

PACS numbers: 71.20.Be, 71.70.Gm, 75.10.Dg, 75.10.Lp, 75.30.Et, 75.30.Mb, 75.50.Bb

Квантово-статистическая модель электронно-ионной системы сплавов Fe

А. И. Мицек

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

Кулоновские диагональные и недиагональные (ковалентные) связи создают как молекулы, так и все типы конденсированных сред (твёрдых тел и т.п.). Однако для металлов характерны зонные связи «свободных» электронов. Квантовая статистика прослеживает нарастающую конкуренцию связей зонных и ковалентных при «движении» вниз по таблице Менделеева: от почти чисто зонных (непереходных) к переходным металлам и сплавам с изменяющимся заполнением nd - ($n \geq 3$) и mf - ($m \geq 4$) ионных оболочек. Метод боголюбовских функций Грина в представлениях зонных фермионов ($f_{r\sigma}$) в узлах r со спином σ и многоэлектронных операторных спинов (МЭОС) $D_r(S_r, L_r)$ ионных оболочек со спином S_r и орбитальным моментом L_r даёт спектры зонных фермионов и флуктуации химических (ковалентных) связей (ФХС). Сопоставляются сплавы почти зонные (как Cu–Ni) однофазные (ГЦК) и полиморфные (сплавы Fe) с доминированием ковалентных ионных и спиновых (обменных) связей. Фурье-разложение МЭОС (D_k) и фермионов f_k выделяет из парных взаимодействий ветви ФХС E_k , зонные $\tilde{\epsilon}_k$, магнанные и т.д. Пересечения с ФХС вблизи поверхностей Ферми $\epsilon_F(\mathbf{k}_F)$ приводят к аномалиям $\tilde{\epsilon}_k$ и сингулярностям плотности зонных состояний $\text{DOS}(E)$. Отсюда вычисляются дефекты упругих модулей, инвариантность вблизи фазовых переходов типа ОЦК–ГЦК. Тип магнитного порядка (ферромагнитный (ФМ) или антиферромагнитный (АФМ), кластеры и т.п.) определяется связующими или антисвязующими ковалентными (и обменными) взаимодействиями. Понижение локальной симметрии при внедрении лёгких примесей (типа С) теория описывает формой пика (Ке) внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ как функции температуры T . Гибридизация ms - nd -электронов через ковалентные связи Fe⁵⁷ выражает сверхтонкие поля (СТП) H_F через средние спины S_T матрицы металла, а изомерный сдвиг (ИС) γ -линий R_c — через ФХС как функцию T и концентрации сплава.

Кулонові діагональні та недіагональні (ковалентні) зв'язки створюють як молекули, так і всі типи конденсованих середовищ (твердих тіл і т.п.). Але

для металів характерні зонні зв'язки «вільних» електронів. Квантова статистика простежує наростаючу конкуренцію зв'язків зонних і ковалентних при «просуванні» вниз по таблиці Менделєєва: від майже чисто зонних (неперехідних) до перехідних металів і сплавів зі змінним заповненням nd - ($n \geq 3$) та mf - ($m \geq 4$) йонних оболонок. Метода Боголюбових Грінювих функцій у представленнях зонних ферміонів ($f_{r\sigma}$) у вузлах \mathbf{r} зі спіном σ і багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС) $D_r(S_r, L_r)$ йонних оболонок зі спіном S_r і орбітальним моментом L_r дає спектри зонних ферміонів і флюктуації хемічних (ковалентних) зв'язків (ФХЗ). Порівнюються стопи майже зонні (як Cu–Ni) однофазні (ГЦК) і поліморфні (стопи Fe) з домінуванням ковалентних йонних і спінових (обмінних) зв'язків. Фур'є-розвинення БЕОС (D_k) і ферміонів f_k виділяє з парних взаємодій гілки ФХЗ E_k , зонні $\tilde{\epsilon}_k$, магнонні і т.д. Перетини з ФХЗ поблизу поверхонь Фермі $\epsilon_F(\mathbf{k}_F)$ призводять до аномалій $\tilde{\epsilon}_k$ і сингулярностей густини зонних станів $DOS(E)$. Звідси обчислюються дефекти пружних модулів, інварність поблизу фазових переходів типу ОЦК–ГЦК. Тип магнетного порядку (ферромагнетний (ФМ) або антиферромагнетний (АФМ), кластери і т.п.) визначається зв'язувальними чи антизв'язувальними ковалентними (та обмінними) взаємодіями. Зниження локальної симетрії при втіленні легких домішок (типу С) теорія описує формою піка внутрішнього тертя $Q^{-1}(T)$ як функції температури T . Гібридизація ms – nd -електронів через ковалентні зв'язки Fe^{57} виражає надтонкі поля (НТП) H_F через середні спіни S_T матриці металу, а ізомерний зсув (ІЗ) γ -ліній R_c — через ФХЗ як функцію T і концентрації стопу.

Both molecules and all types of condensed matter (solids etc.) are created by means of the Coulomb diagonal and nondiagonal (covalent) bonds. However, the band bonds of free electrons are typical for metals. The quantum statistics describes increasing competition of the band and covalent bonds with a motion down the Mendeleev table: from almost band (nontransition) metals to transition metals and alloys with a changing filling of nd - ($n \geq 3$) and mf - ($m \geq 4$) ionic shells. The Bogolyubov's Green functions' method in the band fermions ($f_{r\sigma}$) representations at the sites \mathbf{r} with the spin σ and in the representation of the many-electron operator spinors (MEOS) $D_r(S_r, L_r)$ of ionic shells with the spin S_r and orbital moment L_r gives the spectra of band fermions and chemical (covalent) bonds' fluctuations (CBF). Almost band (Cu–Ni like) one-phase (f.c.c.) alloys and polymorphic ones (Fe alloys) with dominating the covalent ionic and spin (exchange) bonds are compared. The Fourier expansion of MEOS (D_k) and fermions f_k extracts the CBF branches E_k , band $\tilde{\epsilon}_k$, magnon and other branches from pair interactions. Hence, the crossing with CBF near the Fermi surfaces $\epsilon_F(\mathbf{k}_F)$ leads to the $\tilde{\epsilon}_k$ anomalies and density of states ($DOS(E)$) singularities. The defects of elastic modulus, Invar effects near the b.c.c.–f.c.c. phase transitions are calculated. The magnetic order type (ferromagnetic (FM) or antiferromagnetic (AFM), clusters, etc.) is determined by bonding or antibonding covalent (and exchange) interactions. The theory describes the reduction of local symmetry at the introduction of light impurities (as C) by a form of the internal friction peak $Q^{-1}(T)$ as a function of temperature T . The hybridization of ms – nd -electrons through the Fe^{57} covalent bonds expresses hyperfine fields H_F through the mean spins S_T

of the metal matrix, and the isomeric displacement of γ -lines R_c through the CBF as a function of T and alloy concentration.

Ключевые слова: конкуренция зонных и ковалентных связей, дефекты упругих модулей, эффект Ке, флуктуации химических связей (ФХС), сингулярности зонного спектра, сверхтонкие поля (СТП), изомерный сдвиг (ИС).

(Получено 18 апреля 2012 г.)

1. ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ $3d$ -МЕТАЛЛОВ (Me) И ЗОННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ СПЛАВА

Развитие современной техники началось с железного века. Механика сталей до сих пор в основе недвижимых и движимых слуг человека. Информационный век привлёк к этому служению полупроводники и диэлектрики (сегнетики и др.). Ему на смену идёт биоинтеллектуальный век. Он соприкасается со сплавами Fe в направлениях бионики и наноматериалов. Физическая теория взаимодействия нанокolleктивов и наносборки должна охватывать (и частично уже охватывает) одноклеточные существа и биопроцессы в многоклеточных организмах. Главная цель здесь — строение физической теории памяти. Однако все эти аспекты теоретической физики имеют дело с квантовыми ансамблями ионов и связями между ними, образуемые разными группами электронов.

Сплавы Fe можно считать не только важными, но и модельными для анализа выделенных типов связей: зонных, ковалентных (в том числе водородных), ионных (диагональных кулоновских), спиновых и т.п. (спин-орбитальных, ...). Поэтому теория $Me-Fe$ ($Me = Cu, Co, Ni, Mn, Cr, \dots$) должна быть многоэлектронной и учитывать высокоспиновые (ВС) и низкоспиновые (НС) состояния Fe-ионов.

Группы зонных электронов в $3d$ -сплавах возникают делокализацией $4s$ - и частично $3d$ -электронов из каждого катиона. Зонная энергия связи появляется из перескоков между ионами i и j . Интегралы перескоков $t_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ между узлами \mathbf{r} и \mathbf{R} разлагаются в ряды Фурье

$$t(\mathbf{r}) = t + \sum_{\mathbf{k}} t(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = t - t(\mathbf{k}), \quad \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F \quad (1)$$

и зонный спектр $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ отсчитывается от уровня (энергии) Ферми ε_F . Далее все зонные электроны (фермионы $f_{r\sigma}$) считаем тождественными. Вклады этих фермионов, делокализованных из разных узлов (ионов) j , в энергию связи выражаются через t_{ij} .

Локализованные ns -, ..., $3d$ -электроны требуют многоэлектронного представления [1]. Для иона Fe вводим многоэлектронные опе-

раторные спиноры (МЭОС). n ковалентных $3d$ -электронов представлены МЭОС D_r^n :

$$D_r^n = \{d_{r\sigma L}^n c_{r\sigma} v_{rL}\}, c_{r\sigma}^2 = (1 + \sigma S_r) / 2, v_{rL}^2 = (1 + LL_r) / 3 \quad (2)$$

с выделением спинового (σ) и орбитального (L) факторов. Они представляют спин S_r и орбитальный момент L_r иона Fe в узле r . На координатный фактор налагаем условие локальности

$$d_r \bar{d}_r = 1, \bar{d}_r = d_r^+, d_r = d_0 + \sum_k d_k e^{ikr}, [d_r \bar{d}_R]_+ = \delta_{rR}, n = 3 \text{ или } 1. (3a)$$

Получаем определение МЭОС (2) в фермионных пространствах Фока

$$[d_k \bar{d}_q]_+ = \delta_{kq} / N_n, S_r = S_0 + \sum_k S_k e^{ikr}, [S_k^+, S_k^-]_- = 2S_{k-q}^z / N_n, (3b)$$

где N_n — число n -состояний. Ионы Fe делятся (условно) на высокоспиновые (ВС, $n = 3$) и низкоспиновые (НС, $n = 1$).

Для расчёта сверхтонких полей (СТП) H_F и γ -спектров Fe⁵⁷ вводим МЭОС электронных ns -оболочек, имеющих ненулевую плотность на ядре $|\psi_{ns}(0)|^2$:

$$\psi_{1s} = \xi_d D_r + \xi_s P_r, P_r = \{P_{r\sigma} c_{rs}\}, c_{rs}^2 = (1 + \sigma S_r) / 2, [P_r, \bar{P}_R]_+ = \delta_{rR}, (4)$$

где явно учитывается ns - $3d$ -гибридизация.

Состояние любого Fe-иона требует введения амплитуд ξ_j ($j = 3$ или 1) ВС и НС состояний [2]:

$$\begin{aligned} \psi_r^+(\text{Fe}) &= \xi_3 D_r^3 + \xi_1 D_r^1 + \sum \xi_{b\sigma} f_{r\sigma}^+, \\ \sum \xi_j^2 &= 1, \xi_b^2 = n_b, \langle D_k^j \bar{D}_k^j \rangle = N_k^j, \end{aligned} \quad (5)$$

где n_b — плотность зонной части $3d$ -электронов. Энергию ковалентной связи Fe–Fe представляем парными гамильтонианами

$$H_{\text{FF}}^{\text{cov}} = -\sum \xi_j^2 D_r^j \bar{D}_R^j \Gamma^{jj}, \Delta H_{\text{ex}}^{\text{cov}} = -\sum A_{33} S_r S_R, A_{33} \sim \Gamma^{33}. \quad (6)$$

Обменный параметр $A_{33}(T)$ является функционалом чисел заполнения N_k^j флуктуаций химической (ковалентной) связи (ФХС).

Однородный сплав Ni–Cu рассчитывается в разд. 2, где доказано подавление ферромагнитного (ФМ) порядка зонными связями. Здесь же рассчитываются «гигантские моменты» Ni кластеров. Роль ковалентных связей в плохой (< 10%) растворимости Co в Cu исследуется в разд. 3. Ограничение растворимости Fe ($\leq 3\%$) в Cu показывается в разд. 4. Сверхтонкие поля (СТП) и изомерный сдвиг линий γ -резонанса в $3d$ -ферромагнетиках (Fe, Co, Ni) в представле-

нии МЭОС рассчитан в разд. 5. γ -резонанс в сплаве Ni–Cu рассчитан в разд. 6. Доминирование ковалентных связей, приводящее к ОЦК–ГЦК переходу — в разд. 7. Электронные (ФХС и зонный) спектры — в разд. 8. Их сингулярности проанализированы в разд. 9. Расчёт корреляторов МЭОС (и ФХС) в разд. 10 объясняет «дефекты» упругих модулей (разд. 11) и эффект Ке в $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{Ni})\text{-C}$ (разд. 12). Температуры Нееля $T_N(x)$ и магнитные моменты $p(x)$ рассчитаны в разд. 13. Выводы — в разд. 14.

2. $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$. ПОДАВЛЕНИЕ КОВАЛЕНТНОСТИ И ФЕРРОМАГНЕТИЗМА ЗОННЫМИ СВЯЗЯМИ

2.1. Электронные спектры. Сингулярности плотности зонных состояний вблизи ϵ_F

Делокализация (зонных) электронов в металлах добавляет к межзонным (кулоновским диагональным, ковалентным, ...) связям зонную энергию (t_{ij}) (1). Её роль, прежде всего, направлена на поддержание трансляционной инвариантности и высокой симметрии решётки. Ковалентные связи катионов способствуют неоднородностям (кластеризации, ...) решётки. На примерах сплавов Cu с 3d-ионами это проявляется в плохой растворимости Co–Cu и др. [3]. Сплошная растворимость ($0 < x < 1$) в решётке Ni–Cu позволяет на примере этого сплава проследить роль зонных связей и их конкуренции с ковалентными связями. Последнее «убийственно» отражается на ферромагнитной обменной связи (и спиновой решётке) при увеличении x . Конкуренцию (приводящую к сингулярностям спектров) проследим расчётом электронных спектров, т.е. ФХС и зонных.

