных n, l . Это способствует металлоидам в верхней части таблицы Менделеева. Расчет показывает бы-

строе падение Γ^n с ростом n . При изменении знака неравенства ($\Gamma < t$) доминирует металлическая связь. Это объясняет металлический характер моноатомных образований тяжелых элементов, в частности, жидкой ртути и др. Металлическая связь (хотя она гомополярна, как и ковалентная) резко отличается от ионной и ковалентной связей, образуемых локализованными на орбитах электронами.

Обсудим место модели Хаббарда. Она основана на исключительной роли параметра Хаббарда $U > 0$ отталкивания пары электронов на узле \mathbf{R} решетки [4,8]. (Иногда рассматривается противоположный знак $U < 0$ [4].)

Ситуация, когда на одном узле оказывается «двойка» электронов за счет соседнего узла, на котором не остается валентных электронов («дырка») обсуждалась в ряде работ Вонсовского (см. [8]). «Двойку» и рассматривает модель Хаббарда. (Мы не останавливаемся на невозможности определить «операторы Хаббарда» [4] ни в одном из функциональных пространств Фока, что не позволяет построить на их основе математически корректную теорию.) Она различается в металле (сильное экранирование зонными электронами) и в п/п или диэлектрике. Однако состояние «двойки» поддается общему рассмотрению, в чем достоинство гипотезы Хаббарда и введения его параметра (члена).

Снова воспользуемся процедурой разд. 2. Умножаем H_{12} слева на Ψ^+ и справа на Ψ . Электроны \mathbf{r}_j теперь взаимодействуют (отталкиваются) на одном узле \mathbf{R}_1 . Получаем гамильтониан Хаббарда

$$H^H = a_2^+ a_1^+ \tilde{U}_- a_1 a_2, \quad (3.5)$$

где параметр Хаббарда

$$\tilde{U}_- = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\psi_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)|^2 \left(\frac{e^2 z_1 z_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) |\psi_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)|^2. \quad (3.6)$$

Для двумерных ФУЛ или НТУ интеграл (3.6) сводится к значениям интегралов (2.9) при $\mathbf{f} = 0$, т.е. $\tilde{U}_- = \Gamma(0)$. В данном случае

$$U_- > \Gamma(\mathbf{f}) > 0. \quad (3.6')$$

Стандартная форма гамильтониана Хаббарда (3.6)

$$H^H = \frac{U_- N_1(\mathbf{R}) N_2(\mathbf{R})}{2}, \quad U_- = \text{const}, \quad N_j = a_j^+ a_j. \quad (3.7)$$

Обобщаем модель Вонсовского на $n \geq 1$ валентных электронов и получаем член Хаббарда в биквадратичной по МЭОС (2.6) форме [6]

$$H_-^H = (U_- / 2) \prod_{i=1}^2 N_i(\mathbf{R}), \quad \hat{D}_R \hat{D}_R = N(\mathbf{R}). \quad (3.8)$$

Определенность МЭОС (при условиях локализации (2.7)) в симметричных (четное n) или антисимметричных (нечетное n) функциональных пространствах Фока точно задает член Хаббарда (3.8). Подставляем (2.6) в (3.8) и получаем из него оператор Казимира с положительным коэффициентом

$$\Delta H^H(\mathbf{S}_R) = q_S U_-(\mathbf{S}_R)^2, \quad 1 > q_S > 0, \quad (3.9)$$

который не благоприятствует магнитному порядку. Этот результат разрешает спор между «хаббардистами» (см. [4]), к какому (ФМ или АФМ) порядку приводит использование чистой модели Хаббарда. Локальный характер (3.9) не позволяет (3.8) участвовать в кооперативном явлении упорядочения. Оператор (3.9) препятствует также появлению локального спина \mathbf{S}_R . Для выполнения 1-го правила Хунда необходимо, чтобы внутрионный обменный параметр (Хунда) $A_{ex} > q_S U_-$.

В металле «дырка» за короткое время релаксирует в электрически нейтральное состояние и не влияет существенно на химическую связь. Наоборот, в диэлектрике или п/п «дырка» создает пару разноименных ионов. Их ГЕ-связь отражает гамильтониан

$$H_+^H = -\left(\frac{U_+}{2}\right) \prod_{i=1}^2 N_i(\mathbf{R}_i), \quad U_+ \equiv \frac{(\tilde{z}e)^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}, \quad U = U_- - U_+, \quad (3.10)$$

причем константа U_+ , зависящая от расстояния между ионами, должна в п/п учитывать экранирование зарядов (хотя и более слабое, чем в металлах), что корректируется введением эффективного заряда \tilde{z} . Явный вид параметра Хаббарда, например, (3.6), ограничивает произвол его выбора для реального материала. Использование параметра Хаббарда как подгоночного (чем злоупотребляют некоторые расчетные модели) этим сильно ограничено.

Усиление неравенства (3.6') для $f > 0,2$ нм позволяет основывать на нем приближенные методы расчета обменных взаимодействий и магнитного порядка.

Уменьшение числа ближайших соседей в двумерных ФУЛ и НТУ уменьшает параметр ковалентной связи $\Gamma(f)$ (2.9), из чего можно сделать конкретные выводы для физических свойств. Отметим сначала понижение энергии испарения S^{12} с поверхностями сеток ФУЛ и НТУ, а также работы выхода электронов E_b . Оцениваем последнюю энергией верха валентной полосы в п/п V_c

$$E_b = |V_c|, \quad -E_0 - \Gamma^{pp} + U = V_c < 0, \quad (3.11)$$

где E_0 — энергия ионизации иона S^{12} . Малая (по сравнению с U) энергия Γ^{pp} связи пары С-ионов (рис. 1, а) способствует уменьшению

E_b двумерной сетки (3.11). Введение $3d$ -примесей и появление полосы проводимости [7] в НТУ также может понижать работу выхода E_b , которая тогда будет определяться уже энергией Ферми ε_F , появляющейся как следствие ковалентной $3d$ -С-связи (Γ^{dp})

$$\varepsilon_F \cong \left| \Gamma^{dp} \right| - \frac{E_0}{2}, \quad E_b \cong \frac{3E_0}{2} + \Gamma^{pp} - U - \left| \Gamma^{dp} \right|, \quad (3.12)$$

что может быть меньше, чем (3.11).

4. Спектры ФХС, электроны и дырки. Энергии связи и активации диффузии

Ковалентные связи п/п углеродных кристаллов (2.8) рассчитываем в представлении МЭОС (2.6). Основное состояние ионов $C^{12}(2s^2 2p^2)$ описываем бозонными МЭОС

$$\widehat{P}_r^4 = \{p_{r\sigma} c_{r\sigma}\}, \quad p_{r\sigma} = \prod_{\mu=1}^4 a_{r\mu\sigma}^+, \quad c_{r\sigma}^2 = \frac{(1 + \sigma s_r)}{2} \quad (4.1)$$

с условиями локализации в форме (2.7) в узлах \mathbf{r} . Возбужденные С-ионы (потерявшие один электрон на образование электрона проводимости или дырки) представляются фермионными МЭОС

$$\widehat{P}_r^3 = \{\pi_{r\sigma}, c_{r\sigma}\}, \quad \pi_{r\sigma} = \prod_{\mu=1}^3 a_{r\mu\sigma}^+, \quad [p_r, \bar{p}_R]_- = [\pi_r, \bar{\pi}_R]_+ = \delta_{rR}. \quad (4.2)$$

Электроны проводимости представлены фермионами $f_{r\sigma}$.

Гамильтониан взаимодействующих ковалентных и зонных электронов

$$H = - \sum_{n,r,R} \Gamma^{nn} \widehat{P}_r^n \widehat{P}_R^n - \sum_{r,R,f} \Gamma^{Pf} (\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{r} - \mathbf{f}) \widehat{P}_r^4 \widehat{P}_R^3 f_f + \text{H.c.} \} - \sum_{r,R} t(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) f_r^+ f_R + E_0 \sum_r f_r^+ f_r, \quad (4.3)$$

где E_0 — энергия возбуждения С-иона, t — энергия его делокализации (3.3). В \mathbf{k} -представлении гамильтониан (4.3) получаем, разлагая МЭОС в ряды Фурье, аналогично (2.8) (опускаем здесь спиновые индексы), например,

$$p_r = p_0 + \sum_k p_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad p_k = \sum_r \frac{p_r e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{N}, \quad (4.4)$$

$$[p_k, \bar{p}_q]_- = \frac{\delta_{kq}}{N}, \quad \langle p_0 \bar{p}_0 \rangle = \rho_4^2.$$

Получаем

$$H = H_0 + H_2 + H_3, \quad H_0 = -N \sum_n \Gamma^{nn}(\mathbf{0}) - t(\mathbf{0})N, \quad (4.5)$$

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \Gamma(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \Gamma_{\mathbf{k}} = \Gamma(\mathbf{0}) - \Gamma(\mathbf{k}),$$

где

$$H_2 = N \sum_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}}^{nn} p_{\mathbf{k}} \bar{p}_{\mathbf{k}} (\pi_{\mathbf{k}} \bar{\pi}_{\mathbf{k}}) - \sqrt{N} \sum_{\mathbf{k}} \{ \Gamma^{pf}(\mathbf{k}) (p_0 f_{\mathbf{k}} \bar{\pi}_{-\mathbf{k}} + p_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \bar{\pi}_0) + \Gamma^{fp}(\mathbf{k}) (\pi_{-\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \bar{p}_0 + \pi_0 f_{\mathbf{k}}^+ \bar{p}_{\mathbf{k}}) \} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} f_{\mathbf{k}}^+ f_{\mathbf{k}}, \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} = E_0 + t_{\mathbf{k}}, \quad \Gamma^{pf} = (\Gamma^{fp})^*, \quad t_{\mathbf{k}} = t(\mathbf{0}) - t(\mathbf{k}),$$

и тернарный член H_3 описывает рассеяние электронов на ФХС [6].

Используем боголюбовские функции Грина [9,2]

$$G_{\mathbf{k}}^f = \langle\langle f_{\mathbf{k}} | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^p = \langle\langle \pi_0 \bar{p}_{\mathbf{k}} | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^{\pi} = \langle\langle \pi_{-\mathbf{k}} \bar{p}_0 | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle. \quad (4.7)$$

Уравнения движения для них

$$\begin{pmatrix} (E - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)}) & \sqrt{N} \Gamma^{fp}(\mathbf{k}) & \sqrt{N} \Gamma^{fp}(\mathbf{k}) \\ \rho_3^2 \Gamma^{pf}(\mathbf{k}) / \sqrt{N} & (E - \Gamma_{\mathbf{k}}^{44}) & 0 \\ \rho_4^2 \Gamma^{pf}(\mathbf{k}) / \sqrt{N} & 0 & (E - \Gamma_{\mathbf{k}}^{33}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{\mathbf{k}}^f \\ G_{\mathbf{k}}^p \\ G_{\mathbf{k}}^{\pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

решаем в двух предельных случаях электронов и дырок. Определитель системы линейных уравнений (4.8), в которых

$$\rho_3^2 = \langle \pi_0 \bar{\pi}_0 \rangle = 1 - \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}}^{\pi}, \quad \langle \pi_{\mathbf{k}} \bar{\pi}_{\mathbf{k}} \rangle = N_{\mathbf{k}}^{\pi}, \quad (4.8')$$

равен

$$\Delta_3 = (E - \Gamma_{\mathbf{k}}^{33}) \{ (E - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)}) (E - \Gamma_{\mathbf{k}}^{44}) - |\Gamma^{fp}(\mathbf{k})|^2 \rho_3^2 \} - (E - \Gamma_{\mathbf{k}}^{44}) |\Gamma^{pf}(\mathbf{k}) \rho_4|^2 = 0. \quad (4.9)$$

Уравнение (4.9) приводит к уравнениям для ветвей спектра.

