

## ПАРАМАГНИТНАЯ МЕТКА КАК МЕТОД МЯГКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

*М. Н. Киселев, А. С. Мищенко\**

*Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 октября 1997 г.

Построена самосогласованная микроскопическая теория релаксации уровней кристаллического поля примесного иона в состоянии с целочисленной валентностью, помещенного в нормальный металл. Микроскопический подход, базирующийся не на формальной модели  $sf$ -обменного взаимодействия, а на подходе Кокблена–Шриффера–Купера, дает возможность учета специфики как состояний кристаллического поля примесного иона, так и зонного электронного спектра металла. Предложен новый метод мягкой спектроскопии электронных состояний, основанный на измерении температурной зависимости уширения  $\Gamma_{MM'}(T)$  переходов между состояниями кристаллического поля парамагнитного иона  $|M\rangle$ , помещенного в изучаемое соединение. С целью конкретного применения этого метода в нейтронной и оптической спектроскопии построена классификация типов температурной зависимости собственного релаксационного уширения уровней  $\gamma_M(T)$  и предложены схемы возможных экспериментальных методик. В рамках предлагаемой самосогласованной модели получена ненулевая собственная релаксационная ширина  $\gamma_G(T)$  основного состояния  $|G\rangle$  кристаллического поля примесного иона при нулевой температуре, что выходит за рамки теории возмущений. Показано, что общепринятая оценка характеристической температуры кондо-систем  $T^* = \Gamma_G(T=0)/2$  по ширине квазиупругого рассеяния при нулевой температуре  $\Gamma_G(T=0)/2$  не является адекватной в случае сильной релаксации в системе с мягкими кристаллическими полями. Предложенная модель применена к количественному анализу релаксации уровней кристаллического поля парамагнитного иона  $\text{Pr}^{3+}$ , помещенного в  $\text{CeAl}_3$  и  $\text{LaAl}_3$ . Результаты расчетов находятся в количественном согласии с экспериментальными данными.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Разработанные к настоящему времени методы изучения электронных состояний в металлах (электронная фотоэмиссия с угловым разрешением [1]; связанные с эффектом де Гааза–ван Альфена квантовые осцилляции магнитной восприимчивости [2], проводимости [3], магнитострикции [4] и упругих модулей [5]; инфракрасная [6] спектроскопия и комбинационное рассеяние света [7] и т. д.) несут взаимодополняющую информацию о структуре электронного спектра. Сопоставление экспериментальных данных, полученных различными методами, с результатами зонных расчетов электронной структуры, позволяет получать достаточно достоверные данные о свойствах изучаемых соединений.

Методы исследования электронных состояний можно разделить на «жесткие» и «мягкие». В случае «жесткой» спектроскопии воздействие на систему процесса измерения превышает масштабы характерных взаимодействий  $W^*$ , формирующих элек-

\* E-mail: andry@kurm.polyn.kiae.su

тронный спектр системы ( $W^*$  в кондо-системах порядка температуры Кондо  $T_K$ ;  $W^*$  в переменнo-валентных системах порядка энергии валентных флуктуаций). Поэтому соединения с сильными электронными корреляциями, обладающими низкоэнергетическими модами в спектре элементарных возбуждений, могут быть наиболее адекватно исследованы методами «мягкой» спектроскопии, в которых процесс измерения не разрушает собственных состояний исследуемой системы. Условия, налагаемые на спектроскопические измерения мягкостью элементарных возбуждений в переменнo-валентных системах и кондо-системах, сильно ограничивают набор методов, применимых к исследованию сильнокоррелированных систем. Например, трактовка фотоэмиссионных измерений (вследствие больших передач энергии в процессе измерения) и методов, основанных на осцилляциях де Гааза-ван Альфена (вследствие больших магнитных полей, которые могут разрушать структуру мягких возбуждений), требует специального исследования влияния процесса измерения на низкоэнергетические свойства изучаемого соединения. Поэтому разработка новых методов «мягкой» спектроскопии сильнокоррелированных электронных систем представляется важной задачей.

В данной работе предлагается метод анализа электронной структуры, основанный на измерении температурной зависимости релаксации уровней кристаллического поля примесного иона со специальными свойствами (парамагнитной метки), помещенного в исследуемое соединение. Подобная идея исследования полупроводниковых соединений техникой электронного парамагнитного резонанса уже предлагалась в [8]. Методика, которая обсуждается в данной работе, опирается на технику измерений нейтронного или оптического отклика системы и предназначена для изучения металлических соединений. Процесс спектроскопии методом парамагнитной метки можно разделить на два этапа. На первом этапе необходимо получить наиболее полную информацию об энергиях и волновых функциях парамагнитной метки  $P$ . Для этого необходимо провести комплексное изучение (измерение рассеяния нейтронов или комбинационного рассеяния света; измерение магнитной восприимчивости и теплоемкости) реперного монокристалла  $P_1\{B\}$  ( $\{B\}$  — химическая формула, не содержащая парамагнитной метки). На втором этапе ион  $A$  исследуемого соединения  $A_1\{B\}$  замещается в малом количестве на парамагнитную метку  $P$ . Изучение температурной зависимости релаксации уровней кристаллического поля парамагнитной метки  $P$  в соединении  $(A_{1-x}P_x)_1\{B\}$  может дать уникальную информацию об электронной структуре исследуемого соединения при выполнении нескольких условий. Во-первых, необходимым условием является  $x \ll 1$ , что позволяет рассматривать релаксацию кристаллического поля на парамагнитной метке как чисто одноионный эффект. Во-вторых, должно быть показано, что структура кристаллического поля парамагнитной метки  $P$  в соединении  $(A_{1-x}P_x)_1\{B\}$  не отличается существенно от структуры кристаллического поля в чистом реперном кристалле  $P_1\{B\}$ . В настоящее время выполнение второго условия уже доказано для ряда соединений, в которых подавляющий вклад в формирование кристаллического поля вносят ближайшие соседи из формульной единицы  $\{B\}$ , и, следовательно, структура кристаллического поля парамагнитной метки  $P$  в соединениях  $P_1\{B\}$  и  $(A_{1-x}P_x)_1\{B\}$  практически одинакова. Представителями таких веществ являются соединения  $RAI_3$  [9–11],  $RNi_5$  [12–14] и  $RNi$  [14–16] ( $R$  — редкоземельный ион).

Следует отметить, что существующие методы расчета температурной зависимости релаксации состояний кристаллического поля не могут быть применены к анализу конкретных сильнокоррелированных систем. Часть методов использует формальный, т.е. никак не связанный с электронной структурой, гамильтониан  $sf$ -модели [17–19]. Дру-

гим недостатком ранее разработанных методов является использование несамосогласованной теории возмущений второго порядка [17, 18, 20, 21], которая неприменима в случае характерных для сильнокоррелированных систем больших релаксационных ширин.