Для иона Ni ($n = 1$) вводим МЭОС

$$F_r = \{F_{r\sigma}c_{rs}\}, c_{rs}^2 = (1 + \sigma s_r) / 2, L_r \cong 0, \psi_r(\text{Ni}) = \xi_p F_r + \sum_{\sigma} \xi_{s\sigma} f_{r\sigma}^+ \quad (7)$$

Гамильтониан взаимодействия МЭОС и зонных фермионов

$$H = \sum_k H_k + H_0, \quad H_k = \Gamma_k \xi_p^2 F_k \bar{F}_k (1-x)^2 - \xi_p [\gamma(k) F_k f_k + \text{н.с.}] (1-x) + \tilde{\epsilon}_k f_k^+ f_k \quad (8)$$

в импульсном представлении. Ниже добавим более слабые спиновые (s_r) энергии.

Методом боголюбовских функций Грина

$$G_k^f = \langle\langle f_k | f_k^+ \rangle\rangle, G_k^F = \langle\langle \bar{F}_k | f_k^+ \rangle\rangle, \Gamma_k^{FF} = \Gamma(0) - \Gamma(k) = \Gamma_k \quad (9)$$

из системы уравнений

$$\begin{pmatrix} (E - \tilde{\varepsilon}_k) & \gamma(1-x)\xi_p \\ (\gamma/\xi_p) & [E - (1-x)\Gamma_k] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_k^f \\ G_k^F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

получаем секулярное уравнение. Из него имеем спектры ФХС и зонный спектр

$$E_k^{+-} = \{\tilde{\varepsilon}_k + (1-x)\Gamma_k \pm [\{\tilde{\varepsilon}_k - (1-x)\Gamma_k\}^2 + 4|\gamma|^2(1-x)]^{1/2}\}/2. \quad (11)$$

Ветви ФХС и зонная меняются местами при переходе через поверхность Ферми ($\varepsilon_k = \varepsilon_F$).

Спектры ФХС ниже ($\mathbf{k} < \mathbf{k}_F$) и выше уровня Ферми E_k^{+-} (CBF)

$$E_k^{+-} \cong \tilde{\Gamma}_k \pm |\tilde{\gamma}(k)|^2/\varepsilon_F, \quad \tilde{\gamma}(\tilde{\Gamma}_k) = \gamma(\Gamma_k)(1-x) \quad (12)$$

испытывают перегиб вблизи поверхности Ферми $\varepsilon_F(\mathbf{k}_F)$. Его можно аппроксимировать линейным законом дисперсии.

Зонные спектры в окрестности $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$

$$\varepsilon_k^{-+} \cong \{\tilde{\varepsilon}_k \mp [(\tilde{\varepsilon}_k - \tilde{\Gamma}_k)^2 + 4|\tilde{\gamma}|^2]^{1/2}\}/2 \cong \varepsilon_k - \varepsilon_F \quad (13)$$

представляем в виде разности нелинейной функции $\varepsilon_k(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_F)$ и перенормированной энергии Ферми ε_F . На основе (13) определяем плотность зонных состояний:

$$\text{DOS}_{\pm}(E) = A_D k^2 / (\partial \varepsilon^{\pm} / \partial k), \quad k \rightarrow k_F. \quad (14)$$

Из (13), пренебрегая здесь Γ_k , имеем

$$\partial \varepsilon^{\pm} / \partial k \cong \{1 \pm \tilde{\varepsilon}_k / [\tilde{\varepsilon}_k^2 + 4|\tilde{\gamma}|^2]^{1/2}\} \partial \varepsilon_k / \partial k. \quad (15)$$

Аппроксимация (13) позволяет представить сингулярность (14) в виде

$$\text{DOS}(E) = k^2 (\partial \varepsilon_k / \partial k)^{-1} / (\varepsilon_k - \varepsilon_F), \quad (16)$$

т.е. острого пика вблизи уровня Ферми (рис. 1). Этот пик довольно часто наблюдается в сплавах [4].

2.2. Ферромагнетизм ($x < 1/2$) и его подавление зонной энергией ($x > 1/2$)

Предполагаем, что в системе Cu-Ni ион Cu не имеет ковалентных электронов. Его представляют зонные электроны f_r . Гамильтониан взаимодействий (8) содержит нулевую часть (t_{ij} — интегралы перескоков зонных электронов между f_{F^-} (Ni) или s^c -ионами (Cu))

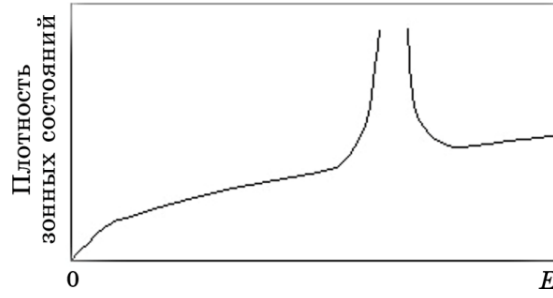


Рис. 1. Плотность зонных состояний $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ вблизи $E \rightarrow \varepsilon_F$.

$$H_0 = -\Gamma \xi_p^2 (1-x)^2 - t_{FF} (1-x)^2 \xi_s^2 - t_{Fc} \xi_s (1-x)x - x^2 t_{cc} + U(1-x)n_b^2/2, \quad (17)$$

где плотность зонной части $3d$ -электронов иона Ni равна $n_b = \xi_s^2$. Здесь пока пренебрегаем спином зонного электрона. Спин иона подрешётки Ni

$$s = (1/2)\xi_p^2 = (1 - n_b)/2, \quad M_T = \mu_B g N s_T(n_b, T). \quad (18)$$

Величину локального спина s_T узла \mathbf{r} получаем, варьируя H_0 по n_b .
Получаем

$$n_b = \{(t_{FF} - \Gamma)(1-x) + x t_{Fc} / \sqrt{n_{b0}}\} / U(1-x) \quad (19)$$

на один ион Ni. Отсюда получаем уменьшение спина (18) с ростом x . Намагниченность $M_T(x, T)$ поэтому должна уменьшаться с ростом x нелинейно.

Грубую оценку для температуры Кюри $T_C(x)$ можно получить, используя формулу [5]

$$T_C(x) \cong A_{FF} s(x) z(x), \quad s \ll 1, \quad z(x) \cong 12(1-x), \quad (20)$$

где $A_{FF} \sim \Gamma$ — параметр Ni–Ni-обмена, $z(x)$ — число ближайших Ni–Ni-соседей. Подставляя (18) и (19), получаем (рис. 2)

$$T_C(x) = T_C(1 - A_C x), \quad T_C(0) = 12 A_{FF} s(0). \quad (21)$$

Коэффициент линейной функции (21)

$$A_C = 1 + t_{FF} / U n_{b0} s(0) \cong 2 \quad (22)$$

выражается через интеграл перескока зонных электронов между Ni-ионами t_{FF} . При $n_{b0} \cong 2s(0) \cong 1/2$ получаем $t_{FF}/U \sim 10^{-1}$, что под-

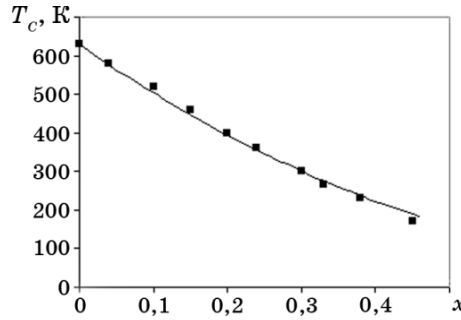


Рис. 2. Рассчитанная (кривая) температура Кюри $T_C(x)$ для $Ni_{1-x}Cu_x$. Точки — эксперимент [3].

тверждает большую величину внутриионного отталкивания Хаббарда $U \geq 1$ эВ.

2.3. «Гигантские моменты» (ГМ) ($x > 1/2$)

Начнём с конца атомной фазовой диаграммы (АФД), $x \rightarrow 1$. Получение раствора не избегает неоднородностей $x(\mathbf{r})$. Нанообразования (кластеры) с понижением x (локальные $x \ll 1$) представляем в форме Ni-иона (\mathbf{r}), окружённого z_N соседями Ni ($\mathbf{R} = \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}$). Их суммарный магнитный момент (ГМ) $M_N = \mu_B S_N \sim 10\mu_B$ [3]. Поскольку число N_N ионов (спинов s_r) равно $N_0(1-x)$, где N_0 — плотность всех катионов, и вероятность иметь z_N Ni-соседей тоже $\sim (1-x)$, то вероятность ГМ (S_N) получаем в виде

$$W_N = W_0(T)(1-x)^2, \quad N_{cl} = (N_0/z_0)W_N, \quad z_0 = 12, \quad (23)$$

что согласуется с экспериментами [3].

Коэффициент W_0 связан с соотношением термодинамических потенциалов (ТДП) Φ_{cl} системы кластеров (ГМ) и строго однородного (теоретически) сплава Φ_0 . Для электронного спектра кластера, аналогично спектру молекулы, вводим уровни его возбуждений E_ν ($\nu \geq 1$). Разлагаем МЭОС (F_r) в ряд по системе собственных функций $\psi_\nu(\mathbf{r})$:

$$F_r = F_0 + \sum_\nu F_\nu \psi_\nu, \quad F_r \bar{F}_r = F_0 \bar{F}_0 + \sum_\nu \hat{N}_\nu, \quad \hat{N}_\nu = \langle F_\nu \bar{F}_\nu \rangle, \quad [F_\nu, \bar{F}_\mu]_+ = \delta_{\mu\nu}. \quad (24)$$

Спектральная часть ковалентного гамильтониана

$$H_{cl}^{cov} = \sum_\nu \Gamma_\nu F_\nu \bar{F}_\nu + \sum_{\nu k} (\gamma_\nu F_\nu f_k + \gamma_\nu^* f_k^+ \bar{F}_\nu), \quad \Gamma_\nu = \Gamma(0) - \Gamma_\nu, \quad (25)$$

добавляется к (8). Параметры γ_ν связаны с параметрами γ .

Спектры ФХС кластера

$$E_v = \Gamma_v + \sum_k |\gamma_v|^2 / (E - \tilde{\varepsilon}_k), E \rightarrow \Gamma_v, \quad (26a)$$

пересекаются при $\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon_F$ с зонным спектром

$$\tilde{\varepsilon}_{k1} = \tilde{\varepsilon}_k + \sum_v |\gamma_v|^2 (1 - x) / (E - \Gamma_v), E \rightarrow 0, \quad (26b)$$

сингулярность которого вблизи уровня Ферми отличается от (16).

ТДП кластера можно ограничить ковалентным членом

$$\Phi_{cl} = -\Gamma_0 + \sum_v \Gamma_v N_v, E_v \cong E_0 + \Gamma_v, N_v \cong \exp(-\beta E_v), \beta = 1/(k_B T). \quad (27)$$

Уменьшение зонной энергии при появлении кластера

$$\Phi_0 / N_{cl} \cong t_{Fc} z, W_0 \sim |\Phi_{cl}| / \Phi_0 \sim \Gamma(T) / t_{Fc}. \quad (28)$$

Ослабление ковалентной связи $\Gamma(T)$ с ростом температуры T

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \{1 - e^{-\beta E_0} \varphi(T)\}, \varphi(T) = \sum_v \exp(-\beta \Gamma_v). \quad (29)$$

Быстрое падение $\Gamma(T)$ позволяет наблюдать ГМ только при низких T .

Обменная часть ковалентного гамильтониана (25) связывает спины s_r ионов в ГМ.

Локальную температуру Кюри выражаем через обменный параметр A в форме [5]

$$T_{CL} \cong Azs / 3k_B, A \sim \Gamma / 12 \sim 10^{-2} \text{ эВ}, T_{CL} \sim 10^2 \text{ К}. \quad (30)$$

Несимметричная форма кластера позволяет предположить достаточно высокое поле магнитной анизотропии $H_A(T)$. Общая теория позволяет оценить $H_A \sim 1/T$. Можно ввести локальную магнитную восприимчивость (МВ) $\chi_L \sim 1/H_A \sim T$ при $T < T_{CL}$. Её наложение на интегральную суперпарамагнитную формулу МВ

$$\chi_{sp} \sim (S^2 / H_A) / T \cong \text{const} \quad (31)$$

приводит к слабой зависимости МВ сплава от T , что и наблюдается [3].

3. РАСТВОРИМОСТЬ 3d-СПЛАВОВ. $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x, \dots$)

Растворимость элементов группы Fe (Co, ...) в металлах 3d, 4d (Rh, Pd, ...), 5d (лантаниды) представляет большой научный и технический интерес. Рекордные магнитные, магнитоэлектрические и другие свойства найдены в этих системах. Природа их растворимости и

однородности требует детального квантостатистического анализа [7] межзонных связей и их влияния на АФД и МФД. Конкуренция ковалентных (локализованных) и зонных (делокализованных электронов) связей ярко проявляется в сплавах Cu. Вычислим пределы ($x < x_0$) растворимости Co и Fe в меди.