В пределе малых \mathbf{k} (при $E_0 \gg \Gamma, E$) получаем зонную ветвь дырок (h)

$$E_{\mathbf{k}}^{\pi} \cong \Gamma_{\mathbf{k}}^{33} - \frac{|\Gamma^{pf}(\mathbf{k}) \rho_4|^2}{E_0}, \quad (m_{\pi}^*)^{-1} \cong - \left(\frac{\rho_4^2}{E_0} \right) \left(\frac{\partial^2 |\Gamma^{pf}(\mathbf{k})|^2}{\partial \mathbf{k}^2} \right) + \dots < 0, \quad (4.10)$$

эффективная масса которых $m_{\pi}^* = m_h^* < 0$ велика при $\Gamma^{33} \rightarrow 0$. Число дырок в собственном п/п равно числу электронов проводимости N_f [10].

Спектр зонных электронов (проводимости) получаем при $E \rightarrow \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)}$:

$$E_{\mathbf{k}}^f \cong \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} + \frac{(\rho_3^2 + \rho_4^2) |\Gamma^{pf}(\mathbf{k})|^2}{E_0}, \quad (m_f^*)^{-1} \cong \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{k}^2} \right) t_{\mathbf{k}} \gg (m_{\pi}^*)^{-1}, \quad (4.11)$$

эффективная масса которых $m_f^* = m_e^*$ гораздо меньше массы дырок (4.10). Отметим разную природу эффективных масс (и подвижностей) электронов в полосе проводимости (4.11) (она определяется интегралами перескока $t \gg |\Gamma^{fp}|^2/E_0$) и дырок в валентной полосе (4.10) (она определяется ковалентными интегралами Γ). Функция распределения электронов (4.11)

$$N_{\mathbf{k}}^f \cong n_F(E_{\mathbf{k}}^f), \quad n_{B,F}(E) = (e^{\beta E} \mp 1)^{-1}, \quad \beta = 1/k_B T \quad (4.11')$$

при сравнительно низких температурах T определяется законом Аррениуса для энергии запрещенной полосы

$$E_g \cong E_0 + |\Gamma^{pf}(0)|^2 \sum_{i=3}^4 \rho_i^2(T) / E_0, \quad \rho_4^2(T) = 1 - \sum_k N_k^p, \quad (4.12)$$

которая зависит от T , в частности, за счет зависимости от T параметра стабильности решетки ρ_4^2 .

Энергии спектров и распределение ФХС имеем из (4.9) при

$$E_0 \gg E \cong \Gamma_{\mathbf{k}}^{44} \cong \Gamma_{44} \mathbf{k}^2 \gg |\Gamma_{\mathbf{k}}^{33}| \quad (4.13)$$

в виде

$$E_{\mathbf{k}}^p \cong \Gamma_{\mathbf{k}}^{44} + O\left(\frac{|\Gamma^{pf}|^2}{E_0}\right), \quad N_{\mathbf{k}}^p \cong n_B(\Gamma_{\mathbf{k}}^{44}), \quad \rho_4^2 \cong 1 - \alpha_{3/2} \left(\frac{T}{\Gamma_{44}}\right)^{3/2} \quad (4.14)$$

для трехмерного п/п кристалла.

Результат (4.14) указывает на уменьшение $E_g(T)$ с ростом T , что согласуется с экспериментом; см. [6, 10, 11].

Подставляем (4.13)–(4.14) в выражение для энергии идеального Бозе-газа ФХС и получаем энергию ковалентной связи

$$E_{44}(T) \cong E_{44}(0) \{1 - \alpha_{5/2} (T/\Gamma_{44})^{5/2}\}, \quad E_{44}(0) \sim \Gamma_{44}(0), \quad (4.15)$$

и ее вклад в теплоемкость

$$C_v^{\text{CBF}} \sim (T/\Gamma_{44})^{3/2}. \quad (4.15')$$

Поскольку энергия активации диффузии E_a определяется ковалентной связью [6, 12], то $E_a(T)$ уменьшается с ростом T аналогично (4.15). Для двумерных ФУЛ и НТУ имеем отличные от (4.15) результаты

$$E_{44}^{(2)} \cong E_{44}^{(2)}(0)\{1 - \alpha_2(T/\Gamma_{44}^{(2)})^2\} \sim E_a(T), \quad \Gamma_{44}^{(2)} < \Gamma_{44}, \quad (4.16)$$

и теплоемкость

$$C_v^{(2)} \sim T/\Gamma_{44}^{(2)}, \quad (4.17)$$

линейно зависящую от T , похожую на теплоемкость электронов в металле.

Соотношения (4.16) влияют на каталитические свойства ФУЛ и НТУ [6]. При катализе (и поглощении Н) ковалентные связи типа С–Н приводят к диссоциации H_2 на углеродной сетке. Активные ионы ускоряют химические реакции с участием Н (или других ионов: N, Si, Cl и т.п.) вблизи поверхностей ФУЛ или НТУ. Захват таким образом и удержание ковалентными С–Н-связями способствуют аккумуляции Н. Повышение T , согласно (4.16), ослабляет эти связи и одновременно ускоряет процессы диффузии по поверхности сетки. Для аккумуляторов Н это означает увеличение выхода H_2 из сеток. В процессе катализа это облегчает соединение Н-ионов с другими химическими реагентами.

5. Магнитные и электрические свойства

Спиновый парамагнетизм п/п качественно отличается от зонного парамагнетизма электронов проводимости. (Последний практически не зависит от T .) Рассчитаем магнитную восприимчивость $\chi(T)$ вариационным методом. Учтем спиновые факторы МЭОС (4.1) и используем здесь те же обозначения для перенормировки параметров Хаббарда U , ковалентной связи Γ и магнитного поля \mathbf{B} . Спиновый гамильтониан

$$H[\mathbf{s}_r] = \left(\frac{U}{2}\right) \sum_r (\mathbf{s}_r)^2 - \sum_{r,R} \Gamma(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \mathbf{s}_r \mathbf{s}_R - g\mu_B \sum_r \mathbf{s}_r \mathbf{B} \quad (5.1)$$

варьируем по \mathbf{s}_r и находим:

$$\mathbf{s}_r = \frac{g\mu_B \mathbf{B}}{\{U - \sum_R \Gamma(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)\}}. \quad (5.2)$$

Намагниченность $M(T)$ получаем, суммируя и усредняя (5.2)

$$M = \chi(T)B, \quad \chi(T) = \chi(0)/(1 + \gamma_{5/2} \tau_\Gamma^{5/2}), \quad \tau_\Gamma = T/\Gamma_{44}. \quad (5.3)$$

Восприимчивость

$$\chi(0) = N(g\mu_B)^2 / \{U - \Gamma(0)\}, \quad \gamma_{5/2} = \alpha_{5/2} \Gamma / \{U - \Gamma(0)\} \quad (5.4)$$

испытывает стонеровское усиление при связующем ($\Gamma > 0$) ковалентном параметре.

Стонеровский знаменатель усиливает также температурную зависимость $\chi(T)$. Он универсален для гомополярной (металлической или ковалентной) связи. Температурный член в знаменателе (5.3) положителен при $\Gamma > 0$, он уменьшает $\chi(T)$ с ростом T . Антисвязующее ковалентное взаимодействие ($\Gamma < 0$) уменьшает $\chi(0)$, но приводит к ее возрастанию с ростом T . Падающая функция $\chi(T)$ характерна также для некоторых парамагнитных металлов (например, Pd), в которых стонеровское усиление аномально велико, см. [8, 11]. Формула (5.3) интерпретирует этот факт. Приведенный расчет имеет общий характер для ковалентных связей как в п/п, так и в металлах.

Интерпретируем электросопротивление (ЭС) $\rho(T)$ п/п на основе формулы Друде [3, 11]

$$\rho_f(T) = m_e^* / N_f e^2 \tau, \quad N_f \sim \exp(-\beta E_g), \quad (5.5)$$

где число электронов проводимости N_f определяется шириной запрещенной полосы E_g (4.12), а эффективная масса m_e^* дается (4.11). Аналогичный вклад дырок в ЭС также описываем формулой (5.5) с тем же числом носителей N_f , но при $m_h^* \gg m_e^*$ (4.10).

Время релаксации $\tau(T)$ рассчитываем для электронов (полагая, что за счет процессов рекомбинации релаксация дырок происходит с аналогичным характерным временем), хотя такой же расчет можно провести и для дырок. Рассеяние электронов проводимости на ФХС считаем основным в чистых п/п и учитываем его, используя тернарный гамильтониан (4.5)

$$H_3 = N^{1/2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \{ \Gamma^{pf}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) p_{\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}} \bar{\pi}_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} + \Gamma^{fp}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \pi_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^+ \bar{p}_{\mathbf{q}} \}. \quad (5.6)$$

Добавляем к (4.7) функцию Грина

$$G_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{pf} = \langle \langle \pi_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} \bar{p}_{\mathbf{q}} | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle \rangle \quad (5.7)$$

и вычисляем ее в расширенной системе уравнений (4.8). В первом приближении схемы Боголюбова–Зубарева (см. [9], а также [6, 7, 14]) получаем

$$G_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{pf} \cong \{ | \Gamma^{pf}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) |^2 \frac{N_{\mathbf{q}}^p - 1 / N}{E - \Gamma_{\mathbf{q}}^{44} + \Gamma_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^{33}} \} G_{\mathbf{k}}^f. \quad (5.8)$$

Отсюда следует поправка первого приближения к зонному спектру:

$$\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(1)} = \sum_{\mathbf{q}} | \Gamma^{pf}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) |^2 \frac{N_{\mathbf{q}}^p - 1 / N}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} - \Gamma_{\mathbf{q}}^{44} + \Gamma_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^{33}} G_{\mathbf{k}}^f. \quad (5.9)$$

Мнимая часть функционала (5.9) при $\beta E_g \gg 1$

$$\tau^{-1} = \text{Im}(\Delta \varepsilon_k^{(1)}) \sim \left(\frac{|\Gamma^{pf}|^2}{\Gamma_{44}} \right) N_f(T), \quad \Gamma_{44} \mathbf{q}^2 \sim E_g, \quad N_f \sim \exp(-\beta E_g), \quad (5.10)$$

определяет $\tau(T)$ как величину, сильно зависящую от T . Скорость затухания зонных состояний определяется матричным элементом Γ^{pf} связи зонных и ковалентных электронов. Зонно-ковалентную связь можно (как и электрон-фононную) рассматривать как связь электрон-решеточную при расчете ЯМР и т.п.

Затухание зонных состояний здесь имеет простой смысл возвращения зонных электронов на ковалентные орбиты C–C-связей в углеродных соединениях (или Si–Si, Ge–Ge в других п/п). Естественно, что эта локализация зонного электрона означает уничтожение дырки в данном узле п/п решетки, т.е. процесс рекомбинации электрон–дырка. Для технических п/п более действенным является процесс рассеяния носителей на дефектах решетки (примесях), что означает слабую зависимость $\tau(T)$. Этот факт приводит к различию времен $\tau(T)$ в формуле Друде (5.5) для ЭС и времен рекомбинации электрон–дырка.

ЧАСТЬ 2. АТОМНАЯ И МАГНИТНАЯ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ Fe

6. Зонные и ковалентные электроны в металлах с магнитным порядком

Отличие переходных 3*d*-металлов от 4*f*-металлов (4*f*-лантанидов или 5*f*-актинидов) — в уходе их магнитных 3*d*-электронов за пределы их ионного остова [4, 8, 15–17]. Если спиновый и орбитальный моменты (во всяком случае, тяжелых) 4*f*-металлов довольно точно определяются состоянием их ионов, то магнитные 3*d*-электроны участвуют в химической связи (см. [17]).