Задачей данной работы является построение самосогласованной теории релаксации уровней кристаллического поля, которая может быть использована как аппарат для изучения электронной структуры конкретных сильнокоррелированных электронных систем с сильным релаксационным уширением. В разд. 2 представлены вывод микроскопического гамильтониана взаимодействия, анализ его отличий от формального гамильтониана  $sf$ -модели и обсуждение приближения модели Кокблена–Шриффера. В разд. 3 получены самосогласованные уравнения для собственных релаксационных ширин уровней кристаллического поля и проанализировано их влияние на сечение неупругого магнитного рассеяния нейтронов. В разд. 4 проклассифицированы качественно различные случаи температурных зависимостей релаксационного уширения. В разд. 5 проанализированы эффекты, связанные с выходом за пределы приближения слабой релаксации. В разд. 6 подробно проанализированы условия, которым должна удовлетворять парамагнитная метка, и приведены схемы экспериментов, позволяющих получить наиболее легко интерпретируемую информацию. В разд. 7 рассмотрены результаты измерений релаксационного уширения состояний кристаллического поля парамагнитной метки  $\text{Pr}^{3+}$  в соединениях  $\text{LaAl}_3$  и  $\text{CeAl}_3$ . В разд. 8 представлены выводы и заключения.

## 2. СПЕЦИФИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОСТОЯНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ЭЛЕКТРОНАМИ ПРОВОДИМОСТИ В МОДЕЛИ КОКБЛЕНА–ШРИФФЕРА

Трактовка релаксации реальной парамагнитной метки в конкретном соединении требует формальной постановки задачи, учитывающей как специфику состояния примеси, так и особенности электронной структуры металла. Поэтому часто применяемый для анализа релаксации уровней кристаллического поля [17–19] гамильтониан  $sf$ -обмена

$$\mathcal{H}_{sf} = \sum_{MM'} \left( f_M^\dagger \hat{\mathbf{J}}_{MM'} f_{M'} \right) (c_\alpha^\dagger \sigma_{\alpha\beta} c_\beta) \quad (1)$$

(где  $MM'$  — индексы состояний кристаллического поля;  $\alpha\beta$  — спиновые индексы электронов проводимости;  $\hat{\mathbf{J}}$  — оператор полного момента;  $\sigma$  — матрицы Паули) непригоден для анализа релаксации в конкретной системе, так как является чисто формальным объектом, никак не связанным ни с особенностями электронной структуры металла, ни с реальным характером взаимодействия примеси с электронами проводимости.

Конкретные особенности релаксации, возникающей вследствие взаимодействия примеси с электронами проводимости, могут быть учтены в подходах [22–25], основанных на формализме Шриффера–Вольфа и Корню–Кокблена [26–28]. В рамках метода, предложенного в [22–25], может быть реализована схема, позволяющая вычислить релаксацию парамагнитной метки из первых принципов. Гамильтониан Андерсена, опи-

сывающий примесный ион<sup>1)</sup> с одним  $f$ -электроном, помещенный в металл, представляется в виде суммы:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1. \quad (2)$$

При этом первое слагаемое

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\theta\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\theta\mathbf{k}} c_{\theta\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\theta\mathbf{k}\sigma} + \sum_M E_M f_M^\dagger f_M + \frac{U}{2} \sum_{M \neq M'} f_M^\dagger f_M f_{M'}^\dagger f_{M'} \quad (3)$$

описывает подсистему делокализованных электронов проводимости с учетом одночастичного потенциала  $f$ -оболочки (трактуемой как состояние остова) и подсистему кристаллического поля  $f$ -оболочки в одночастичном потенциале, создаваемом электронами проводимости. Оператор  $c_{\theta\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $c_{\theta\mathbf{k}\sigma}$ ) описывает рождение (уничтожение) электрона проводимости с энергией  $\epsilon_{\theta\mathbf{k}}$ , состояние которого характеризуется блоховской волной

$$|\theta\mathbf{k}\sigma\rangle = u_{\theta\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}|\sigma\rangle \quad (4)$$

с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , зонным индексом  $\theta$  и проекцией спина  $\sigma$ . Оператор  $f_M^\dagger$  ( $f_M$ ) описывает рождение (уничтожение) состояний кристаллического поля  $|M\rangle$  с энергией  $E_M$ . Волновые функции  $|M\rangle$  состояний  $f$ -электрона преобразуются в соответствии с неприводимым представлением  $\Upsilon_M$  точечной группы позиции примесного редкоземельного иона  $\mathcal{S}_{imp}$ :

$$|M\rangle = \sum_{m=-J_{imp}}^{J_{imp}} \Lambda_{m, J_{imp}}^M |m\rangle. \quad (5)$$

Здесь  $|m\rangle$  — сферические гармоники, описывающие компоненту  $m$  проекции полного углового момента примеси  $J_{imp}$ ,  $U$  — константа внутриузельного кулоновского отталкивания.

Для процедуры микроскопического расчета необходимо представить многочастичное взаимодействие локализованной и делокализованной подсистем не в приближении симметризованных парциальных волн [27, 28], а в терминах номенклатуры зонных состояний электронов проводимости. В этой номенклатуре гамильтониан взаимодействия

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\theta\mathbf{k}\sigma M} V_{\theta\mathbf{k}\sigma}^M f_M^\dagger c_{\theta\mathbf{k}\sigma} + \text{H.c.} \quad (6)$$

описывает перемешивание локализованного состояния  $|M\rangle$  с блоховской волной  $|\theta\mathbf{k}\sigma\rangle$ , а параметр гибридизации

$$V_{\theta\mathbf{k}\sigma}^M = \langle \theta\mathbf{k}\sigma | V_{mix}(\mathbf{r}) | M \rangle \quad (7)$$

<sup>1)</sup> В дальнейшем мы будем рассматривать случай, который соответствует условиям предлагаемой экспериментальной методики. В этой ситуации концентрация парамагнитной метки выбирается достаточно малой, чтобы в каждом конкретном случае можно было пренебречь процессами взаимодействия между примесями [29]. По той же причине можно пренебречь влиянием примеси на состояния электронов проводимости [30].

может быть вычислен в процедуре зонного расчета. В случае почти целочисленной валентности состояния примеси (масштаб гибридизации  $|V_{\theta k \sigma}^M|$  значительно меньше, чем расстояние уровней  $E_M$  и  $E_M + U$  до энергии Ферми  $\epsilon_F$ ) применимо преобразование Кокблена–Шриффера [26, 27], которое исключает из гамильтониана первый порядок по гибридизации. В результате взаимодействие локализованной и делокализованной подсистем описывается упругими и неупругими процессами рассеяния электронов проводимости на локализованных состояниях кристаллического поля примеси:

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{MM'} \sum_{\theta k \sigma} \sum_{\theta' k' \sigma'} J_{\theta k \sigma, \theta' k' \sigma'}^{MM'} f_M^\dagger f_{M'} c_{\theta k \sigma}^\dagger c_{\theta' k' \sigma'}. \quad (8)$$

Константы взаимодействия эффективного гамильтониана выражаются через величины, которые могут быть определены методами зонного расчета [22–25]:

$$J_{\theta k \sigma, \theta' k' \sigma'}^{MM'} = \frac{V_{\theta k \sigma}^{M'} (V_{\theta' k' \sigma'}^M)^*}{2} \left[ \frac{1}{\epsilon_{\theta k} - E_M} + \frac{1}{\epsilon_{\theta' k'} - E_{M'}} \right]. \quad (9)$$