3.1. Сплав Cu–Co, длиннопериодные структуры [8]

Амплитуды ξ_j волновой функции иона Cu (ковалентность $n = 1$)

$$\psi_r^+(\text{Cu}) = \xi_F F_r + \sum \xi_{u\sigma} f_{r\sigma}^+, \quad \xi_{u\sigma} \cong \xi_u, \quad \xi_F^2 = 1 - \xi_u^2 = y_F \quad (32)$$

изменяются при $x > 0$. Волновая функция иона Co (ковалентность $n = 2$)

$$\psi_r^+(\text{Co}) = \xi_D D_r + \sum \xi_{0\sigma} f_{r\sigma}^+. \quad (33)$$

Доминирующие зонные энергии

$$H^b = -\sum_{ijR} t_{ij} f_r^+ f_R - \sum_{rRt} (\gamma_{DF} D_r \bar{F}_R \bar{F}_t + \text{н.с.}), \quad H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma^{jj} D_r^j \bar{D}_R^j \xi_j^2 \quad (34)$$

для $i, j = 0, u$ $jj = FF$ или DD .

Рассматриваем низкотемпературную часть АФД. Нулевая энергия связей

$$H_0 = -x^2 \Gamma^{DD} \xi_D^2 - (1-x)^2 \Gamma^{FF} \xi_F^2 - x^2 \xi_0^2 t_{00} - \\ - (1-x)^2 \xi_u^2 t_{uu} - \gamma_{DF} \xi_F^2 \xi_D (1-x)^2 x - (1-x) x \xi_u \xi_D t_{0u} \quad (35)$$

дополняется Хаббардовским отталкиванием ковалентных электронов

$$H^U = [U_F \xi_F^4 (1-x) + U_D x \xi_D^4] / 2. \quad (36)$$

Варьируем ТДП, равный при $T = 0$ К сумме (35) и (36), по $y_j = \xi_j^2$ ($j = D, F$). Получаем

$$y_D = [x Q_D - (1-x) t_{0u} (\xi_u / 2 \xi_0) + \gamma_{DF} y_F / \xi_D] / U_D > 0, \\ Q_j = \Gamma^{jj} - t_{ii} > 0, \quad (37)$$

при $j = F, D$ и $i = 0, u$. А также

$$y_F = [(1-x) Q_F - x t_{0u} (\xi_0 / 2 \xi_u) + \gamma_{DF} (1-x) x \xi_D] / U_F > 0. \quad (38)$$

Условие положительности квадратов амплитуд ковалентности можно здесь считать условием растворимости Co в матрице Cu.

Неравенства (37) и (38) ограничивают концентрацию Co(x) сверху:

$$\mathbf{x} < (\mathbf{x}_F, \mathbf{x}_D), \quad (39)$$

$$\mathbf{x}_F = 1 / [1 + (t_{0u} / Q_F)(\xi_0 / 2\xi_u) - (\gamma_{DF} / Q_F)\xi_D], \quad (40)$$

$$\mathbf{x}_D = \gamma_{DF}(y_F / \xi_D) / [Q_D - t_{0u}(\xi_u / 2\xi_0)]. \quad (41)$$

Предполагая малую плотность ковалентных $3d$ -электронов ($\xi_u \sim \xi_0 \sim 1$), получаем $\mathbf{x}_D < \mathbf{x}_F \ll 1$. Это неравенство согласуется с данными о малой растворимости Со ($\mathbf{x} = \mathbf{x}_D \cong 0,05$) [3, 8]. Отсюда также следует правдоподобность предположения о малости ковалентной энергии по сравнению с зонной. Их слабая конкуренция отражается в малости \mathbf{x}_D и малой растворимости Со в Си.

3.2. Длиннопериодные структуры

Другим важным фактом оказываются длиннопериодные структуры Со–Си [8, 9]. Их появление можно связать с проявлением «слабой» моды ФХС в рамках общей («спектральной») теории фазовых переходов [10]. Рассчитаем спектры ФХС и зонные, исходя из (34) и его спектральной части

$$H_k = \tilde{\varepsilon}_k f_k^+ f_k + \mathbf{x}^2 \Gamma_k^{DD} \xi_D^2 D_k \bar{D}_k + (1 - \mathbf{x})^2 \Gamma_k^{FF} F_k \bar{F}_k \xi_F^2 - [\gamma_{DF}(k) \mathbf{x} (1 - \mathbf{x})^2 \xi_F^2 \xi_D D_k \bar{F}_k \bar{F}_0 + \text{н.с.}] - (\gamma_{bD} D_k \bar{F}_0 f_k + \text{н.с.}). \quad (42)$$

Вводим функции Грина

$$G_k^F = \langle \langle \bar{F}_k | F_k \rangle \rangle, \quad G_k^f = \langle \langle f_k | F_k \rangle \rangle, \quad G_k^D = \langle \langle \bar{D}_k F_0 | F_k \rangle \rangle. \quad (43)$$

Для них имеем систему уравнений

$$\begin{pmatrix} [E - (1 - \mathbf{x})\Gamma_k^{FF}] & \gamma_{DF}^* (1 - \mathbf{x}) \mathbf{x} \xi_D & 0 \\ \gamma_{FD} (\xi_F^2 / \xi_D) (1 - \mathbf{x})^2 & (E - \Gamma_k^{DD} \mathbf{x}) & \gamma_{bD}^* (\xi_F / \xi_D) \mathbf{x} \\ 0 & \xi_F \xi_D (1 - \mathbf{x}) \mathbf{x} \gamma_{bD} & (E - \tilde{\varepsilon}_k) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_k^F \\ G_k^D \\ G_k^f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (44)$$

из определителя которой ($\Delta_3 = 0$) получаем спектры.

Имеем

$$\Delta_3 = (E - \tilde{\varepsilon}_k) \Delta_{DF} - |\gamma_{bD}|^2 \xi_D^2 [E - (1 - \mathbf{x})\Gamma_k^{FF}] (1 - \mathbf{x}) \mathbf{x}^2. \quad (45)$$

При малых $k \ll k_F$ ($\tilde{\varepsilon}_k \rightarrow -\varepsilon_F$) спектры ФХС находим из определителя минора

$$\Delta_{FD} = (E - \mathbf{x}\Gamma_k^{DD}) [E - (1 - \mathbf{x})\Gamma_k^{FF}] - (1 - \mathbf{x})^3 \mathbf{x} \xi_F^2 |\gamma_{DF}|^2 = 0. \quad (46)$$

При $\mathbf{x} \rightarrow 0$ получаем:

$$E_k^+ \cong \Gamma_k^{FF} + R_{DF}, E_k^- \cong \Gamma_k^{DD} - R_{DF}, (1-x)^2 x \xi_F^2 |\gamma_{DF}|^2 / \Gamma_k^{FF} = R_{DF}. \quad (47)$$

Полагая $\Gamma_k \cong \Gamma k^2$, находим «слабую» моду ФХС, которая, как функция \mathbf{k} , пересекает ось абсцисс на графике $E^-(\mathbf{k})$ в точке

$$k \rightarrow k_0, k_0^2 = \xi_F |\gamma_{DF}| (1-x) / (\Gamma_{FF} \Gamma_{DD})^{1/2} \ll k_F. \quad (48)$$

Малость вектора \mathbf{k}_0 (его направление определяется анизотропией ковалентных связей Со–Си (γ_{DF}) при заданном x) приводит к длинному периоду $R_0 \sim 1/k_0$ структуры.

4. СЛАБАЯ РАСТВОРИМОСТЬ $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$

Раствор Си в $\alpha\text{-Fe}$ ($\cong 1\%$) слабо влияет на АФД и магнитную (МФД) диаграммы. Уменьшению x (до $x \cong 0,9$) соответствует линейное уменьшение $T_C(x)$ [3]. Другой конец АФД ($x \sim 10^{-2}$) также показывает участие ВС-Fe-ионов ($S \cong 3/2$) и слабый рост парамагнитной температуры $\theta(x)$ [3]. Анализ слабой взаимной растворимости катионов в сплаве здесь также (как в разд. 3) считаем следствием конкуренции ковалентных (в основном Fe–Fe) и зонных (металлических Си-) связей.

Предполагаем, что ненулевая растворимость целиком связана с «вытаскиванием» ковалентных электронов из остовов Си-ионов. Описываем ионы Fe (5) и Си (32) комбинациями МЭОС ($D_r, n = 3$) и ($F_r, n = 1$) и зонных (b и u) фермионов.

Гамильтонианы: ковалентный

$$H^{\text{cov}} = - \sum_{rRj} \Gamma^{jj} D_r^j \bar{D}_R^j \xi_j^2 - \sum_{rRtg} (\Gamma^3 D_r \bar{F}_R \bar{F}_t \bar{F}_g + \text{н.с.}) \xi_3 \xi_F^3, \quad j = F, 3, \quad (49)$$

и зонный (как функции амплитуд ξ_j)

$$H^b = - \sum_{rRj} t_{jj} \xi_j^2 f_r^+ f_R - \sum_{rR} t_{ub} \xi_u \xi_b f_r^+ f_R - \sum_{rRtg} (\Gamma_{F3} D_r \bar{F}_R \bar{F}_t f_g + \text{н.с.}) \xi_F^2 \xi_3 \quad (50)$$

для $j = b, u$ вместе с внутриионным (Хаббарда)

$$H^i = (U_F \xi_F^4 + U_3 \xi_3^4) / 2 \quad (51)$$

при $T = 0$ К сводятся к ТДП

$$\Phi = H_0^{\text{cov}} + H_0^b + H^i, \\ H_0^{\text{cov}} = - \sum_j \Gamma^{jj} \xi_j^2 \theta_j - \Gamma^{F3} \xi_3 \xi_F^3 \theta_3 \theta_F^3, \quad x = \theta_3, \quad \theta_F = (1-x). \quad (52)$$

Растворимость ВС Fe в матрице Си определяется $z = \xi_3^2 > 0$.

Амплитуду ВС состояний найдём, варьируя ТДП (52) по z и $y = \xi_F^2$. Вариационные уравнения

$$\Phi'_z / x = U_3 z - Q_3 x - \Gamma^{F3} (1-x)^3 \xi_F^3 / 2\xi_3 = 0, \quad \Phi'_y = 0, \quad Q_3 = \Gamma^{33} - t_{bb}, \quad (53)$$

решаем в пределе малых $x \ll 1$, полагая $Q_3 < 0$. Имеем

$$z \cong (2\Gamma^{F3} / U_3)^{2/3} y(1-x)^2 \ll 1. \quad (54)$$

Рост x ограничивает решение (54) сверху вторым членом (53)

$$z_m^{3/2}(x) = [\Gamma^{F3} (\theta_F \xi_F)^3 - |Q_3| x \xi_3] / U_3, \quad \xi_3 = \sqrt{z}. \quad (55)$$

Подставляя (54) в (55) получаем неравенство

$$x < x_0 \cong [(\Gamma^{F3})^2 U_3]^{1/3} / |Q_3| \ll 1. \quad (56)$$

Малость x_0 определяется малостью ковалентных энергий связей Fe–Fe (Γ^{33}) и Fe–Cu (Γ^{F3}) по сравнению с зонной энергией (перескоков) t_{bb} . Даже на фоне большей энергии отталкивания (Хаббарда) U_3 , которая резко ограничивает число ВС состояний (и спинов) в сплаве, т.е. $\theta(x)$.

5. γ -РЕЗОНАНС. СВЕРХТОНКОЕ ПОЛЕ (СТП) И ИЗОМЕРНЫЙ СДВИГ (ИС) В α -Fe, Co, Ni

Локальные и ковалентные оболочки ионов поддаются относительной идентификации на основе эффекта Мёссбауэра (γ -резонанса). Испускание γ -квантов при ядерных переходах в ионах, электронные оболочки которых создают квадрупольное и сверхтонкое зеемановское расщепление, отражает как внутриионные, так и межионные связи. Поскольку только ns -оболочки имеют плотность $|\psi_{ns}(0)|^2 \neq 0$ на ядре ($\mathbf{r} = \mathbf{0}$), то они суть индикаторы этих связей.

Взаимодействие электронов внутри оболочки (здесь $1s$) учитываем в кулоновском приближении. Их отталкивание (со спинами $\pm 1/2$) согласно (4)

$$H_Q(r) = Q_c N_{r+} N_{r-} = \text{Sp} Q_c (1 + s_{r+} s_{r-} / 4) = C_Q + Q_c s_{r+} s_{r-}. \quad (57)$$

Гибридизация $1s-3d$ через промежуточную (суммарную) оболочку (M_r)

$$H_h(r) = -J D_r \bar{M}_r \bar{P}_r + \text{н.с.} = -J_{1r} c_{rS} c_{rs}. \quad (58)$$

Для промежуточной ($2s3s3p$ -) оболочки вводим МЭОС (полагая

$n = 2$):

$$M_r = \{M_{r\sigma} c_{r\sigma}\}, c_{r\sigma} = 1, M_{r\sigma} = M_r, J_{1r} = J d_{r\sigma} \bar{M}_r \bar{P}_{r\sigma}. \quad (59)$$

Тогда в (58) выделяется спиновый член

$$H_h[S_r, s_r] = -J_{1r} S_r s_r \cong -J_{1r} S_r^z (s_{r+}^z - s_{r-}^z), \quad (60)$$

учитывая антипараллельность [11] спинов $1s$ -электронов.

Сумма (57) и (60) определяет поляризацию $1s$ -оболочки. Варьируем её по $s_{r\sigma}$, полагая $S_r^z = S_r^+$. Получаем

$$s_{r+} = 0, s_{r-} = J_{1r} S_r^z / Q_c, s_r \uparrow \downarrow S_r. \quad (61)$$

Для расчёта СТП используем контактный член Ферми [11]

$$H_F = Q_F \{|\psi_+(0)|^2 - |\psi_-(0)|^2\}, Q_F > 0. \quad (62)$$

Волновая функция выражается через МЭОС (4)

$$\psi_{\pm}(0) = P_{r\pm} c_{r\pm}, |\psi_{\sigma}(0)|^2 = P_{r\sigma} \bar{P}_{r\sigma} c_{r\sigma}^2 = (1 + s_{r\sigma}) / 2, \sigma = \pm. \quad (63)$$

Согласно (61) имеем

$$H_F = Q_F [1 - (1 + s_{r-})] = -Q_F (J_{1r} / Q_c) S_r^z. \quad (64)$$

Величину и знак « \rightarrow » СТП получаем в виде

$$H_F(T) = \langle H_F \rangle = -(Q_F / Q_c) \langle J_{1r} \rangle S_T(T) < 0, \quad (65)$$

т.е. в виде функции среднего спина $S_T(T)$.