По правилам Хунда спиновый момент $\text{Fe}(3d^6 4s^2)$ был бы равен $S=2=S_{\text{max}}$, если бы все 3*d*-электроны оставались в ионном остове (это наблюдается в некоторых химических соединениях Fe). Однако переменная валентность Fe (например, в ферритах [11]), дробность S в металлах [8], да и фиксирование «высокоспиновых» ($S > 1$) и «низкоспиновых» ($S < 1/2$) ионных состояний в α - или γ -фазах Fe, инварах [16], позволяет констатировать уход 3*d*-электронов на химические связи. (Мы не рассматриваем здесь чисто ионные ГЕ-связи в 3*d*-металлах, где нет анионов, хотя эта часть проблемы также требует своего решения.) Учитываем только ГО-связи: ковалентные (локализованные на квазимолекулярных орбитах 3*d*-электроны) и металлические (делокализованные гибридные 3*d*–4*s*-электроны). Еще один аспект проблемы, подчиняющийся правилам Хунда, опре-

деляет S_{\max} числом $3d$ -электронов ($N_e = N_d \leq 5$) или числом дырок ($N_h = 10 - N_d$ при $N_d > 5$) в $3d$ -оболочке иона.

Кристаллическое поле (КП) расщепляет $3d$ -уровень. В кубическом кристалле КП создает два подуровня: $3d-e_g$ и $3d-t_{2g}$ [15–17]. Поскольку магнитными можно считать четыре электронных состояния (дырки в $3d$ -оболочке Fe), отделяются три электрона на t_{2g} - и один электрон на e_g -уровне. Классификация $3d$ -состояний и анализ экспериментальных данных позволяют рассматривать e_g -электроны локализованными на ковалентных связях, а t_{2g} -электроны частично делокализованными. Поскольку состояния Fe-ионов различны в ОЦК- и ГЦК-фазах [11, 17], полагаем магнитные состояния e_g - и t_{2g} -электронов, а также степень делокализации t_{2g} -электронов разными в этих фазах. Описываем зонные электроны фермионами $f_{r\sigma}$ в узлах \mathbf{r} со спином σ . Для химических (ковалентных) электронов используем представление (2.7).

Еще один аспект проблемы вытекает из факта стабилизации ГЦК-фазы при измельчении монокристаллов Fe (при переходе к наночастицам). Уменьшение размера L сопровождается также ростом температуры Нееля $T_N(L)$ от $T_N \cong 50$ К (массивный γ -Fe [15]) до $T_N \cong 200$ К (наночастицы или пленки γ -Fe) [18, 19]. Эти факты указывают на существенное изменение поверхностных состояний ионов Fe (и их ковалентных связей) на поверхности частицы.

На основе этих идей строим теорию фазовых диаграмм (атомных и магнитных) чистого Fe и его сплавов. Следствиями общей теории будут особенности наносостояний Fe и их каталитических возможностей.

Полагаем $4s$ -электроны коллективизированными (зонными). Распределение $3d$ -электронов по подуровням допускает несколько возможностей. Кроме предложенного выше варианта (обычно рассматриваемого), можно рассматривать все четыре дырки химически- и магнитоактивными.

Используем для $3d-t_{2g}$ -электронов волновую функцию

$$\Psi_d^+(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \xi_{h\sigma} h_{r\sigma}^+ + \xi_d \widehat{D}_r, \quad \sum_{\sigma} \xi_{h\sigma}^2 + \xi_d^2 = 1, \quad \xi_{h\sigma} \cong \xi_h \quad (6.1)$$

в виде комбинации одноэлектронных фермионов $h_{r\sigma}$ и МЭОС (2.6) для $n=3$, с условиями локальности (2.7)

$$d_{r\sigma} \bar{d}_{r\sigma} = 1 = \text{Sp}_{\sigma} c_{r\sigma}^2, \quad [d_{r\sigma}, \bar{d}_{r\sigma'}]_+ = \delta_{rR} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (6.2)$$

спиновым фактором (локальный спин узла S_r)

$$c_{r\sigma}^2 = \frac{1 + \sigma S_r}{2} \quad (6.3)$$

и соотношениями коммутации для Фурье-образов МЭОС (2.8)

$$d_k = \sum_r d_r e^{-ikr} / N, \quad [d_k, \bar{d}_q]_+ = \delta_{kq} / N \xi_d^2 \quad (6.4)$$

для плотности узлов N . Условия локализации (6.2) при нечетном $n=3$ определяют МЭОС \bar{D}_r (и d_r) в антисимметричных пространствах Фока с условиями коммутации (6.4). ФМ ОЦК-фазе соответствует тогда номинальный спин $S=3/2$ на узел (при $\xi_d=1$).

Далее полагаем e_g -состояние немагнитным в ОЦК-фазе, но магнитным в ГЦК-фазе при полной делокализации t_{2g} -состояний ($\xi_d \rightarrow 0$ в ГЦК-фазе). Это положение следует из наблюдений мессбауэровскими методами двух типов Fe-ионов («высокоспиновых» и «низкоспиновых») [15, 16].

7. Проблема аниона. Замораживание орбитального момента $3d$ -электронов

Анионы захватывают электроны и заполняют (валентную) электронную оболочку в химических соединениях (O^{2-} , Cl^- и т.п.) Им можно сопоставить стремление переходных элементов к полному (например, появление $Cu(3d^{10}4s^1)$ после $Ni(3d^84s^2)$) или половинному (например, $Mn(3d^54s^2)$ после $Cr(3d^54s^1)$ и $V(3d^34s^2)$) заполнению $3d$ -оболочки. Подобно этому ведут себя $Mo(4d^55s^1)$ и $Te(4d^55s^2)$ для $4d$ -оболочки, и аналогично получается для $4f$ - и $5d$ -оболочек. Объясняя эти факты, предполагаем определяющую роль орбитального момента L оболочки. С ним связана положительная энергия, получающаяся усреднением его части гамильтониана водородоподобной модели атома [1]

$$H_L = (\hbar^2/2m)L^2/r^2, \quad L^2 = L(L+1), \quad (7.1)$$

где r — радиус в сферической системе координат. Целое число L в гипотетических случаях $3d^4$ ($L=2$) или $3d^9$ приводит к достаточно большому среднему значению (7.1) Еще больше эта величина для $4f^8$ ($L=3$). Тогда как для состояний $3d^n$ при $n \neq 4$ или 9 возможна комбинация наблюдаемых проекций l_z отдельных $3d$ -электронов с суммарным $L=0$, либо, как в случае Sc, сильная $s-d$ -гибридизация.

Среднюю величину (7.1) можно вычислить для известных ψ -функций [1]. Здесь мы не будем этого делать, поскольку эффекты $3d-4s$ -гибридизации смазывают картину. Оценим среднюю величину (7.1) для размера атома $r \sim 10^{-8}$ см, массы электрона $m \equiv 10^{-27}$ г. Получаем $\langle H_L \rangle \sim 10$ эВ, что вполне сравнимо с энергией ионизации катиона E_0 . Погашение энергии (7.1) способствует образованию пары анион-катион. Вместе с энергией связи (1.1) погашение (7.1) компенсирует E_0 , создавая достаточно прочные химические соединения.

Эта же причина благоприятствует тому, что кристаллы Cr или Ni оказываются стабильными относительно атомного полиморфизма (и

тугоплавкими). Аналогично ведут себя $Mo(4d^5)$ и $W(4f^{14})$. Эти аргументы позволяют также понять большие величины энергии ионной связи (E^-), обуславливающие стабильность молекул и соединений металл–металлоид на ее основе. Наоборот, ГО-связи (ковалентная и металлическая) способствуют полиморфизму, обусловленному, в частности, перераспределением электронной плотности.

8. ГЦК-фаза Fe

Рассматриваем сначала γ -фазу Fe, для которой вводим волновую функцию ковалентного e_g -состояния

$$\psi_e^+(\mathbf{r}) = \widehat{D}_r^e = \{p_{r\sigma} c_{r\sigma}\}, \quad p_{r\sigma} = a_{r\sigma}^+, \quad c_{er\sigma}^2 = \frac{1 + \sigma s_r}{2}, \quad p_{r\sigma} \bar{p}_{r\sigma} = 1, \quad (8.1)$$

где

$$p_r = p_0 + \sum_k p_k e^{ikr}, \quad p_k = \sum_r p_r e^{-ikr} / N, \quad [p_k, \bar{p}_q]_+ = \delta_{kq} / N. \quad (8.2)$$

Ковалентный гамильтониан имеет вид (2.8) как функционал МЭОС (8.1) $H^e[\widehat{D}_r^e]$. К нему добавляем одноионный гамильтониан, равный сумме операторов Хаббарда, спин-орбитального и Хунда

$$H_L^e = \frac{U_e N_{re}^2}{2} - \lambda_e (s_r \mathbf{L}_r) - A_e (s_r)^2, \quad N_{re} = \widehat{D}_r^e \widehat{D}_r^e = \sum_{\sigma} c_{er\sigma}^2. \quad (8.3)$$

Координатный фактор оператора Хаббарда при условии локализации (8.1) становится константой, а спиновая часть (оператор Казимира) перенормирует член Хунда (\tilde{A}_e). Если $\tilde{A}_e \leq 0$, локальный спиновый момент не образуется. В ГЦК-фазе имеем $\tilde{A}_e > 0$ и получаем «низкоспиновое» состояние Fe-иона ($s = 1/2$). Ковалентный гамильтониан

$$H^e = - \sum_{r, R} \Gamma^{ee}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) d_r \bar{d}_R (1 + g_e s_r s_R), \quad g_e < 1 \quad (8.4)$$

содержит межионный (прямой) обмен.

Внутриионный гамильтониан $3d-t_{2g}$ -состояний аналогичен (8.3):

$$H_i^t = \left\{ \left[\frac{U_t (1 + g_s S_r^2)}{2} \right] - \lambda_t (S_r \mathbf{L}_r) - A_t (S_r)^2 - A_{et} (S_r s_r) \right\} \xi_d^4 + \frac{U_h \xi_h^4}{2}. \quad (8.5)$$

Одно из возможных условий образования «низкоспинового» состояния Fe:

$$U_t g_s / 2 > A_t, \quad S = 0. \quad (8.5')$$

Амплитуда ξ_d является вариационным параметром.

Поскольку основную роль в γ -фазе играют e_g -электроны, учитываем их гибридизацию при записи энергии ГО-связи

$$H^{s-e} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} + N \sum_{\mathbf{k}\sigma} \Gamma_{\mathbf{k}\sigma}^{ee} p_{\mathbf{k}\sigma} \bar{p}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{r}\sigma} (g_{\sigma} f_{\mathbf{r}\sigma}^+ \bar{p}_{\mathbf{r}\sigma} + \text{H.c.}) + H_0^e, \quad (8.6)$$

где

$$\Gamma_{\mathbf{k}\sigma} = [\Gamma(0) - \Gamma(\mathbf{k})] \{c_{e\mathbf{r}\sigma} c_{e\mathbf{R}\sigma}\}, \quad H_0^e = -N\Gamma^{ee}(0), \quad (8.7)$$

Кинетическая энергия $4s$ -электронов

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon_{\mathbf{k}}(\sigma) - \tilde{\epsilon}_{F\sigma}, \quad g_{\sigma} = g_0 c_{e\mathbf{r}\sigma}, \quad \tilde{\epsilon}_F = \epsilon_F - E_{0s}, \quad \text{при } E_{0s} \rightarrow 0 \quad (8.8)$$

отсчитывается от уровня Ферми $\tilde{\epsilon}_F$, который в приближении Стонера заменяется эффективным перенормированным химическим потенциалом подполос $\sigma = \pm 1/2$. Фигурные скобки в (8.7) означают Фурье-образ произведения спиновых факторов МЭОС (8.1). Последний член (8.6) не зависит от волнового вектора \mathbf{k} и считается основным членом ковалентной энергии

$$H_0^e = - \sum_{\mathbf{r}\mathbf{R}} \bar{\Gamma}^{ee}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) c_{e\mathbf{r}\sigma} c_{e\mathbf{R}\sigma}, \quad \bar{\Gamma}^{ee} = \Gamma \langle p_{\mathbf{r}\sigma} \bar{p}_{\mathbf{R}\sigma} \rangle, \quad \Gamma = \Gamma^{ee}, \quad (8.9)$$

и содержит обменный гамильтониан, который ниже будет получен в модели двух АФМ-подрешеток.