Хотя номенклатура зонных состояний электронов проводимости адекватна в случае, когда ставится задача расчета параметров из первых принципов, для качественного анализа более удобна номенклатура симметризованных парциальных волн, позволяющая использовать соображения симметрии. В результате стандартного преобразования в представлении  $|\theta k M\rangle$  парциальных волн [27, 28]

$$c_{\theta k \sigma}^\dagger = \sum_{k M''} \langle \theta k \sigma | \theta k M'' \rangle c_{\theta k M''}^\dagger \quad (10)$$

(здесь  $c_{\theta k M''}^\dagger$  — оператор уничтожения электрона проводимости в состоянии, центрированном на примесном ионе, с волновым числом  $k$ , полным угловым моментом  $J_{imp}$  и с угловой зависимостью, описываемой неприводимым представлением  $\Upsilon_{M''}$ ) гамильтониан обменного взаимодействия может быть представлен в виде

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{MM'} f_M^\dagger f_{M'} \sum_{M'' M'''} \sum_{k k'} \sum_{\theta \theta'} \Theta_{\theta k M''}^{\theta' k' M'''}(M, M') c_{\theta k M''}^\dagger c_{\theta' k' M'''}, \quad (11)$$

где

$$\Theta_{\theta k M''}^{\theta' k' M'''}(M, M') = \sum_{k k'} \sum_{\sigma \sigma'} \langle \theta k \sigma | \theta k M'' \rangle \langle \theta' k' \sigma' | \theta' k' M''' \rangle J_{\theta k \sigma, \theta' k' \sigma'}^{MM'}. \quad (12)$$

Единственным ограничением, которое налагается на симметрию обменного взаимодействия, является условие, что взаимодействие (11) обладает симметрией точечной группы позиции примеси [31]. При этом, вообще говоря, затравочный базис состояний кристаллического поля  $\{|M\rangle\}$ , полученный при учете только одночастичного кристаллического потенциала, не является диагональным при учете возмущения (11). Это возмущение в низкосимметричных системах может перемешивать затравочные состояния базиса кристаллического поля [32]. Следовательно, в общем случае соотношение

$$\Theta_{\theta k M''}^{\theta' k' M'''}(M, M') = \tilde{J}_{\theta k, \theta' k'}^{M M'} \delta_{M'' M} \delta_{M''' M'}, \quad (13)$$

вследствие которого обменный гамильтониан сводится к стандартному выражению

Кокблена–Шриффера в представлении парциальных волн,

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{MM'} f_M^\dagger f_{M'} \sum_{kk'} \sum_{\theta\theta'} \bar{J}_{\theta k, \theta' k'}^{MM'} c_{\theta k M}^\dagger c_{\theta' k' M}, \quad (14)$$

является артефактом упрощающего предположения о сферической симметрии перемещающего потенциала в окрестности примеси. Тем не менее даже в самом простейшем приближении, в котором пренебрегается индексом зоны  $\theta$  и зависимостью от волнового числа  $k$  (т.е. система зон электронов проводимости заменяется на эффективную плотность состояний), приближенный гамильтониан

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{MM'} \bar{I}^{MM'} f_M^\dagger f_{M'} c_{M'}^\dagger c_M, \quad (15)$$

адекватно учитывающий основные особенности симметрии состояний делокализованных электронов, существенно отличается от формального гамильтониана  $sf$ -обмена (1). При вычислении релаксационного уширения гамильтониан  $sf$ -обмена (1) индуцирует только переходы с изменением проекции полного углового момента примеси на единицу или без изменения проекции. При этом относительная величина матричных элементов, определяющих переходы  $|M'\rangle \rightarrow |M\rangle$ , не зависит от особенностей электронной структуры и определяется только свойствами матриц Паули и структурой волновых функций  $|M\rangle$  локализованных состояний. Напротив, все величины, входящие в гамильтониан (11), могут быть вычислены для конкретной примеси в конкретном кристалле, а параметры приближенного гамильтониана (15) получены при усреднении выражения (11). Таким образом, гамильтониан (15) в общем случае имеет ненулевые матричные элементы перехода между любыми локальными состояниями  $|M\rangle$  и  $|M'\rangle$ , а соотношения между различными матричными элементами  $\bar{I}^{MM'}$  определяются локализованными состояниями как кристаллического поля примеси, так и зонной структуры электронов проводимости.

Вычисление усредненных параметров  $\bar{I}^{MM'}$  может быть проведено методами, описанными в [22–25], и не входит в задачи данной работы. В данной статье мы хотим проанализировать, какие особенности температурной зависимости релаксационных ширин уровней кристаллического поля могут наблюдаться при различных соотношениях между симметризованными обменными константами  $\bar{I}_{MM'}$  гамильтониана (15).

### 3. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ШИРИНЫ УРОВНЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА УШИРЕНИЕ ПИКОВ НЕЙТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Релаксационное уширение  $\Gamma_{if}$ , связанное с переходом  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ , определяется собственными ширинами  $\gamma_i$  и  $\gamma_f$  начального  $|i\rangle$  и конечного  $|f\rangle$  состояний. Следует отметить, что собственные ширины определяются не только процессами взаимной релаксации начального и конечного состояний  $|i\rangle \leftrightarrow |f\rangle$ , но и процессами  $|i\rangle \leftrightarrow |M\rangle$  ( $|f\rangle \leftrightarrow |M\rangle$ ), связанными с взаимодействием начального (конечного) состояний со всеми другими состояниями кристаллического поля  $\{|M\rangle\}$ . При этом собственная ширина начального (конечного) состояния определяется набором параметров  $\{\bar{I}^{iM}\}$  ( $\{\bar{I}^{fM}\}$ ) гамильтониана (15).

Рассмотрим процесс, отвечающий за неупругий нейтронный переход  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  из начального состояния  $i$  с энергией  $E_i$  в конечное состояние с энергией  $E_f = E_i + \Delta_{fi}$ . Введем мацубаровские функции Грина, описывающие состояния кристаллического поля примесного центра  $j$  и аналогичные по своей природе функции Грина абрикосовских псевдофермионов [33]

$$\mathcal{G}_\lambda = -\langle T_\tau f_{j,M}(\tau) f_{j,M}^\dagger(0) \rangle, \quad (16)$$

которые в нулевом приближении (т. е. в отсутствие релаксации) имеют следующий вид:

$$\mathcal{G}_i^{(0)} = (i\omega - E_i + \mu)^{-1}, \quad (17)$$

$$\mathcal{G}_f^{(0)} = (i\omega - E_i - \Delta_{fi} + \mu)^{-1} \quad (18)$$

(в принятых обозначениях  $\mu$  — химический потенциал псевдофермионов, в конечных формулах необходимо считать  $\mu \rightarrow -\infty$ ).