Поскольку внутренние оболочки ФМ-металлов группы Fe (Co и Ni) практически одинаковы, закон (65) для СТП можно распространить на них (см. рис. 3). Здесь поля СТП в металлах [7]: $H_F = -33$ Тл (Fe, $S = 1,1$), -22 Тл (Co, $S \cong 0,9$), -9 Тл (Ni, $S \cong 0,3$).

Сдвиги атомных уровней катионов ($\text{Fe}^{(+)}$, ...) из-за гибридизации (58) находим на основе уравнения Гайзенберга ($\hbar = 1$) с учётом (59):

$$\dot{\bar{P}}_r = [\bar{P}_r, H]_-, H = -\sum_j \varepsilon_j D_r^j \bar{D}_r^j - (\Gamma^{\text{DMP}} D_r \bar{M}_r \bar{P}_r + \text{н.с.}). \quad (66)$$

Имеем систему однородных уравнений ($\Gamma^{\text{DMP}} = \Gamma$)

$$\begin{pmatrix} (E + \varepsilon_1) & \Gamma \\ \Gamma^* & (E + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{P}_r \\ M_r \bar{D}_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (67)$$

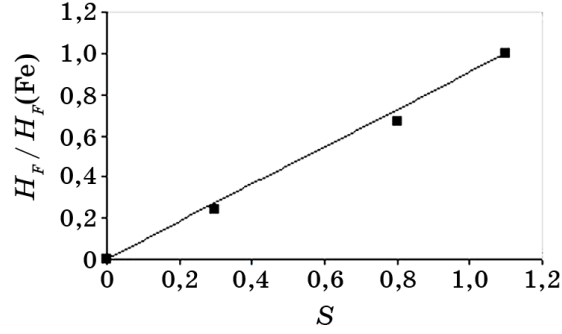


Рис. 3. Сверхтонкое поле H_F как функция среднего спина S металлов $3d$ -группы (ФМ) Fe, Co, Ni. Теория — линия, эксперимент — точки [3].

где ε_1 и ε_3 — невозмущённые («боровские») энергии $1s$ - и $3d$ -уровней, ε_2 — условное обозначение энергии «промежуточной» (между $1s$ и $3d$) оболочки. Получаем сдвиг (понижение) $1s$ -уровня:

$$\tilde{\varepsilon}_j = \varepsilon_j + \Delta\varepsilon_j, \quad \Delta\varepsilon_1 \cong |\Gamma|^2 / (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3), \quad \varepsilon_j > 0. \quad (68)$$

Аналогично получаем сдвиг $3d$ - t_{2g} -уровня:

$$\Delta\varepsilon_3 = |\Gamma|^2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_3). \quad (69)$$

Очевидно влияние ковалентности (через гибридизацию) на спектры, в частности на мёссбауэровские (γ).

Теперь можно рассчитать изомерный (химический) сдвиг (ИС) «гребёнки» γ -спектра Fe^{57} $R_c(T)$. Аналогично функции (5) для $3d$ -оболочки вводим гибридизированную волновую функцию $1s$ -электронов (4).

Усредняем сумму гамильтонианов (57) и (58), добавляя к ним ковалентную ВС–ВС-связь (при $\zeta_1 \cong 0$):

$$H^{33} = -\sum \Gamma D_r \bar{D}_R \zeta_d. \quad (70)$$

Получаем термодинамический потенциал (ТДП) на один ион:

$$\Phi(\zeta_j) = (Q_c / 2)\zeta_s^4 - g\zeta_s\zeta_d - \gamma\zeta_d - \varepsilon_1\zeta_s^2, \quad g = JK_{sd}, \quad \gamma = \Gamma K_{dd}, \quad (71)$$

где корреляторы

$$K_{sd} = \langle D_r \bar{M}_r \bar{P}_r \rangle, \quad K_{dd} = \sum_{\rho} \langle D_r \bar{D}_{r+\rho} \rangle \quad (72)$$

зависят от T вследствие кроссинга ФХС и зонных электронов [6].

Варьируем ТДП (71) по ζ_s , учитывая (4) и ковалентные связи (в первом приближении) $1s$ -электронов с $3d$ -электронами соседей.

Вводим

$$\xi_s^2 = 1 - y, \Delta R_c(T) \sim y \ll 1. \quad (73)$$

Получаем

$$y \cong [(g + \gamma) / 2(\varepsilon_1 - 2Q_c)]^2 = y_0 + y_1, y_0 = g^2 / 4(\varepsilon_1 - 2Q_c)^2, \quad (74)$$

и

$$|\psi_{1s}|^2 \cong \xi_s^2 = 1 - y_0 - y_1(T). \quad (75)$$

T -зависимость ИС γ -линии определяется коррелятором ФХС (72)

$$y_1 = g\Gamma K_{dd}(T), g\Gamma > 0. \quad (76)$$

Находим основную (при $T \leq K$) часть суммы корреляторов:

$$N_k = \langle D_k \bar{D}_k \rangle, \sum_{\rho} \langle D_r \bar{D}_{r+\rho} \rangle = \sum_k N_k, k = k_F + q \quad (77)$$

в интервале $k_F < k < k_F + q_m$ вблизи поверхности Ферми (и кроссинга с зонными электронами). Спектр ФХС здесь [7]

$$E_k \cong E_0 + \Gamma q, N_k = n_F(E_k) = [\exp(\beta E_k) + 1]^{-1}, \beta = 1 / (k_B T). \quad (78)$$

Находим интеграл (77):

$$K_{dd} \cong \int_0^q \{k_F^2 / \exp[\beta(E_0 + \Gamma q)]\} dq \cong q_0 e^{-\beta E_0} / \beta \Gamma = q_1 e^{-\beta E_0} T, \quad (79)$$

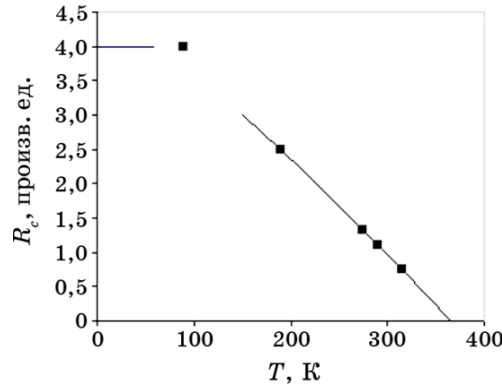


Рис. 4. Изомерный сдвиг (ИС) R_c γ -спектра Fe^{57} как функция температуры T для ОЦК-Fe. Теоретическая кривая и экспериментальные [13] точки.

что даёт для изомерного сдвига (73)

$$R_c(T) / R_c(0) = 1 - q_d e^{-\beta E_0 T}, \quad (80)$$

что при $\beta E_0 \rightarrow 0$ удовлетворительно согласуется с опытом (рис. 4).

6. γ -РЕЗОНАНС (Fe^{57}) $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$

Теории γ -резонанса в сплавах используют разные (в том числе одно-электронные) модели. Они описывают разные характеристики тонкой структуры линии, её интенсивность, СТП и ИС. Предлагаемая здесь теория позволяет их описать с помощью МЭОС, единым образом. Величина СТП $H_F(x, T)$ определяется обменом внутри иона Fe (A_{sd}) и его локальным спином S_r . Параметр A_{sd} можно считать слабо зависящим от x . Спин S_r задаётся числом магнитных t_{2g} -электронов.

Слабая зависимость ковалентной связи Fe–Ni от x (с учётом небольшого вклада связи Fe–Cu) приводит к небольшому уменьшению $H_F(x)$ в ФМ фазе ($x < 1/2$) на $\sim 10\%$.

Более сильная зависимость от x величины ИС требует детального расчёта. Вводим ковалентные взаимодействия Fe^{57} с окружающими ионами. Вводя МЭОС Ni ($F_r, n = 1$) имеем ковалентную связь Fe–Ni

$$H_N^c = -\xi_d \sum_{rR_j} \Gamma_F(|r - R_j|) D_r^3 \prod_{R_j} \bar{F}_{R_j} + \text{н.с.} \quad (81)$$

и для Fe–Cu

$$H_{\text{Cu}}^c = -\sum_{rR_j} R_F D_r^3 \prod_{R_j} f_{R_j} + \text{н.с.} \quad (82)$$

Среднее координационное число \bar{z} ионов Ni ближайшего окружения Fe^{57} :

$$\bar{z} \cong 12 - xz_c, \quad \tilde{\Gamma}_F = \Gamma \left\langle D_r^3 \prod_{R_j} \bar{F}_{R_j} \right\rangle, \quad \tilde{R}_F = R_F \left\langle D_r^3 \prod_{R_j} f_{R_j} \right\rangle. \quad (83)$$

Добавляем средние от (82) и (83) к ТДП в форме (71).

Варьируем суммарный ТДП по $\xi_s^2 = 1 - y$. Получаем для ИС

$$R_c(x) = y_0 - (2g / U_{1s}^2) [\tilde{\Gamma}(12 - xz_c)^3 + \tilde{R}_F x^3], \quad (84)$$

где z_c — число ионов Cu в кластере ионов Ni, куда попадает Fe^{57} . Кривая (84) сравнивается с экспериментальными точками [13]. Хорошее согласие в немагнитной фазе ($x > 1/2$) показывает важную роль зонных связей (82).

7. СПЛАВ $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$. РЕШЁТОЧНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА (РФД)

Переходим к ферромагнитным (ФМ) сплавам Fe. Валентные (внешние) электроны $3d$ -атомов ($4s$ - и, частично, $3d-e_g$ и $3d-t_{2g}$) переходят в зону проводимости. Из катиона так же делокализуются n ковалентных электронов. В модели парных связей их можно представить ковалентно связанными на орбитах пар катионов с сохранением числа n . Налагаем, таким образом, условие привязанности (локализации) их к своему катиону. Они образуют группы ФХС бозонов при чётном n или фермионов при нечётном n), строго определённых в пространствах (симметричных или антисимметричных) Фока. Определённые условия коммутации соответствующих МЭОС [1] во вторичном квантовании позволяют непротиворечиво использовать квантостатистические методы. Здесь применяется метод двухвременных боголюбовских функций Грина.

Ковалентные связи нарушают идеальную (в пределе сферическую) симметрию зонных связей. Поэтому $3d$ -металлы отходят от наиболее симметричного ГЦК-построения, свойственного непременным металлам (Cu, Ag, Au, ...), а также «зонному» Cu-Ni. Отход от «идеальной» симметрии делает решётку катионов неустойчивой относительно полиморфизма. В качестве примера рассмотрим Fe-Mn. Аналогично волновой функции Fe (5) вводим волновую функцию иона Mn. Его ковалентность меняется при переходе. Поэтому вводим разные функции в ОЦК- и ГЦК-фазах:

$$\begin{aligned}\psi_r^+(\text{ОЦК}) &= M_r^3, \\ \psi_r^+(\text{ГЦК}) &= \xi_M M_r^1 + \xi_f f_r^+, \\ n &= 3(\text{ОЦК}) \text{ или } 1(\text{ГЦК}),\end{aligned}\tag{85}$$

для $x \ll 1$. Амплитуды ξ_j делокализации t_{2g} — частично на ковалентные связи (ξ_M) и частично на зонные (ξ_f).

Локализация остальных (остовных) $3d$ -электронов Mn определяет низкие $T_N \sim 10^2$ К сплавов Fe-Mn, но высокие парамагнитные моменты $p_M > 2\mu_B$ [11]. Появление HS-Fe-ионов в ГЦК-фазе частично оправдывает приближение постоянной амплитуды $\xi_b^2 \cong 0,3$ зонной части $3d$ -электронов при $x \ll 1$ как в ОЦК-, так и в ГЦК-решётках. Металлическая связь даётся энергиями перескоков с узлов Fe (t_F) или Mn (t_M). Имеем (на один атом)

$$H^b = -t_F(1-x)(n_{se} + n_b \xi_b^2) - t_M x(n_{se} + \xi_f^2) + \sum_k \tilde{\epsilon}_k f_k^+ f_k / N, \tag{86}$$

где n_{se} — доля зонных $4s-e_g$ -электронов, N — плотность узлов.

В однозонной модели спектр

$$\tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k - \varepsilon_F(x, \xi_b, \xi_f), \quad \varepsilon_k = t(0) - t(k), \quad t_j = t_j(0), \quad (87)$$

сводим к фурье-образу $t(\mathbf{k})$ усреднённого интеграла перескока. Энергия Ферми, вообще говоря, для разных зон (в многозонном расчёте) отсчитывается от разных нулевых (87) уровней.

Решёточная (РФД) и магнитная (МФД) диаграммы определяются локальной симметрией ковалентных связей. Интегральная симметрия (и деформации при переходах) складывается из их совокупности, равно как и магнитная анизотропия областей МФД. Имеем

$$\begin{aligned} H^{\text{cov}} = & -\sum_{jrR} \tilde{\xi}_j^2 \Gamma^{jj} D_r^j \bar{D}_R^j - \xi_M^2 \sum_{rR} \Gamma^{MM} M_r \bar{M}_R - \\ & - \xi_1 \xi_M \sum_{rR} (\Gamma^{M1} M_r \bar{D}_R^1 + \text{н.с.}), \quad j = d, 1, \end{aligned} \quad (88)$$

где $\tilde{\xi}_1 = \xi_1$. Одноэлектронные ($n = 1$) ковалентные связи сочетаются с зонно-ковалентными:

$$\begin{aligned} H^{\text{b-c}} = & -\xi_1 \sum_{rR} (\gamma_1 D_r^1 f_R + \text{н.с.}) - \xi_M \sum_{rR} (\gamma_M M_r f_R + \text{н.с.}), \\ \Delta H^c = & -\sum_{rR} (\Gamma^{M3} M_r^3 \bar{D}_R^3 + \text{н.с.}) \xi_d. \end{aligned} \quad (89)$$

ΔH^c добавляется к (88) в ОЦК-фазе.