Используем одну из возможных моделей Лайонса (см. [8]) АФМ подрешеток ГЦК-решетки, в которой ближайшие соседи принадлежат разным j -подрешеткам. Тогда спиновое усреднение H_0^e в приближении ближайших соседей дает в (8.4)

$$\bar{g}^2 = |g_e|^2 \langle c_{e\mathbf{r}\sigma} c_{e\mathbf{R}\sigma} \rangle = |g|^2 (1 - s_T^2) / 2, \quad s_{jT} = \pm s_T, \quad j = 1 \text{ или } 2. \quad (8.10)$$

Спины s_{jT} подрешеток при магнитном поле $\mathbf{V} = \mathbf{0}$ имеют разные знаки. Диагонализуем (8.6) и получаем 2×2 ветвей спектра

$$E_{\mathbf{k}\sigma}^{+,-} = \frac{\{\Gamma_{\mathbf{k}\sigma} + \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \pm [(\Gamma_{\mathbf{k}\sigma} - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})^2 + 4\tilde{g}_0^2]^{1/2}\}}{2}, \quad \tilde{g}_0 \cong g_{\sigma}. \quad (8.11)$$

В том же приближении (ближайших соседей для АФМ (или парамагнитного) состояния) величина $\Gamma_{\mathbf{k}}$ не зависит от σ . Аналогично и энергии Ферми спиновых подполос одинаковы, что означает отсутствие спинового расщепления зонного спектра в АФМ (и парамагнитной) фазе при $\mathbf{V} = \mathbf{0}$.

В пределе малых $|\mathbf{k}| \ll k_F$ (здесь k_F — импульс Ферми также при $\mathbf{V} = \mathbf{0}$ одинаков для спиновых подзон) получаем спектры ФХС и зонных электронов

$$E_k^+ = \Gamma_k + \frac{\tilde{g}_0^2}{\varepsilon_F}, \quad E_k^- = \tilde{\varepsilon}_k - \frac{\tilde{g}_0^2}{\varepsilon_F}. \quad (8.12)$$

Гибридизация (g_0) понижает энергии зонных электронов (усиливает металлическую связь, увеличивая эффективную энергию Ферми) и вводит энергию активации в спектр ФХС (E_k^+). Однако для полиморфизма Fe более важной оказывается часть спектра вблизи поверхности Ферми.

Дальнейший анализ проводим, учитывая доминирование металлической связи

$$|\tilde{\Gamma}(0)| \ll \varepsilon_F, \quad \tilde{\varepsilon}_k \rightarrow 0 \text{ при } |\mathbf{k}| \rightarrow k_F. \quad (8.13)$$

Вблизи поверхности Ферми

$$E_k^{+-} = \pm |\tilde{g}_0| + \frac{(\Gamma_k + \tilde{\varepsilon}_k)}{2} \quad (8.14)$$

ветви спектра приобретают особенности (рис. 2, *a*). (При $\mathbf{V} \neq 0$ возможно влияние спина σ на эти аномалии.) Модель АФМ-подрешеток позволяет предположить антисвязующее ковалентное взаимодействие ($\Gamma^{ee} < 0$) между ближайшими соседями (разными АФМ-подрешетками) и связующее внутри подрешеток (для второй

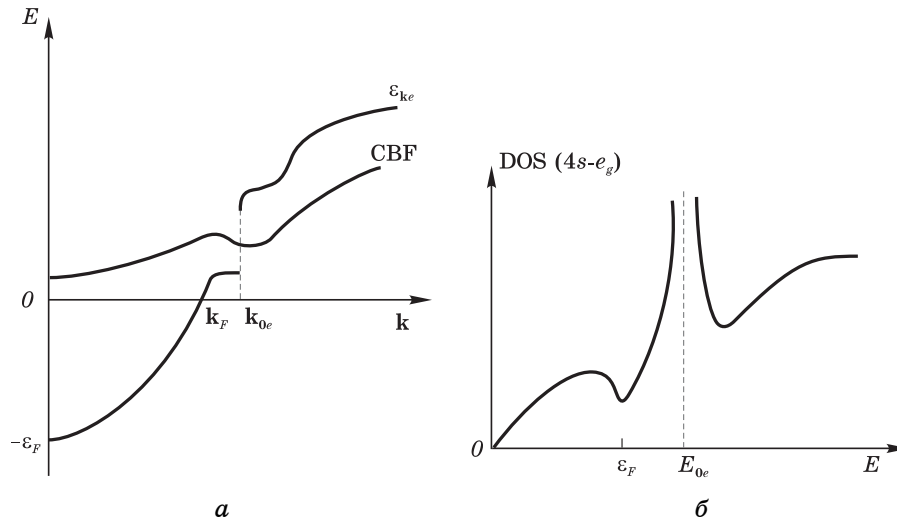


Рис. 2. Дисперсионные кривые гибридризированных $4s$ - и $3d-e_g$ -электронов ГЦК-фазы Fe: *a* — зависимость энергий E от волнового вектора \mathbf{k} для ФХС-ветви e_g -электронов (CBF) и для зонной ветви ($\tilde{\varepsilon}_{ke}$), *б* — DOS этой зонной ветви; здесь ε_F — энергия Ферми, k_F — импульс Ферми, $E_{0e}(k_{0e})$ — сингулярность зонного спектра.

координационной сферы). Однако для суммы нескольких расчетных координационных сфер полагаем $\Gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}=\mathbf{k}_F) > 0$.

Ниже поверхности Ферми ($\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} < 0$) зонная ветвь фермионного спектра лежит ниже ФХС (рис. 2, а). Выше поверхности Ферми неравенство (8.13) перекидывает зонную ветвь выше ФХС, что на рис. 2, а показано штриховой линией. Детализация расчета заменяет скачок энергии слегка размазанной сингулярностью. На плотности зонных состояний $\text{DOS}(E)$ это выражается (рис. 2, б) появлением минимума (антипика) ниже ε_F и пика (резкого максимума) выше ε_F . Учитывая доминирующую роль металлической (зонной) связи в ГЦК-фазе Fe, отметим согласие этого результата с гипотезой (см. [20]), согласно которой пик $\text{DOS}(E)$ при $E \geq \varepsilon_F$ (вблизи, но выше энергии Ферми) указывает на полиморфизм системы. Отметим, что такой пик $\text{DOS}(E)$ наблюдается в разных сплавах Fe (см. [20]).

Теперь рассмотрим подсистему $3d-t_{2g}$ -электронов. В ГЦК-фазе она размагничена. Ее гамильтониан ГО-связи ограничиваем бинарным по операторам (8.1) членом

$$H^t = -\sum_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \psi_d^+(\mathbf{r}) \psi_d(\mathbf{R}), \quad h_{\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{h_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{N}}. \quad (8.15)$$

Переходим в \mathbf{k} -представление

$$H^t = H_0^t + \xi_d^2 \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}} \bar{d}_{\mathbf{k}} + \xi_h^2 \sum_{\mathbf{k}} (V_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{F_t}) h_{\mathbf{k}}^+ h_{\mathbf{k}}, \quad (8.16)$$

где E_{0t} — энергия активации $3d$ -электронов и

$$\varepsilon_{F_t} = \varepsilon_F - E_{0t}, \quad V_{\mathbf{k}} = V(0) - V(\mathbf{k}) \cong \Gamma_t \mathbf{k}^2 = \Gamma_{\mathbf{k}}^t, \quad V(0) = \Gamma_0. \quad (8.17)$$

Гибридизацией $t_{2g}-4s$ -электронов пренебрегаем для обеих (ГЦК- и ОЦК-) фаз. Формально она может быть учтена отождествлением $h_{\mathbf{k}}$ и $f_{\mathbf{k}}$ (единая ветвь зонных фермионов). Однако, в общем случае, следует рассматривать несколько ветвей зонных фермионов.

Из (8.16) получаем спектры зонных электронов $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^t$ и ФХС ($\Gamma_{\mathbf{k}}^t$)

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^t = V_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{F_t}, \quad \Gamma_{\mathbf{k}}^t = V_{\mathbf{k}}, \quad N_{\mathbf{k}}^{t(h)} = n_F(\Gamma_{\mathbf{k}}^t(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^t)) \quad (8.18)$$

согласно (8.17). Вклады ветвей (8.18) в термодинамический потенциал (ТДП) дают

$$\Phi_t = -\xi_d^2 N \Gamma^t(T) + N \xi_h^2 (g_t \varepsilon_{F_t}^{5/3} - E_{0t}), \quad \Gamma^t(T) = \Gamma_0 - \gamma_t T^{5/2}, \quad \Gamma_0 = V(0) \quad (8.19)$$

в приближении

$$V(\mathbf{k}) \cong V(0) - v \mathbf{k}^2, \quad \langle S_{\mathbf{r}} \rangle = S_T. \quad (8.19')$$

Амплитуды вероятностей ξ_j найдем вариационным методом, добавляя к (8.19) одноионные энергии (Хаббарда и Хунда)

$$\langle H_i^t \rangle = \xi_d^4 \tilde{U}_t(S) / 2, \quad \tilde{U}_t = U_t + (U_{tS} - 2A_t)S^2 > 0. \quad (8.20)$$

Получаем

$$\xi_d^2 = \frac{\{\Gamma^t(T, S_T) - (E_{0t} - \varepsilon_{Ft}^{5/3} g_t)\}}{\tilde{U}_t(S)} > 0 \quad (8.21)$$

или

$$\xi_d^2 = 0 \text{ при } \Gamma^t < E_{0t} - \varepsilon_{Ft}^{5/3} g_t. \quad (8.22)$$

Из экспериментальных данных для ГЦК-фазы имеем либо (8.22), либо $U_{tS} > 2A_t$, чтобы получить $S=0$. Для двух типов Fe-ионов полагаем, что в инварах низкоспиновому состоянию Fe-иона соответствует $U_{tS} > 2A_t$ (и $S=0$).

Подставляем (8.21) в (8.19) и (8.20). Находим часть ТДП

$$\Phi_t = -\frac{\{\Gamma^t - (E_{0t} - g_t \varepsilon_{Ft}^{5/3})\}^2}{2\tilde{U}_t}, \quad \xi_d \neq 0, \quad (8.23)$$

или для γ -фазы

$$\begin{aligned} \Phi_t^\gamma &= -N(E_{0t} - g_t \varepsilon_{Ft}^{5/3}), \quad \xi_d = 0, \\ \Phi_{e-s} &= -\Gamma^{ee}(0) + \gamma_{ee} T^{5/2} + g_s \varepsilon_{Fs}^{5/3}, \quad \Phi^\gamma = \Phi_t^\gamma + \Phi_{e-s}. \end{aligned} \quad (8.24)$$

Устойчивость ГЦК-фазы относительно ее перехода в другие (например, ОЦК-) фазы установим, сравнивая (8.24) с ТДП новой фазы (см. разд. 9).