Запаздывающие функции Грина, определяющие спектральный отклик системы, могут быть получены при помощи аналитического продолжения мацубаровских функций Грина с верхней полуоси во всю комплексную плоскость  $\omega$ . Для перехода к запаздывающим функциям Грина в нулевых функциях Грина необходимо провести замену  $i\omega \rightarrow \omega + i\delta$ . Процессы взаимодействия состояний кристаллического поля с другими подсистемами элементарных возбуждений кристалла приводят к перенормировке энергии кристаллического поля и к появлению зависящей от частоты мнимой части в знаменателе функции Грина. Перенормировки расщеплений кристаллического поля могут быть включены в определение функций Грина (17), (18) и в дальнейшем рассматриваться не будут. Далее мы сконцентрируем внимание на температурной зависимости релаксационного уширения и учтем, что запаздывающие функции Грина уровней кристаллического поля в полюсном приближении могут быть записаны в виде

$$\mathcal{G}_i^R(\omega) = [\omega - E_i + \mu + i\gamma_i(\omega)]^{-1}, \quad (19)$$

$$\mathcal{G}_f^R(\omega) = [\omega - E_i - \Delta_{fi} + \mu + i\gamma_f(\omega)]^{-1}. \quad (20)$$

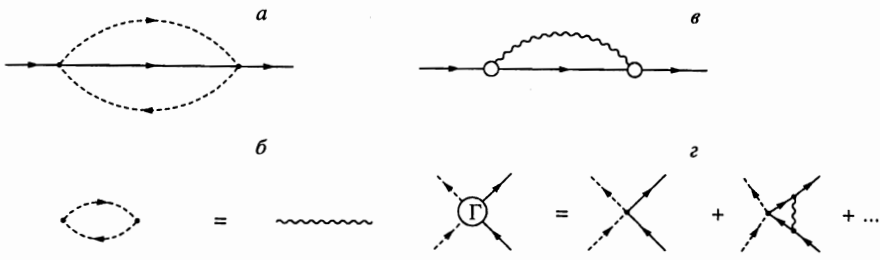
Одноузельная восприимчивость, определяющая магнитный нейтронный отклик примесного центра, выражается [33] через запаздывающую функцию Грина

$$\chi_{if}^R(\tau) = -\langle T_\tau f_i^\dagger(\tau) f_f(\tau) f_f^\dagger(0) f_i(0) \rangle,$$

аналитическое продолжение которой на вещественные частоты имеет следующий вид:

$$\chi_{if}^{(0)R}(\Omega) = -|\Theta_{if}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi} \text{th}\left(\frac{\epsilon}{2T}\right) [\text{Im} \mathcal{G}_i^R(\epsilon) \mathcal{G}_f^R(\epsilon + \Omega) + \text{Im} \mathcal{G}_f^R(\epsilon) \mathcal{G}_i^A(\epsilon - \Omega)] \quad (21)$$

(здесь  $\Theta_{if}$  — матричный элемент, зависящий от волновых функций начального и конечного состояний кристаллического поля и определяющий интенсивность пика нейтрон-



**Рис. 1.** Фейнмановские диаграммы: *a* — простейшая диаграмма, описывающая сдвиг и затухание уровня кристаллического поля. Штриховой линией обозначена функция Грина электронов проводимости, сплошной — возбуждений кристаллического поля; *б* — поляризационный оператор электронов проводимости, описывающий электромагнитное взаимодействие между возбуждениями кристаллического поля; *в* — собственно-энергетическая часть возбуждений кристаллического поля с учетом перенормировки вершин; *г* — скелетные диаграммы для вершинных поправок

ного рассеяния). Представляя резонансную часть восприимчивости  $\chi_{if}^R(\Omega)$  при  $\Omega \approx \Delta_{fi}$  в виде

$$\chi_{if}^R(\Omega) = \frac{\Xi_0}{\Omega - \Delta_{fi} + i\Gamma_{if}} \tag{22}$$

(где  $\Xi_0$  — вычет в соответствующем полюсе), можно получить зависимость  $\Gamma_{if}$  от соответствующих собственных затуханий псевдофермионных функций Грина. В пределе  $\gamma_{i,f} \ll \Delta_{fi}$  или  $\gamma_{f,i} \ll T$  связь извлекаемой из экспериментов по неупругому магнитному рассеянию нейтронов релаксационной константы  $\Gamma_{if}$  с собственными затуханиями псевдофермионных функций Грина приобретает простой вид:

$$\Gamma_{if} = \gamma_i(\omega = E_i) + \gamma_f(\omega = E_f). \tag{23}$$

Таким образом, в наиболее интересных для надежного экспериментального анализа случаях (ширина неупругого перехода меньше его энергии) задача определения температурной зависимости ширины перехода  $\Gamma_{if}$  сводится к расчету собственных ширин начального и конечного состояний.

Рассмотрим задачу о влиянии электронов проводимости на собственную ширину состояний кристаллического поля в модели Корню–Кокблена. Для этого используем в качестве гамильтониана взаимодействия полученный в предыдущем разделе эффективный гамильтониан (15). Вычисления собственных ширин будут проведены стандартными методами техники фейнмановских диаграмм при конечных температурах, что позволяет частично просуммировать диаграммные ряды и получить замкнутую систему самосогласованных уравнений. Выход за рамки теории возмущений является критичным в случае достаточно сильной релаксации, так как собственная ширина  $\gamma_M(\omega = E_M)$  каждого состояния кристаллического поля  $|M\rangle$  зависит от релаксационных уширений всей системы уровней кристаллического поля и, следовательно, должна находиться самосогласованно. Для иллюстрации этого утверждения рассмотрим взаимодействие состояний  $|M\rangle$  и  $|M'\rangle$  с энергиями  $E_M$  и  $E_{M'} = E_M + \Delta_{M',M}$  соответственно. Простейшая диаграмма, приводящая к релаксации состояний кристаллического поля, изображена на рис. 1*a*. Штриховой линии отвечает функция Грина электронов проводимости



$$G(\mathbf{r}, \tau) = -\langle T_\tau \Psi_\xi(\mathbf{r}, \tau) \Psi_\xi^\dagger(0, 0) \rangle, \quad \xi = M, M' \tag{24}$$

(мы пренебрежем различием функций Грина электронов проводимости для различных  $M$ ). Диаграммы, отвечающие вершинным поправкам, могут быть классифицированы следующим образом. Во-первых, паркетные диаграммы, аналогичные рассмотренным Абрикосовым при анализе эффекта Кондо [33]. Учет вклада от первого исчезающего слагаемого приводит к появлению взаимодействия в канале  $\Gamma_{M=M'} \sim \sim (I_{MM'}^2/W) \ln(W/\Delta_{MM'})$  и к поправкам  $\delta\Gamma_{MM'}^{(3,p)} \sim (I_{MM'}^3/W^2) \ln^2(W/\Delta_{MM'})$  ( $W$  — ширина зоны электронов проводимости). Во-вторых, непаркетные диаграммы [34]. Учет вклада от первой поправки (рис. 1з) приводит к дополнительному вкладу  $\delta\Gamma_{MM'}^{(3,np)} \sim \sim (I_{MM'}^3/W^2) \ln(W/\Delta_{MM'})$ . В дальнейшем мы будем полагать, что  $I_{MM'}/W \ll 1$  и  $(I_{MM'}/W) \ln(W/\Delta_{MM'}) \ll 1$ , и пренебрегать вершинными поправками в пертурбативном подходе, при этом

$$\sigma_M(i\omega_n) = \left[ \bar{I}^{MM'} \right]^2 T^2 \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2} \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} G(\mathbf{p}_1, \epsilon_1) G(\mathbf{p}_2, \epsilon_2) \mathcal{G}_{M'(\neq M)}(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \omega) \tag{25}$$