Анализ РФД при $T \rightarrow 0$ (и $x \ll 1$) важен в методе приближенного расчёта полиморфизма. Гамильтониан основного состояния равен сумме нулевых членов (86) и (88):

$$H_0 = -\sum_j [t_j x_j (n_{se} + n_j \xi_j^2) + \Gamma^{jj}(0) \tilde{\xi}_j^2 x_j^2] - \xi_1 \xi_M \Gamma^{M1}(0) x(1-x), \quad (90)$$

тут $j = 3(d), M, 1$.

Парные ковалентные связи Γ^{ij} считаем разными для разных пар ионов.

Внутриузельное отталкивание (Хаббарда) электронов

$$\begin{aligned} H^i = & [(\tilde{U}_d \tilde{\xi}_d^4 + \tilde{U}_1 \xi_1^4)(1-x) + x \tilde{U}_M \xi_M^4] / 2, \\ \tilde{U}_j = & U_j - A_j, \quad x_{1,3} = 1-x, \quad x_M = x, \end{aligned} \quad (91)$$

перенормируется хундовским обменом (A_j). Расчёт МФД (и тонких спектров) требует учёта спин-орбиты λ .

Варьируем ТДП $\Phi(0)$ в виде суммы (90) и (91) по параметрам

$$y = \xi_d^2, \quad n_b, \quad z = \xi_M^2, \quad 1-y = \xi_1^2. \quad (92)$$

Получаем для ОЦК-ФМ- и ГЦК-АФМ-фаз плотность зонных $3d$ -электронов:

$$n_b = \begin{cases} 1 - (\Gamma^{33} - t_F)\tilde{U}_d y, & \Gamma^{33} > t_F \text{ (ОЦК-ФМ)}, \\ 1 & \text{при } \Gamma^{33} < t_F, y = 0 \text{ (ГЦК-АФМ)}. \end{cases} \quad (93)$$

Напоминаем, что ОЦК-фаза имеет $y = 1$ и $n_b \cong 0,3$.

Для иона Mn ($x \ll 1$) имеем

$$z = \begin{cases} [(1 - \tilde{y})(\Gamma^{M1} / 2\tilde{U}_M)^2]^{1/3}, & \text{ОЦК}; \\ 1 & \text{при } y = 0, \text{ ГЦК, } \tilde{U}_M < 0. \end{cases} \quad (94)$$

АФМ-решётка ГЦК упорядочивает НС-ионы Fe, концентрация которых мала (93). Мал также средний парамагнитный момент $p_M < 1\mu_B$ [3]. Рост p_M ($x > 0,2$) идёт за счёт ионов Mn.

Для ОЦК-фазы возможны два решения:

$$y = \begin{cases} 1 - t_F(t_F - \Gamma^{33}) / \tilde{U}_d \tilde{U}_1 & \text{при } \Gamma^{33} < t_F, \tilde{U}_j > 0, \\ 1 & \text{при } \Gamma^{33} > t_F \text{ (ФМ)}. \end{cases} \quad (95)$$

Видно, что даже доминирующая металлическая связь t_F не исключает ВС-ионов Fe. Последнее наблюдается при больших концентрациях (x) добавок (Ni, Mn, ...) к Fe в их ГЦК-сплавах.

Энергия основного состояния ($T = 0$ К) ОЦК-фазы (b) на атом Fe

$$\Phi^{\text{ОЦК}}(0) = -0,3t_F - 0,7\Gamma^{33} - xt_M(1 - z). \quad (96)$$

В фазе ГЦК часть t_{2g} -электронов переходит в зону проводимости, и её энергия равна (f)

$$\Phi^{\text{ГЦК}}(0) = -t_F - \Gamma^{11} - x\sqrt{z}\Gamma^{M1} - xt_M \text{ при } \tilde{U}_1 < 0. \quad (97)$$

Сравнение нулевых энергий (96) и (97) даёт критическую концентрацию

$$x = x_0(0) = \{0,7(\Gamma^{33} - t_F) - \Gamma^{11}\} / (t_M + \Gamma^{M1}) \text{ при } z \rightarrow 1 \quad (98)$$

перехода ОЦК–ГЦК. Сильная металлическая связь (t_M и t_F) уменьшает x_0 до малых значений $x_0 \sim 0,1$.

Ковалентные связи ВС- и НС-ионов Fe действуют противоположно. Учёт ФХС (см. ниже) даёт зависимости их параметров от T :

$$\Gamma^{jj}(T) = \Gamma^{jj}(0)(1 - \alpha_j \tau_j^{5/2}), \quad \alpha_j \sim 0,1, \quad \tau_j = T / T_{jj}, \quad (99)$$

где $k_B T_{jj} = \Gamma_{jj} \sim \Gamma^{jj}(0)$. Отсюда получаем линию равновесия фаз:

$$x_0(T) = x_0(0) \{1 - (0,7\alpha_3 \tau_3^{5/2} - \alpha_1 \tau_1^{5/2}) / [0,7\Gamma^{33}(0) - t_F + \Gamma^{11}(0)]\}; \quad (100)$$

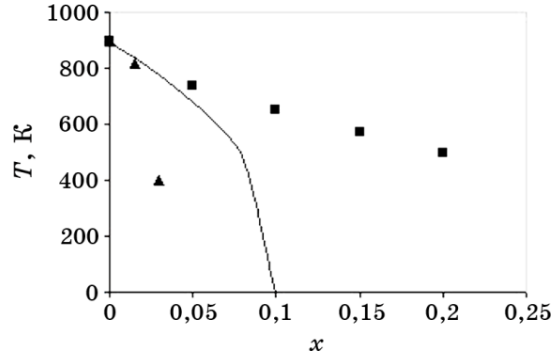


Рис. 5. Граница (температура T –концентрация x) между ОЦК- и ГЦК- фазами $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$: теория (сплошная линия) и экспериментальные границы гистерезиса перехода (точки) [14].

см. рис. 5 (сплошная линия) с подгонкой под экспериментальные точки [14]

$$x_0 = x_{00}(1 - gT^{5/2}). \tag{101}$$

Широкая область гистерезиса перехода [14] делает это сравнение теории с опытом скорее качественным.

7.1. Гистерезис перехода ОЦК–ГЦК

Широкий гистерезис $x_0(T_0)$ перехода первого рода [14] связан с устойчивостью фаз ОЦК (b) и ГЦК (f). Устойчивость решений (93)–(95) для амплитуд волновых функций ξ_j анализируем с помощью сокращённой записи ТДП фаз (b, f):

$$\Phi^h = (U_j / 2)\xi_j^4 - \Gamma_j(T)\xi_j^2 - x\gamma_h(T)\xi_j, \quad h = b \ (j = 3 \ (d)) \text{ или } h = f \ (j = 1), \tag{102}$$

причём

$$\gamma_h = \begin{cases} \Gamma_{M3}K_{DM}, \quad h = b, \quad K_{DM} = \langle D_r^3 \bar{M}_R^3 \rangle, \text{ ОЦК,} \\ \gamma_{f1}K_{f1}, \quad h = f, \quad K_{f1} = \langle D_r^1 f_R \rangle = Q_{f1}T^p, \quad p > 1. \end{cases} \tag{103}$$

Введено

$$\Gamma_j(h) = \Gamma_{0h}(T_h - T), \quad \gamma_{f1}K_{f1} = \tilde{\gamma}_f = \gamma_f T^p, \quad \gamma_b(T) \cong \gamma_b(T_0), \tag{104}$$

где $T_h \rightarrow T_0$ — точка равновесия h -состояния ($\xi_j \neq 0$).

Стабильность отдельной фазы при $x > 0$ возможна за пределами

линии равновесия $x_0(T_0) = x_h(0)$. Для фазы ОЦК (b) имеем $\Gamma_{0b} < 0$ при $T > T_b$ (104). Условия равновесия фазы h

$$\Phi'_\xi = 2(U_j \xi_j^2 - \Gamma_j) \xi_j - x \gamma_h = 0, \quad \Gamma_j(T) < 0 \quad \text{для } T > T_b \text{ или } T < T_f, \quad (105)$$

сочетаются с неравенствами

$$0 < \xi_j^2 = (\xi_{0j} + y_j)^2 \quad \text{при } \xi_{0j} = (x \gamma_h / 2U_j)^{1/3}, \quad y_j = \Gamma_j / 3U_j \xi_{0j} < 0. \quad (106)$$

Раскрывая неравенства (106), получаем

$$T < T_b(x) = T_b + \Delta T_3 x^{2/3}, \quad \Delta T_3 = \gamma_b^{2/3} U_3^{1/3} / \Gamma_{0b}, \quad (107)$$

т.е. расширение устойчивости ОЦК-области (b) вправо от $T_0(x_0)$.

Аналогично для ГЦК-фазы (f) получаем (см. (104))

$$\xi_{01} = (x \gamma_f / 2U_1)^{1/3} T^{p/3}, \quad y_1 = \Gamma_{0f} (T_f - T) / 3U_1 \xi_{01}; \quad (108)$$

откуда находим левую границу гистерезиса:

$$T > T_f(0) - \Delta T_1 x^{2/3}, \quad \Delta T_1 = q_1 T_f^{2p/3}, \quad (109)$$

где

$$q_1 = 3\gamma_f^{2/3} U_1^{1/3} / 2\Gamma_{0f}, \quad \text{ГЦК.} \quad (110)$$

Полная ширина гистерезиса равна сумме вторых (ΔT_j) членов неравенств (107) и (109). Получаем ширины (рис. 5) гистерезиса по вертикали и горизонтали:

$$\Delta T(x) = G x^{2/3}, \quad G = \Delta T_1 + \Delta T_3, \quad \Delta x_G \cong (\Delta T(0) / q_1) T^{-2p/3}. \quad (111)$$

Концентрационная ширина гистерезиса (Δx_G) уменьшается с ростом T , сливаясь в точку $T = T_0(0)$ для чистого Fe ($x \rightarrow 0$).

8. СПЕКТРЫ ГЦК-ФАЗЫ $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$, $x \ll 1$

Вернёмся к определению T -зависимостей ковалентных параметров $\Gamma(T)$, важных также для (111). Они будут нужны также при расчёте «эффекта Ке» ниже.

Предполагаем, что здесь ионные t_{2g} -электроны уходят в зону проводимости, увеличивая ($\sim x$) плотность её состояний $\text{DOS}(E)$. Частично ковалентны $3d-e_g$ -электроны: для простоты полагаем $\xi_1 = \xi_M = 1$ для (85) и (86). Опускаем индекс «1» для МЭОС и получаем упрощённый гамильтониан

$$H = -\sum_{rR} \Gamma^{11} D_r \bar{D}_R - x \sum_{rR} (\Gamma^{M1} M_r \bar{D}_R + \text{н.с.}) - (1+x) \sum_{rR} (\gamma D_r f_R + \text{н.с.}) - t_M x + \sum_k \tilde{\varepsilon}_k f_k^+ f_k. \quad (112)$$

Позднее добавляем сюда член $\sim x^2 \Gamma^{MM}$. Разложение МЭОС в ряды Фурье даёт

$$H = H_0 + \sum_k H_k, \quad (\bar{D} = D^+, \dots), \quad \Gamma_k = \Gamma(0) - \Gamma(k) \cong \Gamma k^2, \quad (113)$$

где H_0 есть часть ТДП и приведён в (90), а

$$H_k = N[\Gamma_k^{11} D_k \bar{D}_k + x(\Gamma^{M1} M_k \bar{D}_k + \text{н.с.}) + x^2 \Gamma_k^{MM} M_k \bar{M}_k] - (1+x) \sqrt{N} [\gamma(k) D_k f_k + \text{н.с.}]. \quad (114)$$

Член Γ^{MM} позволяет избежать нефизических полюсов функций Грина. Боголюбовские двухвременные функции Грина

$$G_k^f = \langle\langle f_k | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_k^D = \langle\langle \bar{D}_k | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_k^M = \langle\langle \bar{M}_k | f_k^+ \rangle\rangle \quad (115)$$

подчиняются уравнениям

$$\begin{pmatrix} (E - \tilde{\varepsilon}_k) & -\gamma^*(k)(1+x)\sqrt{N} & 0 \\ -\gamma(k)(1+x)/\sqrt{N} & (E - \Gamma_k^{11}) & x\Gamma_k^{M1} \\ 0 & \Gamma_k^{1M} & (E - x\Gamma_k^{MM}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_k^f \\ G_k^D \\ G_k^M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (116)$$

Детерминант системы (116)

$$\Delta_3 = \Delta_2(E - x\Gamma_k^{MM}) - x |\Gamma_k^{M1}|^2 (E - \tilde{\varepsilon}_k), \quad (117a)$$

где бинарный член $\Delta_2(E)$ очевиден.

В нулевом приближении по Γ^{M1} получаем примесную ветвь ФХС

$$E_k^M \cong x\Gamma_k^{MM} \quad (117b)$$

и универсальное решение для спектров ГЦК-фазы

$$E_k^{+,-} = \left\{ \tilde{\varepsilon}_k + \Gamma_k^{11} \pm [(\tilde{\varepsilon}_k - \Gamma_k^{11}) + 4(1+x)^2 |\gamma|^2]^{1/2} \right\} / 2. \quad (118)$$

Разложение в ряд по малым γ даёт две пары решений (118). При $\tilde{\varepsilon}_k < 0$

$$E_k^+(\langle) = \Gamma_k^{11} + P_k, \quad E_k^-(\langle) = \tilde{\varepsilon}_k - P_k, \quad (119)$$

где перенормировка ветвей

$$P_k = (1+x)^2 |\gamma(k)|^2 / (\Gamma_k^{11} + |\tilde{\varepsilon}_k|) \quad (120)$$

оправдана большой (и растущей с ростом x) энергией Ферми

$$\varepsilon_F(x) \cong \varepsilon_F^{(0)} + P_0, \Delta\varepsilon_F(x) \cong 2x|\gamma|^2 / \varepsilon_F. \quad (121)$$

Матричная ветвь ФХС получает щель $\sim P_0$:

$$E_k^{\text{CBF}} = E_k^+ + P_0, \text{ где } P_0 = (1+x)^2 |\gamma(0)|^2 / \varepsilon_F, \Gamma_k^{11} \cong \Gamma_{11} k^2, \quad (122)$$

которая растёт с ростом x и дополнительно стабилизирует фазу ГЦК.