Рассмотрим теперь АФМ-порядок γ -фазы. Гамильтониан косвенного (ковалентного) обмена получаем из (8.9), выделяя его спиновую часть. В двухподрешеточной модели она разделяется на антисвязующий гамильтониан ($\Gamma_1^{ee} < 0$) ближайших соседей и связующий гамильтониан ($\Gamma_2^{ee} > 0$) для второй координационной сферы. Имеем

$$\text{Sp}(c_{r\sigma} c_{R\sigma}) \cong 1 + g_e s_r s_R, \quad 0 < g_e < 1. \quad (8.25)$$

Для ближайших соседей получаем гамильтониан межподрешеточного обмена

$$H_{12}^e = \sum_{r,R} A_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) s_{1r} s_{2R}, \quad A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = g_e |\Gamma^{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{R})|. \quad (8.26)$$

Для следующих соседей (на общем ребре элементарной ГЦК-ячейки) гамильтониан внутриподрешеточного обмена

$$H_{jj}^e = -\sum_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} A_{jj}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) s_{j\mathbf{r}} s_{j\mathbf{R}}, \quad j=1 \text{ или } 2, \quad s=1/2. \quad (8.27)$$

Отсюда для массивного монокристалла получаем температуру Нелля T_N [18] из общей формулы:

$$T_N(s) = \left[\frac{s(s+1)}{3k_B} \right] \frac{\{A_{11} + A_{22} \pm [(A_{22} - A_{11})^2 + 4A_{12}^2]^{1/2}\}}{2}, \quad (8.28)$$

и вводя обозначения [11] $A_{jj}^v = A$, $A_{12}^v = C$, получаем

$$T_N^v(s) = \left[\frac{s(s+1)}{3k_B} \right] (A + C), \quad (8.29)$$

выбирая знак (+) в (8.28).

Перейдем к наночастицам Fe, которые важны для катализа [21]. Учитываем отличие поверхностных (s) свойств от объемных (v). На поверхности элементарная ГЦК-ячейка деформируется. Рассматриваем поверхности разного типа (симметрии).

1) Поверхности типа (100). Полагаем, что на поверхности ион подрешетки-2 типа $[1/2 \ 1/2 \ 0]$ смещается относительно иона подрешетки-1 типа $[000]$. Изменяются параметры ковалентной связи: $\Gamma_{jj}^s \sim A_{jj}^s$, $\Gamma_{12}^s \sim A_{12}^s$. Предполагаем также, что выход ионов-2 из плоскости поверхности сближает ионы подрешетки-1, существенно увеличивая Γ_{11}^s (и $A_{11}^s \gg A_{22}$, $|A_{12}|$). Тогда для наночастицы Fe получаем на ее поверхности

$$T_N^s \cong \frac{s(s+1)A_{11}^s}{3k_B} \gg T_N^v. \quad (8.30)$$

На возможность неравенства (8.30) указывают экспериментальные данные [19].

2) Поверхность типа (111). Предполагая здесь сближение ионов разных подрешеток, полагаем $A_{jj}^s \ll |A_{12}^s|$. Тогда из (8.28) имеем

$$T_N^s(111) \cong \frac{s(s+1)A_{12}^s}{3k_B} \neq T_N^s(100). \quad (8.31)$$

Для поверхностей других типов получаем значения поверхностных T_N^s , комбинирующие (8.30) и (8.31).

Усредняя с заданными вероятностями сочетания поверхностей разного типа для каждой наночастицы из их ансамбля (наночастичного образца), получаем различные результирующие T_N . Неравенство (8.30) при размерах частицы ~ 1 нм может привести к ре-

зультулирующей $T_N \sim T_N^s$. В этом контексте становится понятным получение стабильных ГЦК-наночастиц (или их пленок) при низких $T \ll T_M \sim 10^3$ К (перехода ОЦК–ГЦК), например, в матрице Cu [19], и т.п. Условие этого $\Gamma_{jj}^s \gg \Gamma_{jj}^v$.

9. ОЦК-фаза Fe. Ферромагнетизм

По-прежнему используем разделение $3d$ -электронов на гибридизированную $4s-e_g$ -подсистему и ковалентно-зонную $3d-t_{2g}$ -подсистему. Предполагаем, что $A_e = A_e^{(\alpha)} < 0$ меняет знак в α -фазе (по сравнению с $A_e^{(\gamma)} > 0$), так же как и $\tilde{A}_t^{(\alpha)} > 0$ (по сравнению с $\tilde{A}_t^{(\gamma)} < 0$) из-за изменения локальной симметрии. Это означает появление (локального) спина $S=3/2$ ковалентной части ($\xi_d^2 > 0$) $3d-t_{2g}$ -электронов. Однако $\tilde{U}_t > 0$, и, используя (8.20) и (8.21), получаем выражение, зависящее как от $S=3/2$, так и от среднего спина S_T

$$\xi_d^2(T, S_T) = \frac{\{\Gamma^t(T, S_T) - E_t\}}{\tilde{U}_t(3/2)}, \quad E_t = E_{0t} - g_t \varepsilon_{Ft}^{5/3}, \quad \sigma_T = \frac{S_T}{S}, \quad (9.1)$$

где (выпишем это явно)

$$\Gamma^t(T, S_T) = V(0) - \gamma_t T^{5/2} + \tilde{\Phi}_{ex}, \quad -\xi_d^2 N \tilde{\Phi}_{ex} = \Phi_{ex}, \quad \xi_d^2 \cong 0,7, \quad (9.2)$$

и дробный момент

$$2\mu_B S \xi_d^2 \cong 2, 2\mu_B. \quad (9.2')$$

Обменная часть ТДП получается из обменного гамильтониана

$$H_{ex}^{(\alpha)} = -\xi_d^2 \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \eta_S \langle d_{\mathbf{r}} \bar{d}_{\mathbf{R}} \rangle S_{\mathbf{r}} S_{\mathbf{R}}, \quad \eta_S < 1, \quad S_T = \xi_d^2 \langle S_{\mathbf{r}} \rangle. \quad (9.3)$$

Суммарный спиновый гамильтониан

$$H_M^{(\alpha)} = H_{ex}^{(\alpha)} - \mu B \sum_{\mathbf{r}} S_{\mathbf{r}} + H_A^{(\alpha)}, \quad \mu \cong 2\mu_B S \xi_d^2 \quad (9.4)$$

в окрестности α - γ -перехода упрощается из-за малости $\sigma_T(T_M) \ll 1$.

В окрестности полиморфного ГЦК–ОЦК-перехода $T = T_M \cong T_c$ можно положить

$$\tilde{\Phi}_{ex} = -\Gamma^t(T, 0) \eta_t S_T^2, \quad \tilde{\Phi}_M(S_T) = \tilde{\Phi}_{ex} - B \mu \sigma_T, \quad \eta_t \sim \eta_S, \quad (9.5)$$

что указывает на сильную зависимость $T_M(B)$ от магнитного порядка (от $S_T(T, B)$), т.е. на зависимость от среднего спина. Поскольку величина $S_T(u, B)$ может сильно зависеть как от поля B , так и от деформации u , найдем функцию $T_M(u, B)$ для больших $B \sim 10^2$ Тл.

(ОЦК-фаза стабильна при $T < T_M$.)

Подставляем решение (9.2) в сумму ТДП ковалентной и металлической ГО-связи и одноионную энергию (8.20). Получаем результирующее выражение в виде (8.23) и сравниваем его с энергией ГЦК-фазы (при $\Phi_e^\alpha \cong \Phi_{e-s}$)

$$\Phi_\alpha - \Phi_\gamma \cong \Phi_t^\alpha - \Phi_t^\gamma = E_t - \frac{\{\Gamma^t(T, S) + \mu B - E_t\}^2}{2U_t} = 0 \quad \text{при } T = T_M. \quad (9.6)$$

Разность ТДП фаз определяется различием их вкладов от $3d-t_{2g}$ -подсистемы. Отсюда находим точку равновесия α -Fe- и γ -Fe-фаз (полиморфного перехода первого рода)

$$T = T_M(B, u) = \frac{\{\Gamma^t(0, u)[1 + \eta_t \sigma_T^2(B, u)] + \mu B - E_t - (2U_t E_t)^{1/2}\}^{2/5}}{\gamma_t}. \quad (9.7)$$

Зависимость T_M от деформации \hat{u} (т.е. от внешнего давления и стрикции) определяется как дисперсией энергии ковалентной связи $\hat{\Gamma}(\hat{u})$, так и дисперсией спиновой плотности S_r . (Заметим, что следует учитывать как $\Gamma^t(u)$, так и $\Gamma^e(u)$.)

Влияние магнитного поля \mathbf{B} на полиморфизм при $\sigma_T \cong 1$ определяется вторым членом в фигурной скобке (9.7). Поэтому, пренебрегая пока парапроцессом (т.е. восприимчивостью $\partial\sigma_T/\partial B$), получаем

$$\partial T_M / \partial B = (2T_M / 5)\mu / \{\Gamma^t(0, u)(1 + \eta_t \sigma_T^2) - E_t - (2U_t E_t)^{1/2}\}. \quad (9.8)$$

Оценим производную (9.8), полагая $T_M \cong 10^3$ К. Полагаем также

$$\Gamma^t \sim 1 \text{ эВ}, \quad \gamma_t \cong k_B^{5/2} \Gamma^{-3/2}, \quad \Gamma \cong \Gamma^t, \quad (9.9)$$

и оцениваем

$$\frac{\partial T_M}{\partial B} \sim \frac{\mu T_M}{\Gamma^t (1 - \tilde{E}_t / \Gamma^t)}, \quad \tilde{E}_t = E_t + (2U_t E_t)^{1/2}, \quad (9.10)$$

где

$$T_M = \frac{\Gamma^t}{k_B} \left(1 - \frac{\tilde{E}_t}{\Gamma^t}\right)^{2/5}, \quad \frac{\Gamma^t}{k_B} \sim 10^4 \text{ К}, \quad \left(1 - \frac{\tilde{E}_t}{\Gamma^t}\right)^{2/5} \cong 0,1. \quad (9.11)$$

Отсюда имеем

$$\partial T_M / \partial B \sim 10^{-3} \text{ К/Гс} = 10 \text{ К/Тл}. \quad (9.12)$$

В поле $B \sim 10 \text{ Тл} = 10^5 \text{ Гс}$ получаем сдвиг T_M на величину

$$\Delta T_M(B) = T_M(10^5) - T_M(0) \sim 10^2 \text{ К.} \quad (9.13)$$

Сравнительно большая величина (9.13) обусловлена малой величиной круглой скобки в (9.11). Она согласуется с экспериментальными данными; см. [8]. Результат (9.10) является чисто квантовым и обусловлен зависимостью амплитуды волновой функции $\xi_d(\mathbf{B})$ от поля и не может быть получен в классическом пределе.