( $\mathcal{N}$  — полное число электронов проводимости). Совершая аналитическое продолжение выражения (25) в верхнюю полуплоскость комплексной переменной  $\omega$  согласно обычным правилам [35–37], получим следующие выражения для собственно-энергетических частей на вещественных частотах (аналогичные уравнения для гамильтониана  $sf$ -обмена были получены Малеевым в задаче о релаксации кристаллического поля в кубических металлах [19]):

$$\begin{aligned} \gamma_M(\omega) = -\text{Im} \sigma_M^R(\omega) &= \frac{1}{\pi} \left[ \bar{I}^{MM'} \right]^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\mathcal{N}} \times \\ &\times \sum_{\mathbf{p}} [N(x) + n(x + \omega)] \text{Im} \mathcal{G}_{M'(\neq M)}^R(x + \omega) \text{Im} \Pi_{MM'}^R(\mathbf{p}, x). \end{aligned} \tag{26}$$

Здесь  $N(x) = (e^{x/T} - 1)^{-1}$ ,  $n(x) = (e^{x/T} + 1)^{-1}$ ,  $\Pi(\mathbf{p}, x)$  — поляризационный оператор электронов проводимости (рис. 1б), мнимая часть которого описывает двухчастичную плотность состояний:

$$\text{Im} \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{p}} \Pi^R(\mathbf{p}, x) = -\frac{\pi}{2} N_0^2 x, \tag{27}$$

$N_0$  — одночастичная плотность состояний электронов проводимости на уровне Ферми, через которую выражаются безразмерные константы связи  $g_{MM'}$ :

$$g_{MM'}^2 = \frac{1}{2} \left[ \bar{I}^{MM'} N_0 \right]^2. \tag{28}$$

Проведем в интегралах (26) замену  $\omega + \mu = \tilde{\omega}$ , отвечающую сдвигу отсчета энергии. Устремляя  $\mu \rightarrow -\infty$ , пренебрегаем фермиевской функцией, стоящей в правой части. Данная замена имеет простой физический смысл: сингулярности функций  $\mathcal{G}$  определяются гораздо большим масштабом энергий и поэтому слагаемые, отвечающие учету полюсов псевдофермионных функций, должны быть опущены [38].

В соответствии с (23) для вычисления ширины нейтронного перехода необходимо вычислить собственные затухания  $\gamma$  состояний кристаллического поля при частотах, соответствующих энергиям уровней кристаллического поля. Таким образом, в случае взаимодействия уровней  $|M\rangle$  и  $|M'\rangle$  необходимо вычислить величины  $\gamma_M(\omega = E_M)$  и  $\gamma_{M'}(\omega = E_{M'})$ . Определяя затухания в полюсах соответствующих функций Грина, получим систему зацепляющихся уравнений

$$\begin{cases} \gamma_M(\omega \rightarrow E_M) = \pi g_{MM'}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x N(x) P(x - \Delta_{M'M}, \gamma_{M'}), \\ \gamma_{M'}(\omega \rightarrow E_M + \Delta_{M'M}) = \pi g_{MM'}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x N(x) P(x + \Delta_{M'M}, \gamma_M), \end{cases} \quad (29)$$

где  $P(x, \gamma)$  — нормированная на единицу спектральная функция:

$$P(x, \gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2}. \quad (30)$$

Полученные выражения легко обобщаются на случай произвольного набора  $(\{\bar{I}^{MM'}\}; M, M' = 1, \dots, 2J_{imp} + 1)$  констант гамильтониана (15) и произвольной системы состояний кристаллического поля с энергиями  $E_M$ . Действуя так же, как при выводе выражений (25)–(29), получаем выражения для зависящих от частоты затуханий

$$\begin{aligned} \gamma_M^R(\omega) = -\text{Im} \sigma_M^R(\omega) &= \frac{1}{\pi} \sum_{M'=1}^{2J_{imp}+1} \bar{I}_{MM'}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{p}} [N(x) + n(x + \omega)] \times \\ &\times \text{Im} \mathcal{G}_{M'}^R(x + \omega) \text{Im} \Pi_{MM'}^R(\mathbf{p}, x), \quad M = 1, \dots, 2J_{imp} + 1. \end{aligned} \quad (31)$$

Пренебрегая функцией Ферми в правой части выражения (31), получим систему самосогласованных уравнений

$$\gamma_M(\omega) = - \sum_{M'=1}^{2J_{imp}+1} g_{MM'}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x N(x) \text{Im} \mathcal{G}_{M'}^R(x + \omega), \quad M = 1, \dots, 2J_{imp} + 1, \quad (32)$$

где безразмерные константы связи выражаются через параметры гамильтониана (15)

$$g_{MM'}^2 = g_{M'M}^2 = \frac{1}{2} \left[ \bar{I}^{MM'} N_0^{MM'} \right]^2, \quad (33)$$

$N_0^{MM'}$  — парциальная плотность состояний электронов проводимости, соответствующая переходу  $M \rightarrow M'$ .

В явном виде система уравнений для нахождения собственных релаксационных констант при тех частотах, которые определяют ширины нейтронных переходов (см. (23)), может быть представлена в виде<sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> Все вышеприведенные выражения получены без учета вершинных поправок (рис. 1з) [37], которые, однако, оказываются несущественными в случае достаточно малых безразмерных констант взаимодействия  $g_{MM'}^2 \ll 1$ .

$$\gamma_M(\omega \rightarrow E_M) = \pi \int_{-\infty}^{\infty} dx x N(x) \times \\ \times \sum_{M'=1}^{2J_{imp}+1} g_{MM'}^2 P(x - \Delta_{M'M}, \gamma_{M'}), \quad M = 1, \dots, 2J_{imp} + 1, \quad (34)$$

где

$$\Delta_{M'M} = E_{M'} - E_M.$$

#### 4. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ШИРИН

Температурная зависимость собственных релаксационных ширин (и определяемых ими ширин нейтронных переходов) зависит от соотношения между различными константами гамильтониана (15) и от энергий состояний кристаллического поля. В данном разделе мы проведем классификацию характеров температурной зависимости для тех случаев, когда решения самосогласованной системы уравнений (34) могут быть получены в явном виде.