9. СИНГУЛЯРНЫЙ ЗОННЫЙ СПЕКТР ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

Детали поверхности Ферми получим, сравнивая зонную ветвь E_k^- (119) с её продолжением выше уровня Ферми. При $\tilde{\varepsilon}_k > 0$ решение (118) имеет вид:

$$E_k^+(\gt) = \tilde{\varepsilon}_k + P_k, E_k^-(\gt) = \Gamma_k^{11} - P_k, n_F(E) = (e^{\beta E} + 1)^{-1}, \beta = 1/k_B T. \quad (123)$$

Непрерывность зонного спектра интерполирует решения (119) и (123), т.е. $E_k^-(\lt)$ и $E_k^+(\gt)$. Простейшая связка этих решений линейна:

$$E_k(\tilde{\varepsilon}_k \rightarrow 0) = Q(k - k_F) = Qq, \varepsilon_F = \varepsilon_F(k_F), \quad (124)$$

давая особенность $\text{DOS}(E) \sim 1/Q$.

Фактор $Q(x)$ задаётся отношением $|\gamma|/\Gamma_{11}$, согласно форме $P_k(x)$. При малых Q пик плотности состояний вблизи поверхности Ферми приводит к аномалиям металлической связи. Исследуем вклады частей (124) зонного спектра в ТДП:

$$\Delta\Phi^b(T) = \sum_k Q(k - k_F) n_F(\beta E_k), (-t < q < t), t \ll k_F. \quad (125)$$

Интеграл (125) даёт для ТДП, энтропии (S), теплоёмкости (C_v)

$$\begin{aligned} \Delta\Phi^b &= [R/(\beta Q)^2] \text{sh}(\beta Q t), R \sim k_F^2 = \text{const}, \\ S(T) &\sim C_v \cong \text{const}, \beta Q \ll 1. \end{aligned} \quad (126)$$

Линейный по T вклад в зонный ТДП (126) резко отличается от «максвелловского хвоста» для «свободных» электронов. При большой величине (k_F^2/Q) он доминирует в зонной энергии. Его посто-

янный вклад в теплоёмкость (126) конкурирует с дебаевским.

При $T \rightarrow 0$ К следует уточнить интеграл (125). При $\beta Q \gg 1$ из него следует экспоненциальное $\sim \exp(-\beta Q t)$ убывание $S(T)$ и $C_v(T)$, подчиняясь теореме Нернста. Сравним их с таковыми для ФХС.

Используем (119). Щель (P_0) в спектре ФХС убирает экспоненциально малые вклады ФХС в ТДП при $T \rightarrow 0$ К. Однако при $T \sim T_D$ (температуры Дебая) имеем

$$\Phi^{\text{CBF}} = \sum_k E_k^{\text{CBF}} n_F(\beta E_k^{\text{CBF}}) = R_1 \alpha_{5/2} (T / \Gamma_{11})^{5/2}, \quad (127)$$

откуда ковалентная часть теплоёмкости

$$C_v^{\text{CBF}} \sim (T / \Gamma_{11})^{3/2} \quad (128)$$

сравнима с дебаевской и превосходит её при $T < T_D$, а также с магнетонной теплоёмкостью металлов группы Fe.

10. ПРИМЕСНЫЕ ФХС. КОРРЕЛЯТОРЫ МЭОС

Область малых импульсов ($k \rightarrow 0$) спектров ФХС требует более тщательного учёта ковалентных членов матрицы (116). Полагая $\tilde{\varepsilon}_k \cong -\varepsilon_F$ имеем

$$\Delta_3 \cong \varepsilon_F [(E - \Gamma_k^{11})E - x |\Gamma_k^{M1}|^2] - O(\gamma). \quad (129)$$

Пренебрегая здесь (последним) зонно-ковалентным членом получаем

$$E_+^{\text{CBF}}(k) = \Gamma_k^{11} + F_k, \quad E_-^{\text{CBF}}(k) = -F_k = -x (|\Gamma_{M1}|^2 / \Gamma_{11}) k^2. \quad (130)$$

При этом

$$x |\Gamma_{M1}|^2 / \Gamma_{11} k_B = T_{M1} \ll T_{11} = \Gamma_{11} / k_B. \quad (131)$$

Примесная ветвь ФХС даёт вклад в ТДП в форме

$$\Delta \Phi_- = \sum_k E_- n_F(E_-) = -x R_0 k_B T_{M1} + x R_{M1} (T / T_{M1})^{5/2}, \quad (132)$$

где $R_0 = \text{const}$, $R_{M1} \sim T_{M1}$ при $T < T_{M1}$.

Первый член (132) стабилизирует ГЦК-фазу. Второй член объединяется с вкладом (119) ФХС матрицы Fe. При $T > T_{M1}$ второй член (132) вырождается в константу.

Вычисляя функции Грина (115) из (116) находим зонно-ковалентные вклады в ТДП. Имеем

$$G_k^M = -(1+x)\gamma(k)\Gamma_k^{1M} / \Delta_3 \sqrt{N}. \quad (133)$$

При $k \rightarrow 0$ получаем

$$K_{fM} = \langle f_k M_k \rangle \sim \gamma / \varepsilon_F. \quad (134)$$

Аналогичный расчёт с функциями Грина типа $G_k^{MD} = \langle \langle \bar{M}_k | D_k \rangle \rangle$ даёт

$$G_k^{MD} = \langle \langle \bar{M}_k | D_k \rangle \rangle = [\Gamma_{M1} / N(\Gamma_{11} + F)] [(E - \Gamma_k^{11})^{-1} - (E + F_k)^{-1}], \quad (135)$$

$$F_k \cong Fk^2,$$

$$\langle D_k \bar{M}_k \rangle = K_{MD} = [\Gamma_{M1} / N(\Gamma_{11} + F)] [n_F(\Gamma_k^{11}) + n_F(F_k) - 1], \quad (136)$$

что позволяет рассчитать влияние T на зонно-ковалентные связи.

Поэтому интересна роль (130) вблизи поверхности Ферми. Учёт Γ_{M1} перенормирует (120):

$$P_k \rightarrow \tilde{P}_k = [(1+x)|\gamma|^2 + x|\Gamma_k^{M1}|^2] / (|\tilde{\varepsilon}_k| + \Gamma_k^{11}). \quad (137)$$

Рост x заметно влияет на Q (124). При $|\Gamma_{M1}| \sim |\gamma(\mathbf{k}_F)|$, кроме линейных (124), появляются члены $\sim (\mathbf{k} - \mathbf{k}_F)^2$. Они перенормируют эффективную массу $m^*(\mathbf{k})$ зонных фермионов, а также тензор электропроводности и т.п.

11. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Fe

Широкое применение сплавов Fe в технике вытекает из их механических высоких свойств. Упругость (модули \bar{C}), термическая стабильность размеров, реакция на акустические, магнитные (\mathbf{B}) и другие поля в центре внимания отдельных (особенно многих феноменологических) наук. Основополагающая роль металлических (зонных), ковалентных и других сил связи требует перехода к квантовой теории. Для наглядности здесь используется модель экранированного кулона для потенциальных частей гамильтонианов.

Параметр ковалентной связи катионов в узлах \mathbf{r} и \mathbf{R} как функция $\rho = \mathbf{r} - \mathbf{R}$:

$$\Gamma(\rho) = We^{-\kappa\rho} / \rho, \quad \mathbf{r} - \mathbf{R} = \rho(\varepsilon) = \rho(0) + \rho'\varepsilon + \rho''\varepsilon^2 / 2 \quad (138)$$

в поле деформации ε . (Для кубического сплава используем скалярную модель ε .) Получаем

$$\Gamma(\rho, \varepsilon) = \Gamma(\rho, 0) + \Gamma'\varepsilon + \Gamma''\varepsilon^2 / 2, \quad \Gamma' = (W / \rho)(-\kappa - \rho^{-1}) < 0 \quad (139)$$

при $W > 0$, а также

$$\Gamma'' = (W/\rho)[\kappa^2 + (2\kappa/\rho) + 2\rho^{-2}] > 0 \text{ при } W > 0. \quad (140)$$

Влияние этих характеристик на ТДП зависит от знака W .

Исходим из ковалентного гамильтониана для ГЦК-Fe (85) в \mathbf{k} -представлении

$$H^{\text{cov}} = N \left\{ -\Gamma(0) + \sum_k \Gamma_k N_k \right\}, \quad N_k = \langle D_k \bar{D}_k \rangle = n_F(\Gamma_k). \quad (141)$$

Используем (139) и получаем для параметров (141)

$$\Gamma(k) = W_1/(k^2 + \kappa^2), \quad \Gamma'(k) = W_2 \left\{ [\kappa/(k^2 + \kappa^2)] + k^{-1} \arctg(\kappa/k) \right\}, \quad (142)$$

а также (интегрируя два раза $\Gamma(\mathbf{k})$ по \mathbf{k})

$$\begin{aligned} \Gamma''(k) = & W_2 \{ [\kappa^2/(k^2 + \kappa^2)] + (2\kappa/k) \arctg(\kappa/k) + \\ & + [(k^2 + \kappa^2) \arctg(\kappa/k) - k\kappa - \varphi_2(a)]/2 \}, \end{aligned} \quad (143)$$

где $\varphi_2(a)$ — функция обрезания.

Вклад «стрикционного» (линейного по деформации ε) члена в ТДП

$$\Delta\Phi^{\text{cov}} = -\varepsilon \sum_k \Gamma'(k) N_k = -\varepsilon G(T), \quad \Gamma'_k = \Gamma'(0) - \Gamma'(k), \quad (144)$$

причём аналогичная (143) функция обрезания (типа φ_1/\mathbf{k}) вводится в (142):

$$\Gamma'(0) = \varphi/\kappa, \quad \varphi \cong W_2, \quad \Phi_e = C_e \varepsilon^2/2, \quad G(T) = N\Gamma'(0) - \Delta G(T). \quad (145)$$

Тогда

$$\Gamma'_k = -\varphi \left\{ [k^2/\kappa^2(k^2 + \kappa^2)] - [\arctg(\kappa/k) - \arctg(b/k)]\kappa/k \right\}, \quad (146)$$

где $b \rightarrow 0$. Второй член (146) в фигурной скобке мал при $k \gg \kappa$, и при малых $\kappa \sim 0,1$ (когда $T \geq T_D$) его не учитываем.

Складываем ТДП (144) и упругую энергию Φ_e (145). Для скаляра $\varepsilon = \varepsilon_{100}$ варьируем по ε и получаем

$$\varepsilon(T) = \varepsilon(0) + \Delta a(T), \quad \varepsilon(0) = -N\Gamma'(0)/C_e, \quad W_j \sim \Gamma(0) \quad (147)$$

для спонтанной деформации вдоль оси симметрии типа $a = [100]$.

Ковалентный вклад в тепловое расширение

$$\Delta a(T) = \alpha_{5/2} (T/T_1)^{5/2}, \quad \Gamma > 0, \quad T_1 = \Gamma/\kappa^4, \quad \text{при } T < T_{01} = \Gamma/\alpha^2 \kappa^2 \quad (148)$$

для $\Gamma = \Gamma_{11}$. При высоких $T > T_{01}$ (и по-прежнему $\kappa \ll 1/a$) характер

теплового расширения (148) меняется на $\Delta a \sim T^{3/2}$.

Наоборот, для антисвязующей части (144) при $\Gamma(0) < 0$ имеем обратные знаки функций (147). В этом случае будет спонтанное ковалентное расширение $\varepsilon(0) > 0$, но термическое сжатие $\Delta a(T) < 0$. ГЦК-сплавы (Fe–Mn, Ni, ...) могут также иметь $\Gamma_{11} < 0$ (см. [15]) и обладать термическим сжатием. Различие неравенств для основных ковалентных параметров и их производных,

$$\Gamma^{11}(\text{Fe–Me}) > |\Gamma^{11}(\text{Fe–Fe})|, \text{ но } |\Gamma'(\text{Fe–Fe}) (< 0)| > \Gamma'(\text{Fe–Me}), \quad (149)$$

может привести к инварианному эффекту в сплавах Fe (см. [15]).

Ковалентный дефект упругого модуля C_1 [18] рассматриваем на основе (143). Вводим ТДП для диагональных компонент тензора деформаций $\hat{\varepsilon}$:

$$\Phi = \sum_j \varepsilon_{jj}^2 \left\{ C_1 - N[\Gamma''(0) - \sum_k \Gamma_k'' \langle D_k \bar{D}_k \rangle] \right\} / 2. \quad (150)$$

Положительная определённость функции (143)

$$\Gamma'' = \partial^2 \Gamma / \partial \varepsilon_{jj}^2 > 0, \quad j = 1 - 3 = x, y, z, \quad (151)$$

приводит к отрицательному вкладу («дефекту») упругого модуля $C_{11} = C_1$

$$\Delta C_{11} = -\Delta C(0) + \Delta_c(T), \quad \Delta C(0) = N\Gamma''(0) > 0, \quad (152)$$

согласно (143) при $\Gamma(0) > 0$. Уменьшение дефекта (рост модуля C_{11})

$$\Delta_c = \Delta_1(T) = \Gamma \alpha_{5/2} (T/T_{01})^{5/2} > 0, \quad T < T_{01}, \quad (153)$$

с ростом T аналогично поведению ФМ-дефекта упругого модуля [17]. Сложная дисперсия (143) видоизменяет (153) с ростом T . Аналогично (148) имеем сначала

$$\Delta_1(T) \sim T^{3/2} \text{ при } T > T_{01}, \quad (154)$$

а при дальнейшем повышении T получаем более слабую зависимость $\Delta C_{11}(T)$.