ФМ порядок ОЦК-фазы рассчитываем на основе гамильтониана (9.3). Влияние ФХС на обменный параметр (обменную жесткость) получаем усреднением по МЭОС

$$A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \eta_S \langle d_r \bar{d}_R \rangle V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (9.14)$$

с учетом спектра ФХС (8.18). Коррелятор МЭОС

$$\langle d_r \bar{d}_R \rangle = \langle d_0 \bar{d}_0 \rangle + \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}}^t e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R})} = 1 - \sum_{\mathbf{k}} (1 - e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R})}) n_F(\Gamma_{\mathbf{k}}^t) / N. \quad (9.15)$$

В приближении ближайших соседей для $(|\mathbf{k}|a)^2 \ll 1$ (a — расстояние между соседями) получаем

$$A(\mathbf{r} - \mathbf{R}, T) = \eta_S V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) (1 - \gamma_{5/2} T^{5/2}), \quad (9.16)$$

где

$$\gamma_{5/2} = \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{R})|^2 \eta_F(\Gamma_{\mathbf{k}}^t) / NT^{5/2}. \quad (9.17)$$

При низких $T < 3T_c/4$ имеем

$$\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^t \cong \Gamma_t(S) \mathbf{k}^2, \quad \Gamma_t(S) \cong \Gamma_t(0) + \eta_S \sigma_T^2, \quad \sigma_T \cong 1. \quad (9.18)$$

Однако при $T \rightarrow T_c \pm 0$ следует учитывать явную зависимость (9.14) от параметра ФМ-порядка $\sigma_T(T, \mathbf{B})$. Функциональная зависимость (9.18) спектра ФХС от T и \mathbf{B} через ФМ-порядок приводит к отклонению обменной жесткости и других характеристик ФМ-фазы от выводов теории магнонов [8]. Изменяются, конечно, критические коэффициенты фазового перехода второго рода в окрестности T_c (см. их теорию в [8]).

Форму отклонений от локальной ФМ-теории (Гайзенберга) найдем в простейшем приближении среднего поля. Усредняем обменную энергию (9.3), ограничиваясь квадратичным по σ_T приближением (9.5). Добавляем энтропийное слагаемое

$$\Phi_T^M = -T(S_0 - f_M \sigma_T^2), \quad \Phi^M = \Phi_{ex} + \Phi_T^M, \quad (9.19)$$

где S_0 — постоянная (парамагнитная) часть спиновой энтропии.

Подставляя (9.14) в обменное слагаемое ТДП (9.19), получаем

$$\begin{aligned}\Phi^M &= \Phi_0 - (A - aT^{5/2})\sigma_T^2 + f_M T \sigma_T^2 + b\sigma_T^4 / 2, \\ \Phi^M(T = T_c) &= 0, \quad A \sim \Gamma_t, \quad a \sim \gamma_{5/2}.\end{aligned}\quad (9.20)$$

Решаем уравнение (9.20), полагая $a \ll A/T_c^{5/2}$:

$$T_c \cong A(1 - aA)/f_M, \quad \sigma_T^2 = \{(A - aT^{5/2})/f_M\} - T\} f_M / b. \quad (9.21)$$

Получаем существенно нелинейную функцию $\sigma_T^2(T)$. В отличие от критических аномалий свойств в окрестности перехода второго рода, нелинейность (9.21) существенно зависит от величины T_c и особенно велика для $T_c \sim 10^3$ К.

Для изотропной (обменной) части магнитной восприимчивости $\chi(T)$ при $T \rightarrow T_c$ получаем из (9.4)

$$\chi^{-1} \sim (T_{c0} - T - a_2 T^{5/2}), \quad T_{c0} = A/f_M. \quad (9.22)$$

Нелинейные зависимости от T для квадрата средней намагниченности и обратной восприимчивости обусловлены ФХС. Эти результаты (рис. 3) заметно отличаются от выводов теории критических явлений в рамках локальной модели Гайзенберга, ренормгруппы и т.п. (см. [8]). Теоретические кривые (9.22) (сплошные) сравниваются с экспериментальными данными для Fe (кружки) и Co (квадраты) как функции (T/T_c) ; см. [13]. Широкая область наблюдаемой нелинейности ($\Delta T \sim 100$ К) также подтверждает адекватность предлагаемой теории. Заметим, что применимость теории критических явлений ограничивается гораздо более узкой областью $\Delta T \ll 0,1 T_c$ [8].

Результаты (9.21) и (9.22) не сводятся к критическим коэффици-

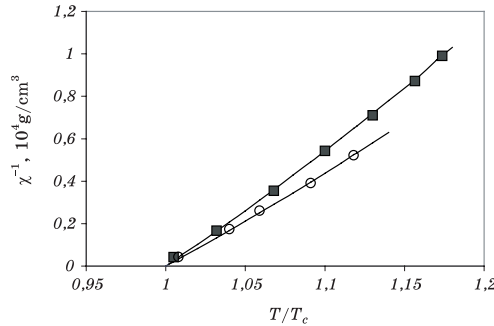


Рис. 3. Теоретические зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ вблизи T_c от температуры T (сплошные кривые) и экспериментальные точки для Fe (кружки) и Co (квадраты).

ентам. Они интерпретируют наблюдаемый широкий разброс критических коэффициентов, как для разных магнетиков, так и для разных образцов одного и того же магнетика [8, 13].

ЧАСТЬ 3

10. Ионные заряды и представления МЭОС

ФМ или сегнетоэлектрический (СЭ) порядок в диэлектриках объединяются в раздел кооперативных явлений [11]. Термодинамическая теория (точнее, теория среднего поля Стонера (для ФМ см. [8]) или Девоншира (см. [22–24]) для СЭ систем) рассматривают ФМ- и СЭ-свойства единым образом вблизи T_c . Распространение одноэлектронной теории ФМ металлов на ФМ- и СЭ-диэлектрики приводит к результатам, еще хуже согласующимся с экспериментом, чем для металлов; см. [23, 25–27]. Это тем более очевидно, что как ионные (ГЕ-), так и ковалентные (ГО-) связи возможны только на многоэлектронной основе, см. [26, 27].

Используем МЭОС для волновых функций ковалентных электронов. Волновые функции (МЭОС) катионов [27]

$$\widehat{D}_r = \{d_{r\sigma} c_{r\sigma}\}, \quad [d_r, \bar{d}_R]_+ = \delta_{rR}, \quad c_{r\sigma}^2 = \frac{(1 + \sigma s_r)}{2}, \quad (10.1)$$

где s_r — спиновая поляризация, и анионов

$$\widehat{P}_r = \{p_{r\sigma} c_{r\sigma}\}, \quad p_r \bar{p}_r = d_r \bar{d}_r = 1, \quad [p_r, \bar{p}_R]_+ = \delta_{rR} \quad (10.2)$$

при условии локализации (10.2) определены в антисимметричном пространстве Фока.

Здесь ограничиваемся нечетным числом ковалентных электронов на узел решетки. Аналогично вводим МЭОС для электронов, осуществляющих ионную связь (они локализованы на отдельных ионах, в отличие от МЭОС (10.2), локализованных на ковалентных орбитах). Для МЭОС электронов на ионных (ГЕ-) связях вводим ионный заряд катиона (–) или аниона (+)

$$N_r(n) = \pm ne \widehat{D}_r \widehat{\bar{D}}_r, \quad \widehat{D}_r^n = \{d_{r\sigma}^n c_{r\sigma}\}, \quad d_{r\sigma}^n = \prod_{\mu=1}^n a_{r\mu\sigma}^+ \quad (10.3)$$

для n электронов (заряд электрона $e < 0$).

Энергии связи в представлении МЭОС создаются кулоновскими взаимодействиями. ГЕ-связь, квадратичная по зарядам (10.3) катионов (d) и анионов (p)

$$H^{d-p} = \sum_{r,R} C(\mathbf{l}) N_r N_R, \quad \mathbf{l} = \mathbf{r} - \mathbf{R}, \quad \xi = \mathbf{l}_0 - \mathbf{l} \quad (10.4)$$

разлагается в ряд по смещениям ξ катионов. Аналогично поступаем с ковалентной энергией

$$H^{\text{cov}} = -\sum_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} \Gamma^{dd}(\mathbf{l}) \widehat{D}_{\mathbf{r}} \widehat{D}_{\mathbf{R}} - \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} (\Gamma^{pd} \widehat{D}_{\mathbf{r}} \widehat{P}_{\mathbf{R}} + \text{H.c.}). \quad (10.5)$$

Смещение катиона $\xi = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$ перенормирует кулоновский коэффициент ГЕ-связи (с учетом условий равновесия)

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = C(\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}) + (\partial C / \partial \xi) \xi + C_e \xi^2 / 2 + \dots, \quad \partial C / \partial \xi \equiv 0, \quad C_e > 0. \quad (10.6)$$

Аналогично в случае, например, BaTiO_3 , получаем для ковалентных $\text{O}-\text{Ti}$ (t) и $\text{O}-\text{Ba}$ (b) связей

$$\Gamma^{(j,p)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \Gamma^{(j,p)}(\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}) + \gamma_{pj} \xi_j, \quad j = t, b, \quad |\Gamma| \ll C, C_e. \quad (10.7)$$

Для тетрагональной фазы СЭ-кристалла BaTiO_3 имеем

$$\xi = \xi_z^j = \xi_j, \quad \xi(\mathbf{r}) = \xi_0 + \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (10.8)$$

Разложение в ряд Фурье дает линейные по фоновым операторам Фурье-образы $\xi_{\mathbf{k}}$.

Они появляются в гамильтониане (10.5) в виде произведений бозонов (10.8) на МЭОС. Взаимодействие фононов с МЭОС приводит к сингулярностям спектров. Они размягчают как оптические фононы (что иногда сводится к мягким «модам Кохрана»), так и акустические. Соответствующий расчет полностью аналогичен таковому для ферроэластиков; см. [28].

11. Спектры ФХС в СЭ-кристаллах типа BaTiO_3

Разлагаем в ряды Фурье МЭОС катионов (10.1) (N — плотность j -катионов)

$$d_{\mathbf{r}}^j = d_0^j + \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad d_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{r}} \frac{d_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{N}, \quad [d_{\mathbf{k}}, \bar{d}_{\mathbf{q}}]_{\pm} = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}}{N} \quad (11.1)$$

и анионов (здесь O^{2-})

$$p_{\mathbf{r}} = p_0 + \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad p_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{r}} \frac{p_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{3N}, \quad [p_{\mathbf{k}}, \bar{p}_{\mathbf{q}}]_{\pm} = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}}{3N}. \quad (11.2)$$

Определим обусловленную смещением ионов электрическую поляризацию P и неортогональность МЭОС

$$P = q\xi, \quad d_{\mathbf{r}}^j \bar{p}_{\mathbf{r}} = K_{jp}. \quad (11.3)$$

Используем далее обозначения ковалентных $\Gamma^{jp} = (\Gamma^{pj})^*$ и электроупругих (γ_{pj} для скалярного смещения (10.8) катиона) параметров энергий.

Получаем ковалентный гамильтониан

$$H^{\text{cov}} = -N \sum_j \{[\Gamma^{pj}(0) + \gamma_{pj} \xi_j] K_{jp} + \text{H.c.}\} + N \sum_{\mathbf{k}, j} (\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^{pj} d_{\mathbf{k}} \bar{p}_{\mathbf{k}} + \text{H.c.}), \quad (11.4)$$

где

$$\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^{pj} = \Gamma_{\mathbf{k}}^{pj} - \gamma_{pj} \xi_j, \quad \Gamma_{\mathbf{k}} = \Gamma(0) - \Gamma(\mathbf{k}), \quad \sum_{\mathbf{l}} \Gamma(\mathbf{l}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} = \Gamma(\mathbf{k}). \quad (11.5)$$

Добавляя сюда взаимодействие ФХС с фононами (10.8), получим размягчение фононных мод и СЭ-дефект упругих модулей, которые здесь не выписываем. Пренебрегаем также ковалентной связью между катионами, как эффектом следующего порядка малости в перовскитах.