Простейшим условием, при котором система уравнений (34) расцепляется, являются малые релаксационные ширины  $\{\gamma_M \rightarrow 0\}$ . При этом вместо системы уравнений (32) получаем следующие выражения для несамосогласованных ширин уровней  $\gamma_M^{(0)}$ :

$$\gamma_M^{(0)} = \pi \sum_{M'=1}^L \int_{-\infty}^{\infty} g_{MM'}^2 x N(x) \delta(x - \Delta_{MM'}). \quad (35)$$

Вычисление выражений (35) позволяет разделить вклады в температурную зависимость собственного уширения  $\gamma_M(T)$  на три типа:

$$\gamma_M(T) = \gamma_M^{(eq)}(T) + \gamma_M^{\uparrow}(T) + \gamma_M^{\downarrow}(T). \quad (36)$$

Первый тип связан с релаксацией, обусловленной взаимодействием состояния кристаллического поля  $|M\rangle$  с уровнями  $\{|M'\rangle\}$ , энергия которых  $E_{M'}$  равна энергии  $E_M$ :

$$\gamma_M^{(eq)}(T) = \pi T \sum_{M'}^{E_{M'}=E_M} g_{MM'}^2. \quad (37)$$

Вклады в собственное релаксационное уширение уровня  $|M\rangle$  от вышележащих ( $E_{M'} > E_M$ ) и нижележащих ( $E_{M'} < E_M$ ) уровней определяются выражениями

$$\gamma_M^{\uparrow}(T) = \pi \sum_{M'}^{E_{M'} > E_M} g_{MM'}^2 \Delta_{M'M} N(\Delta_{M'M}) \quad (38)$$

и

$$\gamma_M^{\downarrow}(T) = \pi \sum_{M'}^{E_{M'} < E_M} g_{MM'}^2 \Delta_{MM'} [N(\Delta_{MM'}) + 1] \quad (39)$$

соответственно. В пределе высоких температур,  $T \gg \max(E_M)$ , в соответствии с результатами работ [17–21] температурные зависимости всех трех вкладов в релаксацию неразличимы. Все три вклада подчиняются закону Корринги, и выражение для релаксационной собственной ширины приобретает вид

$$\gamma_M(T) = \pi T \sum_{M'=1}^{2J_{imp}+1} g_{MM'}^2. \tag{40}$$

При низких температурах вклады вышележащих ( $E_{M'} > E_M$ ) и нижележащих ( $E_{M'} < E_M$ ) уровней кристаллического поля существенно различаются. При  $T \rightarrow 0$  функция  $N(\Delta)$  экспоненциально мала,  $N(\Delta) \rightarrow \exp(-\Delta/T)$ , и выражения (38)–(39) приобретают вид

$$\gamma_M^\uparrow(T) = \pi \sum_{M'}^{E_{M'} > E_M} g_{MM'}^2 \Delta_{M'M} \exp\left(-\frac{\Delta_{M'M}}{T}\right), \tag{41}$$

$$\gamma_M^\downarrow(T) = \pi \sum_{M'}^{E_{M'} < E_M} g_{MM'}^2 \Delta_{MM'}. \tag{42}$$

Таким образом, при  $T \rightarrow 0$  вклады в собственную релаксационную ширину от вышележащих уровней стремятся экспоненциально к нулю, а вклады от нижележащих уровней не зависят от температуры.

Так как непосредственно в эксперименте измеряется форма линии нейтронного перехода  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ , то представляется интересным проанализировать температурную зависимость ширины перехода (см. рис. 2)  $\Gamma_{i \rightarrow f}(T) = \gamma_i(T) + \gamma_f(T)$  при различных соотношениях между константами гамильтониана (1). Диагональные взаимодействия  $I^{ii}$  ( $I^{ff}$ ) приводят к вкладу  $\sim \pi g_{ii}^2 T$  ( $\sim \pi g_{ff}^2 T$ ), пропорциональному температуре. В случае релаксации только начального (конечного) состояния за счет взаимодействия с верхними ( $\uparrow$ ) уровнями  $[\Gamma_{i \rightarrow f}^\uparrow(T)]^{i(f)} \sim N(\Delta_{\uparrow i(f)})$ , что при низких температурах приводит к экспоненциально малому,  $\sim \exp(-\Delta_{\uparrow i(f)}/T)$ , затуханию. В случае релаксации только начального (конечного) состояния за счет взаимодействия с нижними ( $\downarrow$ ) уровнями  $[\Gamma_{i \rightarrow f}^\downarrow(T)]^{i(f)} \sim \Delta_{i(f) \downarrow} [N(\Delta_{i(f) \downarrow}) + 1]$ , что при низких температурах можно описать константой  $\sim \Delta_{i(f) \downarrow}$ . Четвертым частным примером является случай, когда релаксация обеспечивается взаимодействием начального и конечного состояний  $I^{if}$ . В этом случае  $\Gamma_{i \rightarrow f}^{if}(T) \sim \Delta_{fi} [2N(\Delta_{fi}) + 1] = \Delta_{fi} \operatorname{ch}(\Delta_{fi}/2T)$ .

Вышеприведенные частные случаи, если они реализуются в изучаемой системе, легко отличить друг от друга даже посредством качественного визуального анализа. Ситуация, когда релаксация начального и конечного уровней осуществляется только за счет влияния вышележащих уровней, легко отличима (пунктир на рис. 3). В этом случае  $\Gamma_{i \rightarrow f}^\uparrow(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ . Процессы взаимной релаксации (сплошная линия на рис. 3) тоже визуально отличимы от вариантов, когда уширение является следствием взаимодействия начального или конечного состояния с нижележащими уровнями (штриховая линия на рис. 3). Критерием в этих случаях может служить резкость температурной зависимости. В первом варианте (см. рис. 3)  $\Gamma_{i \rightarrow f}^{if}(T = 2\Delta_{MM'})/\Gamma_{i \rightarrow f}^{if}(T = 0) \approx 4$ , а во втором  $\Gamma_{i \rightarrow f}^\downarrow(T = 2\Delta_{MM'})/\Gamma_{i \rightarrow f}^\downarrow(T = 0) \approx 2.5$ .

### 5. СЛЕДСТВИЯ ПРОЦЕДУРЫ САМОСОГЛАСОВАНИЯ

Кроме очевидного количественного влияния самосогласованной процедуры, проявляющегося в перенормировке численных значений собственных релаксационных констант, существует качественное отличие, выражающееся в ненулевом значении релаксационного уширения основного состояния  $|G\rangle$  при нулевой температуре.