12. СИСТЕМА Fe_{1-x}Mn_x–C (КОНЦЕНТРАЦИЯ $x_c \ll 1$)

Стальные изделия оказываются многофазными. Здесь мы это не рассматриваем. При малых концентрациях $x_c < 0,1$ углерод слабо деформирует ГЦК-решётку сплава (стали). Однако высокая по-

движность атомов внедрения (H, C, O, ...) кардинально влияет на многие (особенно динамические) свойства. Квантовое рассмотрение проблемы вводит волновую функцию С-иона

$$\Psi_r^+(\mathbf{C}) = \xi_p P_r + \xi_{bc} f_r^+, \quad \sum_j \xi_j^2 = 1, \quad \tilde{x}_C = x_C \xi_p. \quad (155)$$

Зонная часть (её амплитуда ξ_{bc}) важна для детального расчёта фазовых диаграмм. Динамика решётки и электронной структуры рассчитывается для низких частот $\omega < 10^9$. Разлагаем в ряд Фурье МЭОС ($n = 1$):

$$P_r = P_0 + \sum_k P_k e^{ikr}, \quad P_k = \sum_r P_r e^{-ikr} / Nx_C, \quad [P_k, \bar{P}_q]_+ = \delta_{kq} / Nx_C. \quad (156)$$

Пока пренебрегаем зонной амплитудой $\xi_{bc} \rightarrow 0$ (155), тогда $\tilde{x}_C = x_C$.

К ковалентному гамильтониану добавляются связи Fe–C и Mn–C

$$\Delta H^{\text{cov}} = -\sum_{rR} (\Gamma^{FC} D_r \bar{P}_R + \text{н.с.}) - \sum_{rR} (\Gamma^{MC} M_r \bar{P}_R + \text{н.с.}), \quad \bar{P} = P^+. \quad (157)$$

В импульсном представлении (156) получаем добавку к бинарной части гамильтониана

$$\Delta H_k = N(\Gamma_k^{FC} D_k \bar{P}_k + \Gamma_k^{MC} M_k \bar{P}_k x_M + \text{н.с.}) x_C, \\ \Gamma_k^{ij} = \Gamma^{ij}(\mathbf{0}) - \Gamma^{ij}(k) \cong \Gamma_{ij} k^2, \quad x = x_M. \quad (158)$$

Позднее (при расчёте эффекта Ке; разд. 14) будем вводить в окружение С-иона хотя бы один ион Mn.

Динамику (спектры) описываем двухвременными функциями Грина

$$G_k^1 = \langle\langle \bar{D}_k | P_k \rangle\rangle, \quad G_k^M = \langle\langle \bar{M}_k | P_k \rangle\rangle, \quad G_k^P = \langle\langle \bar{P}_k | P_k \rangle\rangle. \quad (159)$$

В их уравнения движения

$$\begin{pmatrix} (E - \Gamma_k^{11}) & -x_M \Gamma_k^{M1} & -x_C \Gamma_k^{1C} \\ -\Gamma_k^{1M} & (E - \Gamma_k^{MM}) & -x_C \Gamma_k^{MC} \\ -\Gamma_k^{C1} & -x_M \Gamma_k^{CM} & (E - \Gamma_k^{PP}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_k^1 \\ G_k^M \\ G_k^P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 / Nx_C \end{pmatrix} \quad (160)$$

вводим инфинитезимальную энергию С–С-связи ($\Gamma^{PP} \rightarrow 0$) для ликвидации нефизических полюсов ($E = 0$). Определитель системы (её матрицы) (160)

$$\Delta_3 \cong E \left\{ (E - \Gamma_k^{11})(E - \Gamma_k^{MM}) - x_M |\Gamma_k^{M1}|^2 \right\}, \quad x_C \rightarrow 0, \quad (161)$$

в общем случае ($x_C \neq 0$) содержит третью (углеродная) ветвь ФХС.

В квазибинарном приближении (161) при $x = x_M \ll 1$ имеем две ветви ФХС

$$E_k^F = \Gamma_k^{11} + Q_k x_M, \quad E_k^M = \Gamma_k^{MM} - Q_k x_M \quad \text{при } \Gamma_{11} \gg \Gamma_{MM}, \quad (162)$$

с перенормировкой

$$Q_k = \left| \Gamma_k^{M1} \right|^2 / (\Gamma_k^{11} - \Gamma_k^{MM}) \rightarrow \left(\left| \Gamma_{M1} \right|^2 / \left| \Gamma_{11} - \Gamma_{MM} \right| \right) k^2. \quad (163)$$

В случае обратного неравенства ($\Gamma_{11} < \Gamma_{MM}$) меняется знак Q_k (на $Q_k < 0$). Это переставляет (на спектральной диаграмме $E-k$) железную и примесную ветви ФХС, т.е. $E_k^F < E_k^M$. Перенормирующий член при значительных энергиях Fe-Mn-взаимодействия Γ_{M1} существен при $x_M > 0,1$.

Расчёт ТДП основан на корреляторах МЭОС

$$K_{CF}(\mathbf{R}) = \langle P_{\Gamma} \bar{D}_{\Gamma+\mathbf{R}} \rangle, \quad K_{CM}(\mathbf{R}) = \langle P_{\Gamma} \bar{M}_{\Gamma+\mathbf{R}} \rangle \quad \text{или } K_{CF}(\mathbf{k}) \text{ и } K_{CM}(\mathbf{k}). \quad (164)$$

Их, как функции (162), находим через функции Грина (159)

$$G_k^1 \cong \Gamma_k^{1C} / N\Gamma_k^{11} (E - \Gamma_k^{11}) \quad \text{при } |\Gamma^{jC}| \ll \Gamma^{jj}, \quad (165)$$

$$G_k^M \cong \Gamma_k^{MC} / N\Gamma_k^{11} (E - \Gamma_k^{MM}). \quad (166)$$

Отсюда следуют корреляторы

$$K_{CF}(\mathbf{k}) \cong (\Gamma_{1C} / N\Gamma_{11}) n_F(\Gamma_k^{11}), \quad (167)$$

$$K_{CM}(\mathbf{k}) \cong (\Gamma_{MC} / N\Gamma_{11}) n_F(\Gamma_k^{MM}) \quad \text{при } x_M \ll 1. \quad (168)$$

Они содержат термические части ковалентных энергий C-Fe и C-Mn (157). Усреднение (157) даёт вклады в ТДП вида

$$\Delta\Phi(\text{Fe-C}) = -N\tilde{\Gamma}_{1C} x_C \left\{ 1 - (\Gamma_{1C} / \Gamma_{11}) \alpha_{5/2} \tau_{11}^{5/2} \right\}, \quad \tau_{11} = T/T_{11}, \quad (169a)$$

где

$$\tilde{\Gamma}_{1C} = \Gamma_{1C} z_{1C}, \quad x_M \sim z_{1C} \ll z_{11}, \quad (169b)$$

и z_{1C} — число ближайших Fe-C-соседей. Второй член в скобке (169a) мал при $T \ll T_{11} \sim 2 \cdot 10^3$ К. Аналогично, учитывая (168), получаем часть ТДП

$$\begin{aligned} \Delta\Phi(\text{Mn-C}) &= -\text{Re} \sum_{rR} \Gamma^{MC}(r) \left[\langle M_0 \bar{P}_0 \rangle + \sum_k e^{ikr} K_{CM}(k) \right] = \\ &= -x_C N\Gamma_{MC} \left\{ 1 - (\Gamma_{MC} / \Gamma_{11}) \alpha_{5/2} \tau_M^{5/2} \right\}, \end{aligned} \quad (170)$$

где

$$\tau_M = T/T_{MM} \gg \tau_{11} \text{ при } T_{MM} = \Gamma_{MM}/k_B \sim z_{MM} \ll z_{11}. \quad (171)$$

Неравенство здесь связано с неравенством координационных чисел Fe–Fe (z_{11}) и Mn–Mn при $x_M \ll 1$.

13. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$

Спиновая ОЦК-решётка сплава ($x < 0,05$) создаётся ВС-ионами Fe. Она поддается стандартному описанию [16]. Неоднозначна ситуация в АФМ-ГЦК-фазе. Из нескольких (интерпретирующих разные эксперименты моделей [3]) выберем коллинеарную двухподрешеточную модель. В ней НС-Fe-ионы двух АФМ-подрешёток имеют ось квантования [001] — $0z$. Показано [3], что примесь Mn резко увеличивает как средний магнитный момент $\bar{p}(x)$ иона, так и $T_N(x)$ (см. рис. 5). Полагаем $\xi_M = 1$ и используем для спинов $1/2$ каждого иона формы

$$S(\text{Fe}) = \xi_1^2 / 2, \quad S(\text{Mn}) = 1/2, \quad \bar{p}(x) = g\mu_B(\xi_1^2 + x)/2, \quad g \cong 2. \quad (172)$$

Поскольку $\bar{p}(0) \ll \mu_B$, то даже малые $x \sim 0,1$ заметно увеличивают \bar{p} .

Температуру Нееля $T_N(x)$ рассчитываем через спиновые факторы МЭОС c_r :

$$D_r^1(M_r) = d_r c_{r1(M)}, \quad d_r = a_r^+, \quad c_{r1(M)}^2 = (1 + \sigma_r S_{r1(M)})/2. \quad (173)$$

Они приводят к спиновой (обменной) части ковалентного гамильтониана

$$H_{\text{ex}} = -\xi_1^2 \sum_{rR} \Gamma_S^{11}(r-R) \mathbf{S}_{1r\uparrow} \mathbf{S}_{1R\downarrow} - \xi_1 \sum_{rR} \Gamma_S^{M1} \mathbf{S}_{1r\sigma} \mathbf{S}_{MR\sigma}, \quad \sigma = \uparrow \text{ или } \downarrow, \quad (174)$$

в АФМ-модели двух (\uparrow и \downarrow) подрешёток. Полагаем, что спин σ иона Mn параллелен спину ближайшего соседа Fe.

Вблизи T_N разлагаем энтропию $S_e(M_j)$ в ряды по средним намагниченностям M_F и M_M компонентов сплава. Эта часть ТДП

$$\Delta\Phi = -TS_e = -T(S_{e0} - q_1 M_F^2 - q_M M_M^2), \quad q_j > 0. \quad (175)$$

Пренебрегая деталями ближнего спинового порядка, обменную часть ТДП также разлагаем по M_j , усредняя (174) и учитывая магнитное поле \mathbf{B} ,

$$\Phi_{\text{ex}} = a_{11} M_F^2 - \tilde{a}_{12} M_F M_M - B(M_F + M_M), \quad \tilde{a}_{1M} = a_{1M} x. \quad (176a)$$

Параметры Γ_s здесь выражены через соответствующие ковалентные параметры Γ путём шпурирования по спинам.

Складываем (175) и (176а) и вводим

$$\tilde{a}_{11} = a_{11} + q_1 T, \quad a_{MM} = q_M T. \quad (176б)$$

Варьирование ТДП по M_j даёт систему уравнений в матричной форме

$$\begin{pmatrix} \tilde{a}_{11} & -\tilde{a}_{1M} \\ -\tilde{a}_{1M} & a_{MM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_F \\ M_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ xB \end{pmatrix}. \quad (177)$$

Определитель системы (177)

$$\Delta_2 = \tilde{a}_{11} a_{MM} - \tilde{a}_{1M}^2 > 0 \text{ при } M_j > 0 \quad (178)$$

указывает на сингулярную точку. При переходе второго рода она коррелирует с температурой Кюри-Вейсса $T_{CW}(x)$. Находим эту точку из уравнения $\Delta_2 = 0$.

При $q_M \rightarrow 0$ (более слабом влиянии ионов Mn на энтропию (175), чем ионов Fe) имеем

$$T_{CW} \cong -\{a_{11} + 2x a_{M1} (q_1 / q_M)^{1/2}\} / 2q_1 < 0. \quad (179)$$

Знак «-» для T_{CW} определяется АФМ-знаком обмена Fe-Fe ($\Gamma_s^{11} \xi_1^2 \sim a_{11} < 0$).

Малая величина первого члена в скобке (179) определяется неравенством $\xi_1^2 \ll 1$. Тогда магнитная восприимчивость

$$[\chi(T > T_{CW})]^{-1} = C_C / (T + |T_{CW}|) \quad (180)$$

в простейшем случае двух коллинеарных подрешёток [16] даёт следующую величину T_N :

$$T_N(x) \cong |T_{CW}| = T_N(0)(1 + xQ_M), \quad Q_M = a_{M1}(q_1/q_M)^{1/2}/a_{11} \gg 1, \quad (181)$$

что интерпретирует экспериментальные данные (рис. 6) теоретической кривой (181) для $x < 0,3$.

14. ЛОКАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ СПЛАВА И ЕЁ ИНДИКАТОРЫ. ЭФФЕКТ КЕ

Ион примеси (Mn, ...) нарушает кубическую симметрию ГЦК-элементарной ячейки Fe. Понижение локальной симметрии создаёт поле для колебаний внедрённого лёгкого иона (C, O, H, ...). Их ре-

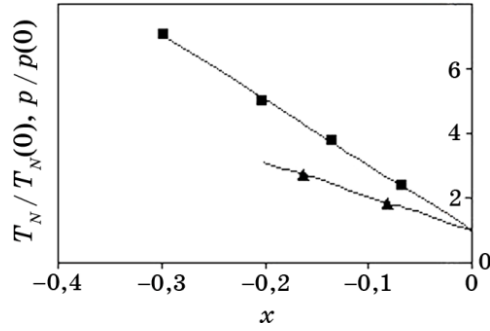


Рис. 6. Температура Нееля T_N и парамагнитный момент (теоретические кривые) как функции x сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$; точки — эксперимент [3].