Антикоммутаторные функции Грина на основе МЭОС

$$G_{\mathbf{k}}^{j(p)} = \langle \langle \bar{d}_{\mathbf{k}}^j(\bar{p}_{\mathbf{k}}) | d_{\mathbf{k}}^t \rangle \rangle, \quad j = b, t \quad (11.6)$$

подчиняются уравнениям движения

$$\begin{pmatrix} E & \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^{pb} & 0 \\ \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^{bp} & E & \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^{tp} \\ 0 & \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^{pt} & E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{\mathbf{k}}^b \\ G_{\mathbf{k}}^p \\ G_{\mathbf{k}}^t \end{pmatrix} = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (11.7)$$

Детерминант (11.7) дает секулярное уравнение

$$E(E^2 - \sum_j |\tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^{pj}|^2) = 0, \quad |\Gamma^{jj}| \ll |\Gamma^{pj}|, \quad (11.8)$$

нефизическое решение которого (полюс $E=0$) становится нетривиальным при учете ковалентной связи катионов ($\Gamma^{jj} \neq 0$). Однако его вклад в ТДП следующего порядка малости согласно (11.8).

Получаем две ветви решений (11.8)

$$E_{\mathbf{k}}^{+-} = \pm E_{\mathbf{k}} = \pm \left\{ \sum_j [|\Gamma_{\mathbf{k}}^{pj}|^2 - 2 \text{Re}(\Gamma_{\mathbf{k}}^{pj} \gamma_{pj} \xi_j + (\gamma_{pj} \xi_j)^2)] \right\}^{1/2}, \quad (11.9)$$

квадратичные в параэлектрической фазе, но немонотонные функции \mathbf{k} в СЭ-фазе (при $\xi_j \neq 0$). Их сингулярности ответственны за СЭ-аномалии свойств. Ниже используем приближение, выдвинутое (см. [23, 24]) для связующих ($\Gamma^{pt} > 0$) взаимодействий

$$\gamma_{pj} = \gamma \delta_{jt}, \quad \xi_j = \xi \delta_{jt} \quad \text{при } \gamma > 0, \quad \Gamma_{\mathbf{k}}^{pj} = \Gamma_j \mathbf{k}^2. \quad (11.10)$$

Это модельное приближение учитывает только локальные смеще-

ния ионов Ti (t). Обобщение модели (учет смещений ионов Ba) вводит добавочные параметры, что существенно для детализации СЭ-фазовой диаграммы ВаTiO₃, и позволяет интерпретировать наблюдаемые (см. [23, 24]) переходы первого рода ниже T_c .

Спектры ФХС параэлектрической фазы ($\xi = 0$)

$$E_k = \Gamma_c k^2, \quad \Gamma_c = \left(\sum_j \Gamma_j^2 \right)^{1/2} \quad (11.11)$$

дают числа заполнения ветвей ФХС

$$N_k^{+,-} = n_F(\pm E_k), \quad \Phi_c^{\text{CBF}} = \sum_k E_k \{n_F(E_k) - n_F(-E_k)\} = \Phi_{c0} + \alpha_c \tau_c^{5/2}, \quad (11.12)$$

где

$$\Phi_{c0} = -\sum_k E_k, \quad \tau_c = k_B T / \Gamma_c, \quad (11.13)$$

причем Φ_{c0} существенно перенормирует энергию ковалентной связи при $T = 0$ К (нулевые ФХС). При $\Gamma_c \sim 1$ эВ температурный вклад ФХС в ТДП пренебрежимо мал при $T \sim T_c \sim 10^2$ К.

Спектры ФХС упорядоченной СЭ-фазы (рис. 4, *a*) имеют экстремумы, дающие значительный вклад в ТДП. Для его расчета аппроксимируем сингулярные части ветвей ФХС

$$E_k(\xi) \cong E_0 \pm g|\mathbf{k}|, \quad E_0 = \gamma\xi, \quad |\mathbf{k}| \leq Q = E_0/g, \quad (g\xi) > 0, \quad (11.14)$$

или

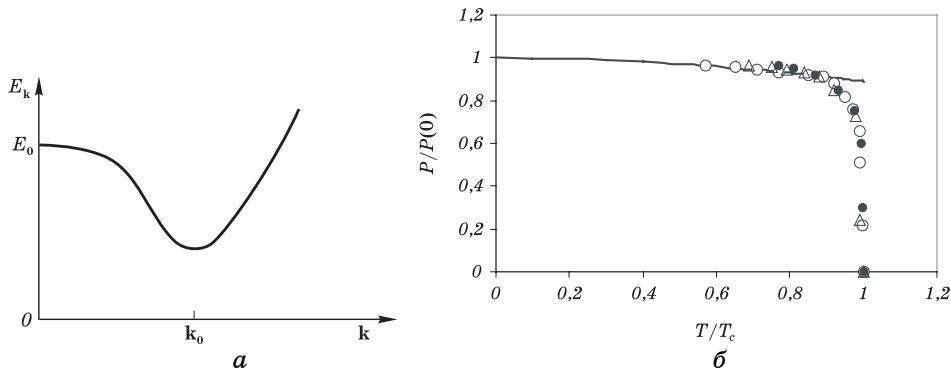


Рис. 4. Зависимости: *a* — энергии ФХС E_k от волнового вектора \mathbf{k} в СЭ-фазе, *б* — относительной спонтанной электрической поляризации $P(T)/P(0)$ от относительной температуры T/T_c (теоретическая сплошная кривая и экспериментальные точки для RbH₂PO₄ (кружки), KH₂PO₄ (треугольники) и ВаTiO₃ (точки)).

$$E_k = E_m + g|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|. \quad (11.14')$$

Числа заполнения ФХС в форме (11.12) со спектром (11.14) дают вклад в ТДП в СЭ-фазе

$$\Delta\Phi_t^{\text{CBF}} \cong \left(\frac{v}{g}\right) (\gamma\xi)^2 (k_B T)^2 \left[1 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{C_{1n}(\xi)}{n^2}\right], \quad (g/k_B T) \gg 1, \quad v \sim \Gamma_c \quad (11.15)$$

для низкотемпературных СЭ-фаз. В пределе высоких $T_c \sim 10^3$ К получаем

$$\Delta\Phi_t^{\text{CBF}} \cong v g \left\{ A_t - \left(\frac{Q^5 g}{k_B T}\right) + \sum_{n=2}^{\infty} C_{n2} Q^5 \left(\frac{g}{k_B T}\right)^{2n-1} \right\} \text{ при } (g/k_B T) \ll 1, \quad (11.16)$$

что может быть применимо, например, для LiNbO_3 ($T_c = 1470$ К [24]).

Отметим, что мягкая мода («мода Кохрана») при $T > T_c \cong 400$ К наблюдалась [29] в BaTiO_3 . Ее расчет (см., например, [30]) в низкочастотной области (частота $\hbar\Omega_0 \sim 10^{-3}$ эВ, предположительно для оптических фононов) вызывает сомнение, как и результат [29]. «Мягкая мода Кохрана» не обнаружена в большинстве СЭ. Расчет [30] проведен не для реального СЭ, но в искусственной модели «квазиспинов». Критерий применимости расчета к реальным СЭ установить невозможно.

Чаще наблюдаются аномалии фононных спектров в СЭ-фазе ($T < T_c$), что в предлагаемой здесь теории является следствием их взаимодействия с ФХС (пересечение ветвей ФХС (рис. 4) и фононов).

12. Сегнетоэлектрические фазовые диаграммы

Расчет СЭ-фазы основываем на ТДП, включающем (11.12) и (11.15). Линейный по ξ член в ТДП может иметь разные знаки, которые зависят от соотношения ГО- (11.4) и ГЕ- (10.4) вкладов. Квадратичный по ξ член в ТДП имеет простой смысл упругой энергии с коэффициентами C_e , аналогичными модулям упругости. Разность ТДП параэлектрической ($\xi = 0$) и СЭ ($\xi \neq 0$) фаз

$$\Phi(\xi) - \Phi(0) = \frac{C_e \xi^2}{2} - \gamma_t \xi + \alpha_s \tau_s^{5/2} - \alpha_c \tau_c^{5/2} + g_2 T^2 L(\xi), \quad \frac{g}{k_B T} \gg 1, \quad (12.1)$$

варьируем по ξ , учитывая сложную зависимость $L(\xi)$ вклада ФХС (11.15) от ξ , при $\tau_s \cong \tau_c$.

Предполагаем полиномиальную форму

$$L(\xi) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} b_m \xi^m / m! \quad (12.2)$$

и получаем

$$\xi \cong \xi_0 - \xi_2 T^2, \quad \xi_0 = \gamma_t / C_e, \quad \xi_2 = \xi_0 g_2 b_1 / C_e, \quad 0 < b_1 < C_e / g_2. \quad (12.3)$$

Подставляем (12.3) в (11.3) и получаем для спонтанной электрической поляризации

$$P(T) = P(0) - P_2 T^2, \quad P_0 = q \xi_0, \quad P_2 = q \xi_2; \quad (12.4)$$

см. рис. 4, б (сплошная кривая). В случае перехода первого рода находим критическую температуру T_c , приравнявая (12.1) нулю

$$\Delta\Phi(\xi) = -(\gamma_t - g_2 b_1 T^2)^2 / 2C_e + \alpha_{sc} T^{5/2} = 0, \quad \alpha_{sc} \sim \alpha_s - \alpha_c. \quad (12.5)$$

При $k_B T_c \ll |\Gamma^{pl}|$ находим

$$T_c \cong (\gamma_t / g_2 b_1)^{1/2}, \quad P_2 / P_0 = \xi_2 / \xi_0 = g_2 b_1 / C_e \ll 1. \quad (12.6)$$

Получаем скачок спонтанной намагниченности $P(T_c)$ в точке перехода

$$P(T_c) = q \xi_0 (1 - \xi_0) \cong P(0) \quad \text{при} \quad \xi_0 \leq 1, \quad (12.7)$$

что согласуется с экспериментом (BaTiO₃). Результат (12.4) в форме

$$P(T) / P(0) = 1 - \xi_0 (T / T_c)^2, \quad (12.8)$$

оказывается универсальным для разных СЭ-классов; см. рис. 4. Экспериментальные точки [23, 24] хорошо ложатся на теоретическую кривую.

Область гистерезиса вблизи T_c показана штриховыми линиями на рис. 4. Зародыши СЭ-фазы в параобласти наблюдаются в форме нанокластеров с размерами ~ 1 мкм при расстоянии между кластерами $d \sim 10$ мкм [31]. Заметная электрическая поляризация $P(T_c)$ кластера наблюдается в интервале температур $\Delta T \cong 20$ К. Однако для детальной интерпретации таких экспериментальных данных нужен более тщательный расчет электрических потенциалов; см. [32].

Сравним также значения $P(0)$ для разных СЭ-кристаллов, данные для которых приведены на рис. 4. Их разные значения

$$P(0) / 10^{16} \text{ (кулон/см}^2\text{)} = 16 \text{ (BaTiO}_3\text{)}, 5 \text{ (KN}_2\text{PO}_4\text{)}, 5,7 \text{ (PbH}_2\text{PO}_4\text{)} \quad (12.9)$$

при одинаковых ξ_0 означают разные локальные (ионные) поляризации q разных ионов (Ti, K, Pb).

При значительной разнице $(\alpha_s - \alpha_c) > 0$ нужно учитывать послед-

ний член (12.5). Получаем

$$T_c \equiv [(\alpha_{sc} C_e)^{1/2} / 2g_2 b_1] \{1 \pm [1 \pm 4(g_2 b_1 \gamma_t / \alpha_{sc} C_e)]^{1/2}\}. \quad (12.10)$$

Выбираем верхние знаки (12.10) и подставляем в (12.4). Для высокотемпературных СЭ-фаз это приводит к результату, отличному от (12.8). Переходы второго рода при $T = T_c$ в эту схему не укладываются. Возможность упорядочения диполей, существующих выше T_c , предполагает неоднородность деформации $\xi(\mathbf{r})$. Это, возможно, позволяет рассчитать мягкие «моды Кохрана» выше T_c .