В несамосогласованной процедуре (см. (41)) ширина  $\gamma_G^{(0)}(T \rightarrow 0) = \pi g_{GE}^2 \Delta_{EG} \times \exp(-\Delta_{EG}/T) \rightarrow 0$  ( $E$  — вышележащий уровень с наименьшим значением  $\Delta_{EG}$ ). Решение же системы (при  $M = G, M' = E$ ) самосогласованных уравнений (29) дает ненулевую ширину:  $\gamma_G^{(sc)}(T = 0) \neq 0$ . При условиях  $T \ll \gamma_{EG}$  и  $T \ll \Delta_{EG}$  для ширины уровня  $\gamma_G^{(sc)}(T = 0)$  можно получить явное выражение. Так как при малых температурах несамосогласованная собственная ширина возбужденного уровня кристаллического поля  $\gamma_E^{(0)}(T \rightarrow 0) = \pi g_{GE}^2 \Delta_{EG}$ , то можно пренебречь слабыми поправками, вызванными влиянием нижнего уровня. Тогда самосогласованная ширина нижнего уровня пропорциональна квадрату константы связи:

$$\gamma_G^{(sc)} \approx \pi g_{GE}^2 \gamma_E^{(0)} \ln \left( \frac{W}{\Delta_{GE}} \right) \tag{43}$$

(при вычислении мы обрезали интеграл (29) на ширине зоны электронов проводимости

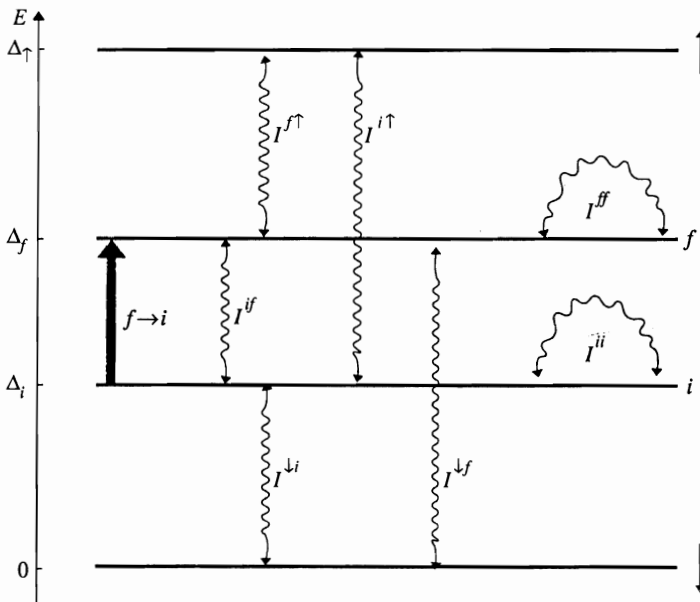


Рис. 2. Общий случай классификации источников релаксации уровней начального ( $i$ ) и конечного ( $f$ ) состояний перехода (жирная вертикальная стрелка) за счет взаимодействия с нижележащими уровнями ( $I^{i\downarrow}$  и  $I^{f\downarrow}$ ), вышележащими уровнями ( $I^{i\uparrow}$  и  $I^{f\uparrow}$ ) и за счет взаимной связи начального и конечного состояний ( $I^{if}$ , волнистые линии)

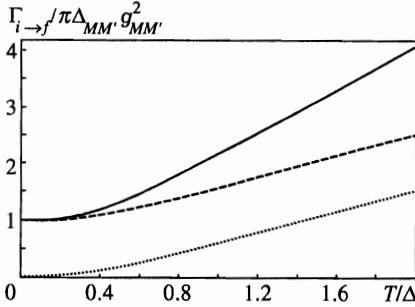


Рис. 3. Приведенные температурные зависимости полной ширины неупругого рассеяния  $\Gamma_{i \rightarrow f}$  за счет процессов релаксации с вышележащим уровнем (пунктир), нижележащим уровнем (штриховая линия) и взаимных процессов  $I^{if}$  (сплошная линия)

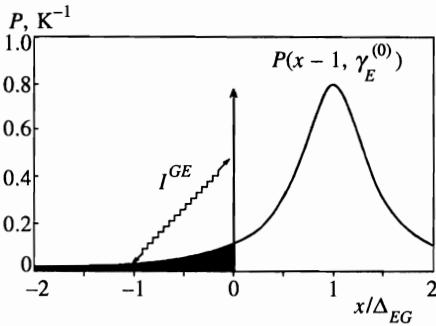


Рис. 4. Иллюстрация причины конечной ширины основного уровня кристаллического поля  $|G\rangle$  (вертикальная стрелка при  $x/\Delta_{EG} = 0$ ) за счет процессов релаксации (волнистые линии со стрелками), связывающих уровень  $|G\rangle$  с низкоэнергетическим хвостом (затемненная область) спектральной функции  $P(x - 1, \gamma_E^{(0)} \neq 0)$  верхнего состояния  $|E\rangle$

W). Подставляя в (43) выражение для  $\gamma_E^{(0)}$ , получим<sup>3)</sup>

$$\gamma_G^{(sc)} \approx \pi^2 g_{GE}^4 \Delta_{EG} \ln \left( \frac{W}{\Delta_{GE}} \right). \quad (44)$$

Так как поправки, связанные с влиянием ширины нижнего уровня на верхний, содержат дополнительную малость  $\sim g_{GE}^2$ , то выражение (43) является явным решением системы самосогласованных уравнений с точностью до членов  $\sim g_{GE}^4$  включительно.

Этому результату, который является неожиданным с точки зрения теории возмущений, можно дать физическую трактовку в самосогласованной теории. Прежде всего следует учесть, что уровень  $|G\rangle$  является основным состоянием системы только без учета взаимодействия. При включении взаимодействия с делокализованными электронами проводимости номенклатура локализованных состояний уже не является истинным квантовомеханическим базисом, а состояние  $|G\rangle$  не является истинным основным состоянием.

Можно указать и конкретный механизм, вызывающий затухание состояния кристаллического поля  $|G\rangle$  при нулевой температуре. Физической причиной затухания состояния  $|G\rangle$  является (существующее и в теории возмущений) ненулевое уширение состояния возбужденного уровня  $|E\rangle$ . На рис. 4 представлены спектральные функции уровней  $|E\rangle$  ( $P(x - 1, \gamma_E^{(0)} = 0.4)$ ) и  $|G\rangle$  ( $P(x, \gamma_G^{(0)} = 0) = \delta(x)$ ) в приближении теории возмущений. Уширение уровня  $|G\rangle$  в самосогласованном подходе не равно нулю

<sup>3)</sup> Учет вершинных поправок в пертурбативном подходе в отличие от выражения (44) приводит к коррекции коэффициента перед экспоненциально малой собственной шириной (41).

( $\gamma_G^{(sc)} \neq 0$ ) за счет индуцированных шириной верхнего уровня  $|E\rangle$  разрешенных переходов  $I^{GE}$  на низкоэнергетический (затемненная область на рис. 4) хвост лоренцевского контура верхнего уровня.