лаксация проявляется в микродиффузии вокруг иона примеси замещения. Возможен ряд индикаторов локальной асимметрии, но наиболее ярким является эффект Ке [19]. Наблюдения температурного пика внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ на частотах $\omega \sim 1-10^3$ в сталях с малыми примесями углерода ($x_C \sim 10^{-2}$) [19–21] привели к идее микродиффузии С-иона. Гипотеза Ке (релаксация колеблющихся С-ионов перескоками вокруг катионов Mn) связала практически постоянную температуру $T_0 \cong 500$ К максимума $Q^{-1}(T_0)$ (её разброс $\Delta T \sim 100$ К) с энергией активации $u = 0,3$ эВ диффузии С-ионов в матрице Fe [20].

Сильная (линейная по Ке) зависимость $Q^{-1}(T_0, x_C)$ однозначно подтверждает эту гипотезу. Однако расчёты Ке и их обобщения [20] практически постулируют T_0 и не интересуются формой $Q^{-1}(T)$. Эти упущения классической макротемории (Ке и др.) микродиффузии восполняет квантовая теория, предлагаемая ниже. Рассчитываем собственные колебания С-катиона в матрице катионов Fe вокруг локального центра притяжения (Mn^+) согласно (170). Их частота ω_0 определяется ковалентным взаимодействием Fe–C (169a). Внешнее переменное давления σ_e создаёт упругое поле пары Mn–C:

$$\sigma = \sigma_e \sum_{rR} (\Gamma^{CM} P_r \bar{M}_R + \text{н.с.}) / C_e, \quad \sigma_e = \sigma_{e0} e^{i\omega t},$$

$$H^{\text{cov}}(\text{Fe-C}) = -\sum [\Gamma^{CF}(\varepsilon) D_r \bar{P}_R + \text{н.с.}] \quad (182)$$

с частотой ω . Здесь C_e — упругий модуль. Обозначение ковалентного параметра Γ^{CM} здесь используется для его производной по деформации ε (см. разд. 11).

Аналогично из ковалентной связи Fe–C (182) получаем реакцию решётки

$$x_C N F = \langle \partial H^{CF} / \partial \varepsilon \rangle = x_C \Gamma_F [1 - \alpha_{CF} (T/T_{11})^{5/2}], \quad \Gamma_F = \partial \Gamma^{CF} / \partial \varepsilon. \quad (183)$$

Релаксацию постулируем в форме Рэлея (линейной зависимости $\Gamma(\dot{\varepsilon})$, $\partial\varepsilon/\partial t = \dot{\varepsilon}$)

$$\Gamma^{CM}(\dot{\varepsilon}) = \Gamma^{CM}(0) + \Gamma_M(\dot{\varepsilon}\Delta t), \quad \Gamma_M = \partial\Gamma^{CM}/\partial\varepsilon. \quad (184)$$

Предполагаем микродиффузию и время перескока С-иона Δt в поле (182):

$$\Delta t = D_{CF}\kappa/\omega, \quad D_{CF}(T) = D_0 e^{-\beta u}, \quad \kappa = \text{const}, \quad u \cong 0,3 \text{ эВ}. \quad (185)$$

Гипотеза Ке (185) вводит коэффициент релаксации Рэлея в (182). Получаем волновое уравнение

$$x_C m_C \ddot{\varepsilon} + x_C F \varepsilon + \tilde{\gamma} \dot{\varepsilon} = \sigma_0 e^{i\omega t}, \quad \sigma_0 = \sigma_{e0} x_C \Gamma^{CM}, \quad \tilde{\gamma} = \Gamma^M \kappa D_{CF} / \omega. \quad (186)$$

Упрощённо предполагаем одинаковые силовые поля для каждого С-иона массой m_C . Находим решение уравнения (186) для (локальной) деформации:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}, \quad \varepsilon_0 = \sigma_0 / [(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma_1], \\ \omega_0^2 = F/m_C, \quad \gamma_1 = \tilde{\gamma}/m_C x_C. \quad (187)$$

Реальная часть (187) создаёт аномалию упругого модуля C_e . Мнимая часть даёт вклад в коэффициент внутреннего трения

$$Q^{-1} \sim \text{Im } \varepsilon_0 / \sigma_0 = x_C \Gamma^{CM}(T) \gamma(T) / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2], \quad \gamma = \omega\gamma_1, \quad (188)$$

где согласно (170) температурные зависимости параметров

$$\Gamma^{CM}(T) = \Gamma^{CM} [1 - \alpha_{CM} (T/T_{MM})^{5/2}], \quad \gamma(T) \sim e^{-\beta u}. \quad (189)$$

Численный расчёт функции (188) показан кривой рис. 7 в форме

$$Q^{-1}(T) = e^{-U/T} [1 - (T/G)^{5/2}] / \{A(\omega) [1 - (T/P)^{5/2}] + e^{-2U/T}\}, \quad (190)$$

где $U = u/k_B$, с подгоночными параметрами

$$A(\omega) = A(0) (1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 = 10^{-4} \text{ для } \omega \rightarrow 0. \quad (191)$$

Варьируя (188) по T , получаем точку максимума (пика Q^{-1}):

$$T = T_0 = (u/k_B) / |\ln[\tilde{F}(T_0, \omega_0) / \Gamma'_M \kappa D_0]|, \quad (192)$$

где

$$\tilde{F} = F(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2, \quad \Gamma'_M = \partial\Gamma^{CM}/\partial\varepsilon. \quad (193)$$

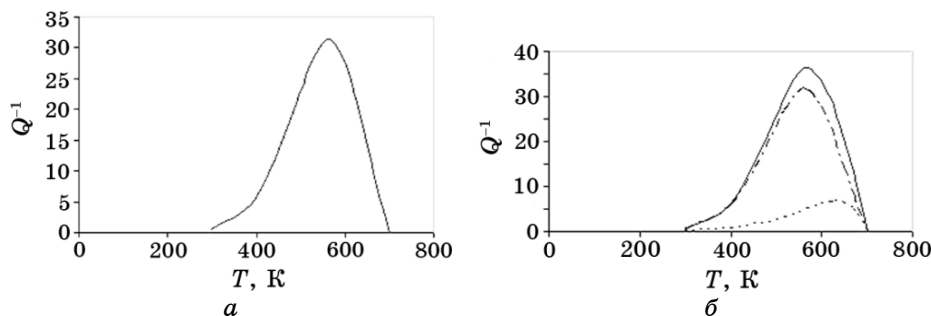


Рис. 7. Рассчитанная форма пика внутреннего трения Q^{-1} как функция температуры T : (а) бинарного сплава $Fe_{1-x}Mn_x-C$ при концентрации углерода $x_C \sim 10^{-2}$ и $x \ll 1$; (б) тройного сплава $Fe-Mn-Ni-(C)$.

Из-за слабой (логарифмической) зависимости от всех величин, кроме энергии активации u диффузии в ГЦК-матрице Fe, величина T_0 слабо варьирует от сплава к сплаву и при изменении ω .

Однако высота пика

$$Q^{-1}(T_0) = (x_C/C_e)\Gamma'_M)^2 \kappa D_0/[A^2(\omega) + (\Gamma'_M \kappa D_0)^2] \quad (194)$$

при

$$\tilde{A} \sim (1 - \omega^2/\omega_0^2)^2/(\Gamma'_M)^2 \quad (195)$$

сильно зависит от концентрации x_C , частоты ω и Γ'_M .

Эффект Ке измеряет параметры взаимодействий Mn-C и Fe-C. Для сравнения с их оценками из других измерений оценим ковалентные параметры Γ по их производным из (192). Предполагаем

$$\Gamma(r) = \Gamma e^{-\kappa r}/r, \quad \Gamma'_r \cong -\kappa\Gamma \sim -0,1\Gamma/a, \quad (196)$$

где a — параметр решётки.

Зависимости $T_0(\omega_0)$ по данным [19–21] дают $\omega_0 \sim 2 \cdot 10^4$. Отсюда имеем $\Gamma'(C-Fe) \sim 10^{-2}$ эВ согласно (187). Тогда для $\kappa \sim 0,1$ получаем $\Gamma \sim 0,1$ эВ/атом. Используя зависимость $T_0(F/\Gamma'_M)$ можно найти также энергию связи $\Gamma(C-Mn)$. По аналогии теория позволяет найти энергии связи с другими примесями. Теория допускает обобщение на небинарные сплавы (например, Fe-Mn-Ni-C) (см. [21]). Форма пика для двух примесей рассчитана на рис. 7.

Важное замечание Ке относится к интерметаллиду (например, к упорядоченному $Fe_{0,5}Ni_{0,5}$). Понижение локальной анизотропии при увеличении x_M понижает пик внутреннего трения. Учитываем этот фактор, вводя

$$W_A(x) = 4|x - 1/2|^2 \quad (197)$$

(бинарный сплав) для двумерной системы (плоскости, образуемой катионом Mn и парой междоузлий для C). Фактор (187) объясняет наблюдаемое [21] существенное уменьшение $Q^{-1}(x_M)$ при увеличении концентрации примеси $x_M > 0,1$ в тройных и т.п. сплавах.

15. ВЫВОДЫ

1. Квантовая статистика выделяет три типа связей в твёрдом теле. Ионные связи (диагональный «кулон») создают диэлектрики. Конкуренция ионных и ковалентных (недиагональный «кулон») связей классифицирует полупроводники. Металлические связи (зонных электронов) конкурируют с ковалентными за свойства металлов.
2. Доминирование зонных связей (перескоков) внешних (валентных) электронов отделяет непреходные (Cu, Ag, Au, ...) металлы.
3. Ковалентные связи ответственны за полиморфизм переходных металлов.
4. Основная роль незаполненных ($3d$ -, ...) оболочек ионов в ковалентных связях приводит к обменным связям спиновых подрешёток.
5. Сильный магнетизм (ФМ или АФМ) создаётся ковалентными связями на фоне образования ионных подрешёток.
6. Конкуренция связей сопровождается подавлением ФМ в сплавах. Рост x сплава $Ni_{1-x}Cu_x$ уменьшает $T_c(x)$ до $T_c(1/2) = 0$ за счёт усиления зонных связей.
7. Ковалентные связи Fe^{57} определяют сверхтонкое поле (СТП) $H_F(x)$ и изомерный (химический) сдвиг (ИС) $R_c(x)$ линий γ -резонанса сплава Cu_xNi .
8. Сильные ковалентные связи ограничивают растворимость Co (менее 10%) и Fe (~ 3%) в Cu. Они же создают длиннопериодные структуры Co-Cu.
9. СТП на ядре Fe^{57} в чистых Fe, Co, Ni выражаются единой формулой $H_F \sim S_T(T)$ через средний спин S_T . ИС $R_c(T)$ определяется ФХС.
10. ИС γ -спектра Fe^{57} сильно зависит от x сплава $Ni_{1-x}Cu_x$ и от T за счёт флуктуаций химических (ковалентных) связей (ФХС).
11. Резкое усиление зонных связей с ростом x переводит рыхлую ОЦК-решётку $Fe_{1-x}Mn_x$ в более симметричную ГЦК уже при малых $x \sim 0,1$.
12. Эта конкуренция оправдывает широкий гистерезис ОЦК-ГЦК-перехода.
13. Электронные спектры распадаются на ветви ФХС (матричную и примесную) и зонную. Она пересекается с ФХС вблизи поверхностей Ферми, что вызывает сингулярность $DOS(E \rightarrow \varepsilon_F)$.
14. Координатная зависимость ковалентных связей (и малость радиуса их экранирования $\sim \kappa^{-1}$) приводит к дефектам упругих модулей.

15. Это же приводит к эффекту Ке (температурному максимуму внутреннего трения) в сталях Fe–Mn–Ni–C при $T \rightarrow T_{\max} \cong 500$ К. Теория даёт форму пика $Q^{-1}(T, \omega, x, x_C)$, описывающую экспериментальные данные для частот ω .

16. Антисвязующая ковалентная HC–HC(Fe)-связь в ГЦК-сплаве Fe_{1-x}Mn_x создаёт спиновую АФМ-решётку. Большой спин Mn увеличивает $T_N(x)$ и парамагнитный момент $p(x)$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Мицек, *Успехи физики металлов*, **6**, № 3: 233 (2005).
2. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 11: 1517 (2010).
3. *Magnetic Properties of Metals* (Ed. H. P. J. Wijn) (Berlin: Springer-Verlag: 1991).
4. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 1: 7 (2003).
5. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма* (Москва: Мир: 1968).
6. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 1: 1 (2012).
7. А. И. Мицек, *Успехи физики металлов*, **11**, № 1: 61 (2010).
8. Б. И. Николин, *Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах* (Киев: Наукова думка: 1984).
9. А. Ю. Гаевский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 2: 137 (2006).
10. А. И. Мицек, *Фазовые переходы в кристаллах с магнитной структурой* (Киев: Наукова думка: 1989).
11. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
12. Е. И. Кондорский, *Зонная теория магнетизма* (Москва: Издательство Московского университета: 1977).
13. *Эффект Мёссбауэра: Сб. статей* (ред. Ю. Каган) (Москва: Издательство иностранной литературы: 1962).
14. E. Gartstein and A. Rabinkin, *Acta Metal.*, **27**, No. 5: 1053 (1979).
15. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 12: 1591 (2008).
16. Ю. П. Ирхин, В. Ю. Ирхин, *Электронное строение и физические свойства переходных металлов* (Свердловск: Изд-во Урал. гос. ун-та: 1989).
17. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).
18. Г. Шульце, *Металлофизика* (Москва: Мир: 1971).
19. Ке Тин-суй, Цзен Чи-цзян, *ФММ*, **4**, № 2: 291 (1957).
20. В. Д. Вернер, *ФТТ*, **7**, № 8: 2318 (1965).
21. В. М. Надутов, Т. В. Голуб, О. В. Хименюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 12: 1621 (2007).