ЧАСТЬ 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

13. Заключение

Конденсированное состояние (КС) вещества отличается от газа, жидкости, плазмы, ядерной материи и т.п. (гипотетически возможных) состояний, прежде всего, компактной формой, образующей потенциальный ящик для связующих этот компакт электронов. Поэтому КС делится на подсистемы ионов (с локализованными на них электронами, которые в хорошем приближении можно разместить по атомным оболочкам) и «химических» электронов, кулоновские взаимодействия которых связывают КС. Ионная ГЕ-связь условно сводится к кулоновскому притяжению анионов и катионов (перенормированному отталкиванию одноименных ионов, что приводит к разнообразию подгоночных потенциалов межатомного взаимодействия в КС). ГО-связь также условно разделяется на ковалентную (когда «химические» электроны выходят из атомов на межионные орбиты) и металлическую связь делокализованных («свободных») электронов, квантование которых в потенциальном ящике КС создает однофермионные зоны (полосы энергии).

Ионная подсистема, описываемая подгоночными потенциалами и рассматриваемая вариационными методами, образует систему узлов. Колебания ионов около этих положений равновесия представляют бозонные спектры квазичастиц (фононов, вибронов и т.п. [10, 11]). Зонные электроны по теореме Блоха [1, 3, 8] распределены неоднородно в элементарной ячейке. Но их делокализация и большая энергия Ферми приводят к тому, что за их участие в термодинамических, кинетических и других свойствах ответственны только их «максвелловские хвосты» вблизи поверхности Ферми [3, 8, 11, 15]. Величина металлической связи условно представлена дном полосы проводимости («свободных» электронов). Расчет нижних одноэлектронных зон («валентных») в зонной модели неоднозначен и часто имеет условный характер [10]. Более последовательным представляется выделение только одноэлектронных полос проводимости для зонной моде-

ли. Остальные электроны ГО-связи следует отнести к ковалентным электронам, в частности, те электроны, которые зонная модель относит к «валентным полосам».

Детализация ковалентной связи электронов и флуктуации такой химической (ковалентной) связи (ФХС) представляют поэтому актуальную проблему, решение которой и предлагается в наших работах, представленных в данном обзоре.

14. Выводы

Конкретные результаты решения проблемы ковалентной подсистемы электронов и ее флуктуаций (ФХС) можно разбить на следующие группы:

1. Расчетная модель основана на отделении зонных делокализованных состояний (описываемых одноэлектронными фермионами) от ковалентных, локализованных на группе узлов и описываемых МЭОС, как фермиевскими, так и бозевскими.

2. Проблема выхода электронов из узлов решетки в ковалентно-связанные группы узлов или в одноэлектронные зоны решается в приближении сильной связи на основе двухэлектронного уравнения Шредингера. Волновая функция факторизуется умножением (водородоподобной) функции $\psi_{nl}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, для главных квантовых чисел $n=1-3$ и орбитальных $l=0$ и 1 , на фермионные операторы $a_{\mathbf{R}}^{\pm}$ электрона (\mathbf{r}) в узле \mathbf{R} .

3. Локализация электронов на ковалентной орбите в схеме Гайтлера–Лондона приводит к функционалам от $\psi_{nl}(\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_i)$ для ковалентных параметров $\Gamma(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2)$ связи узлов \mathbf{R}_j .

4. Ковалентный гамильтониан квантуется в представлении МЭОС, факторизованных на координатные (Ферми или Бозе, в зависимости от четности числа ковалентных электронов на узел) и спиновые факторы, определенные в пространствах Фока соответствующей симметрии при условии локализации электронов.

5. Спиновые факторы МЭОС ответственны за обменные взаимодействия узлов. Добавление орбитальных факторов описывает орбитальную поляризацию.

6. Делокализация электрона (перескок $\mathbf{R}_2 \rightarrow \mathbf{R}_1$) описывается функционалом $t(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2)$ волновых функций $\psi_{nl}(\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_i)$ от кулоновского гамильтониана. Выражения $\Gamma(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2)$ и $t(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2)$ доводятся до числа для двумерного случая углеродных (ФУЛ и НТУ) и других (H, Si и их соединений) систем.

7. Применение модели (в представлении МЭОС) к п/п позволяет выразить ширину запрещенной полосы E_g и эффективную массу дырок m_p^* через параметры Γ ковалентной связи и их возбуждения (ФХС). Эффективная масса электронов ($m_e^* \ll |m_p^*|$) выражается через Фурье-образы интеграла перескока t .

8. Парамагнитная восприимчивость немагнитных п/п и металлов $\chi(T) \sim (U - \Gamma)^{-1}$ определяется параметром Хаббарда U . Стонеровское усиление (при $\Gamma > 0$) ответственно за уменьшение $\chi(T)$ с ростом T . Антисвязующая ковалентная энергия ($\Gamma < 0$) уменьшает χ , но обуславливает рост $\chi(T)$ за счет ФХС при нагревании. Она же способствует доминированию диамагнетизма в некоторых легкоплавких металлах и соединениях.

9. Валентные электроны кристалла Fe образуют ГО-связи. Металлическая связь в данной модели образуется зонными $4s$ -электронами и делокализованной частью $3d-t_{2g}$ -электронов. Ковалентная связь осуществляется $3d-e_g$ - и частью t_{2g} -электронов. Вариационный принцип позволяет обосновать локализацию части $3d-t_{2g}$ -электронов в ОЦК-фазе Fe, которая является ковалентной и ферромагнитной. При переходе в ГЦК-фазу она делокализуется.

10. Ковалентные (антисвязующие ($\Gamma^e < 0$) для ближайших соседей) e_g -электроны ГЦК-фазы создают АФМ-порядок с низкими $T_N < 10^2$ К. Определяющая роль поверхностной ковалентной энергии позволяет объяснить стабилизацию ГЦК-фазы в наночастицах Fe и увеличение T_N при уменьшении их размера.

11. Локализация части t_{2g} -электронов в ОЦК-фазе ξ_d^2 приводит к связующей ковалентной энергии ($\Gamma^t > 0$) и ФМ-порядку ($T_c \sim A_{ex}^t \sim \Gamma^t$). Спектр ФХС этой электронной подсистемы, как и спектр магнонов (разрушение ФМ-порядка) дестабилизирует ОЦК-фазу. Температура полиморфного α - γ -превращения $T_M \sim \Gamma^t(S_T)$ оказывается функционалом среднего спина $S_T(T, B)$ и $\xi_d(B)$.

12. Влияние магнитного поля B на $T_M(B)$ оказывается значительно сильнее, чем предсказывает простая термодинамическая теория (в рамках классического уравнения Клапейрона-Клаузиуса (см. [8, 11])), учитывающая только энергию намагниченности кристалла $M(T)$ в магнитном поле B . Учет металлической (зонной) энергии части t_{2g} -электронов влияет на $\xi_d(B)$ и увеличивает $(\partial T_M / \partial B)$ по порядку величины.

13. Уменьшение ФМ-обменного интеграла $A_{ex}^t(T)$ за счет ФХС определяет нелинейность функций $M^2(T)$ и обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ вблизи T_c . Данная теория интерпретирует экспериментальные данные и объясняет расхождение эксперимента с моделями среднего поля (Стонера) или критических коэффициентов (ренормгруппы и др.); см. [8, 13].

14. Теория применима к диэлектрикам. Фазовые СЭ-диаграммы рассчитываются в деформационной модели электрической поляризации P . Для перовскитов типа $BaTiO_3$ в модельном приближении смещения иона Ti (из положения равновесия в параэлектрической фазе) получается квадратичная зависимость для спонтанной поляризации $P(T)$ при $T < T_c$ и переход первого рода в окрестности T_c . Эксперимент подтверждает универсальность квадратичной зависимости

$P(T)$ для перовскитов разного типа, испытывающих переход первого рода при T_c . Разные величины наблюдаемых скачков $P(T_c) \sim P(0)$ связываются с доменной структурой перехода первого рода; см. [33].

15. Большой скачок спонтанной поляризации $P(T_c)$ в перовскитах и других СЭ опровергает термодинамическую модель малого СЭ-параметра [22]. Развитая здесь квантовая теория ковалентной связи и ФХС объясняет эти факты.

16. Предлагаемая теория, усложненная введением нескольких параметров Γ , в принципе, интерпретирует наличие двух точек Кюри ($T_c \cong \pm 20^\circ\text{C}$) в сегнетовой соли или каскад переходов первого рода в BaTiO_3 , если учесть тензор локальных деформаций элементарной ячейки.

17. Теория катализа в данной модели основывается на избирательности ковалентных связей катализатора (ФУЛ, НТУ, металлов: Pd и других) с участниками химических реакций, а также с продуктами реакций. Роль ФХС оказывается важной для зависимости энергий связи $\Gamma(T)$ и активации диффузии от T , а также для их изменений вблизи поверхности катализатора.

Работа поддержана проектами №№ 31/04-Н и 29/05-Н НАН Украины.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Блохинцев, *Основы квантовой механики* (Москва: Высшая школа: 1961).
2. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 12: 1553 (2004).
3. О. Маделунг, *Теория твердого тела* (Москва: Наука: 1980).
4. Ю. П. Ирхин, В. Ю. Ирхин, *Электронное строение и физические свойства переходных металлов* (Свердловск: Изд. Урал. гос. ун-та: 1989).
5. J. S. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors* (New York: Academic Press: 1973).
6. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 10: 1369 (2005).
7. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 12: 1591 (2005).
8. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
9. Д. Н. Зубарев, *УФН*, **71**, №1: 71 (1960).
10. А. С. Давыдов, *Теория твердого тела* (Москва: Наука: 1976).
11. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела* (Москва: Наука: 1978).
12. А. И. Мицек, *УФЖ*, **47**, № 5: 469 (2002).
13. *Magnetic Properties of Metals* (Ed. H. P. J. Wijn) (Berlin: Springer-Verlag: 1991).
14. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, В. А. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 11: (2004).
15. Е. И. Кондорский, *Зонная теория магнетизма* (Москва: Изд. МГУ: 1977).
16. K. Lagarec, D. G. Rancourt, S. K. Rose et al., *J. Magn. and Magn. Mater.*, **236**, No. 1: 107 (2001).
17. В. К. Григорович, *Металлическая связь и структура металлов* (Москва:

- Наука: 1988).
18. А. И. Мицек, *УФЖ*, **46**, № 8: 850 (2001).
 19. Yu-mei Zhou, Ding-sheng Wang, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **50**, No. 13: 8387 (1999).
 20. V. G. Gavriljuk and H. Berns, *High Nitrogen Steels* (Berlin: Springer-Verlag: 1999).
 21. Ж. Жермен, *Гетерогенный катализ* (Москва: Мир: 1961).
 22. В. Кенциг, *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* (Москва: Изд. иностр. лит.: 1960).
 23. Г. А. Смоленский, Н. И. Крайник, *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* (Москва: Наука: 1968).
 24. И. С. Желудев, *Электрические кристаллы* (Москва: Наука: 1979).
 25. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь* (Москва: Металлургия: 1968).
 26. А. И. Мицек, *УФЖ*, **47**, № 12: 146 (2002).
 27. А.И.Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 9: 1149 (2001).
 28. А.И.Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 5: 561 (2003).
 29. H. Vogt, T. A. Sanjurjo, and G. Rossbroich, *Phys. Rev. B*, **26**, No. 10: 5904 (1982).
 30. R. Pirc and B. Blinc, *Phys. Rev. B*, **70**, No. 13: 134107 (2004).
 31. R. Z. Tai, K. Namikawa, and A. Sawada, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, No. 8: 087601 (2004).
 32. И.Е.Тамм, *Основы теории электричества* (Москва: Наука: 1976).
 33. А. И. Мицек, В. Н. Пушкаръ, *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).