Полученный результат, который свидетельствует о ненулевом вкладе в собственное релаксационное уширение уровня основного состояния, заставляет подходить с осторожностью к методам оценки характеристической температуры  $T^*$  в системах Кондо по полуширине квазиупругого пика нейтронного рассеяния при нулевой температуре. В соответствии с общепринятым «рецептом» [39, 40], характеристическая температура определяется из равенства  $T^* = \Gamma_{qe}^{exp}(T=0)/2$ , где  $\Gamma_{qe}^{exp}(T=0)$  — экспериментально наблюдаемая ширина квазиупругого рассеяния при нулевой температуре. В этом рецепте предполагается, что ширина пика  $\Gamma_{qe}^{exp}(T=0)$  определяется только аномальным уширением  $\Gamma_K(T=0)$ , которое связано с процессами кондо-рассеяния на наиминимизированном состоянии кристаллического поля. Однако наличие ненулевого вклада  $\gamma_G^{(sc)}(T=0)$  от нормальных релаксационных процессов требует дополнительной аккуратности в случае сильного релаксационного уширения в системах с мягкими кристаллическими полями. В этой ситуации, так как экспериментальная ширина  $\Gamma_{qe}^{exp}(T=0)$  определяется не только аномальным уширением  $\Gamma_K(T=0)$ , но и релаксационным вкладом  $\gamma_G^{(sc)}(T=0)$ ,

$$\Gamma_{qe}^{exp}(T=0) = \Gamma_K(T=0) + 2\gamma_G^{(sc)}(T=0), \quad (45)$$

и стандартное соотношение должно быть переписано в виде

$$T^* = \frac{\Gamma_{qe}^{exp}(T=0) - 2\gamma_G^{(sc)}(T=0)}{2}. \quad (46)$$

Таким образом, при сильной релаксации в системах с мягкими кристаллическими полями определение характеристической температуры затруднено ненулевым релаксационным вкладом при  $T=0$ . Тем не менее использование соотношений (46), (44) позволяет провести оценку и в этом случае. Для анализа вклада от нормальных релаксационных процессов конкретного соединения необходимо определить параметры (расщепления кристаллического поля  $\Delta_{MM'}$ , безразмерные релаксационные константы  $g_{MM'}$ ), описывающие релаксацию в данном веществе. В решении этой проблемы может оказаться полезным набор приемов, к обсуждению которых мы перейдем в следующем разделе.

## 6. МЕТОДИКА СПЕКТРОСКОПИИ ПАРАМАГНИТНОЙ МЕТКИ

Изучение электронной структуры методом измерения релаксации парамагнитной метки требует соблюдения нескольких условий, которым должно удовлетворять изучаемое вещество  $A_l\{B\}$  и парамагнитный ион  $P$ . В данном разделе мы опишем общие наиболее желательные условия, при которых проведение и интерпретация экспериментов по спектроскопии парамагнитной метки наиболее просты, и приведем примеры веществ, где эти необходимые условия выполняются.

Обязательным условием, которому должно удовлетворять изучаемое вещество  $A_l\{B\}$ , является наличие реперного соединения  $P_l\{B\}$ , содержащего парамагнитную метку  $P$ . Реперное соединение должно являться структурным аналогом изучаемого соединения. На первом этапе необходимо провести исследования свойств реперного соединения  $P_l\{B\}$ . Цель изучения реперного соединения — получение информации об

энергиях и волновых функциях кристаллического поля парамагнитной метки. Эта информация может быть получена путем анализа экспериментальных данных по измерению магнитного рассеяния нейтронов (или комбинационного рассеяния света) и термодинамических свойств (магнитная восприимчивость, теплоемкость). Следует отметить, что для экспериментов по рассеянию нейтронов, для которых необходимо достаточно большое количество вещества, монокристаллический образец не требуется. Это обстоятельство существенно облегчает реализацию методики, так как полезную для восстановления волновых функций кристаллического поля информацию о магнитной восприимчивости можно получать из измерений на маленьких монокристаллических образцах.

На втором этапе, для которого достаточно поликристаллического образца, проводятся эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов на соединении  $(A_{1-x}P_x)_l\{B\}$ . Для теоретического анализа необходима информация о состояниях кристаллического поля парамагнитной метки  $P$  в соединении  $(A_{1-x}P_x)_l\{B\}$ . Экспериментальные данные по рассеянию нейтронов позволяют получить информацию об энергиях уровней кристаллического поля парамагнитной метки в изучаемом соединении. Так как изучение состояний кристаллического поля иона  $P$  в соединении  $(A_{1-x}P_x)_l\{B\}$  термодинамическими методами невозможно, то необходима дополнительная информация о волновых функциях кристаллического поля. Эта информация может быть извлечена при изучении тенденции изменения параметров кристаллического поля семейства соединений  $R_l\{B\}$  (где  $R=A, P, \dots$ ). В настоящее время имеется несколько семейств соединений, для которых подобные исследования уже проведены:  $RA_3$  [9–11],  $RNi_5$  [12–14] и  $RNi$  [14–16] ( $R$  — редкоземельный ион). В этих семействах основной вклад в формирование кристаллического поля вносят ионы ближайшего окружения и электроны проводимости. Следовательно, структуры волновых функций кристаллического поля парамагнитной метки  $P$  в реперном и изучаемом соединениях практически одинаковы. Таким образом, подходящими системами для предлагаемой методики являются такие соединения, в которых ближайшими соседями замещаемого на парамагнитную метку иона  $A$  являются ионы из незамещаемой формульной единицы  $\{B\}$ . Наилучшими системами для применения метода являются вещества, в которых параметры кристаллического поля определяются преимущественно ближайшими соседями.

Следующим необходимым условием является малая концентрация ионов парамагнитной метки,  $x \ll 1$ , в изучаемом соединении  $(A_{1-x}P_x)_l\{B\}$ . Это условие позволяет рассматривать кристаллические поля и их релаксацию как чисто одноионный эффект. Малость концентрации  $x$  также необходима для уверенности, что легирование парамагнитной меткой не привело к существенному изменению электронной структуры изучаемого соединения.

Важным желательным ограничением, налагаемым на парамагнитную метку, является невырожденность основного состояния кристаллического поля иона. Выполнение этого условия существенно упрощает интерпретацию экспериментальных данных, так как собственная ширина основного состояния кристаллического поля определяется простым обменным гамильтонианом типа (15). Вырожденное же основное состояние  $|G\rangle$  может приводить к эффекту Кондо, следствием которого является возникновение специфической температурной зависимости ширины квазиупругого рассеяния нейтронов:  $\Gamma_{qe}(T) = 2\gamma_G(T) = a + b\sqrt{T}$  [40]. Наличие специфической температурной зависимости собственной ширины основного состояния кристаллического поля сильно затрудняет интерпретацию, так как ширина  $\Gamma_{GM}(T) = \gamma_G(T) + \gamma_M(T)$  любого неупругого перехода из основного состояния содержит эту плохо изученную компоненту. Это



обстоятельство сильно затрудняет анализ, так как теоретическая трактовка будет наиболее проста, если в ходе эксперимента будут определены температурные зависимости собственных ширин уровней  $\gamma_M(T)$ . Эти зависимости могут быть извлечены из решения системы уравнений

$$\Gamma_{MM'}(T) \approx \gamma_M(T) + \gamma_{M'}(T), \tag{47}$$

особенности которой должны анализироваться отдельно для каждого конкретного случая.

Следует также отметить, что одним из существенных преимуществ метода может являться возможность регулировки правил отбора путем выбора разных парамагнитных меток. Легко заметить, что различные симметрии состояний кристаллического поля парамагнитной метки будут приводить к различным картинам температурной зависимости релаксации. Поэтому существенная информация может быть извлечена из анализа ситуации с различными ионами, используемыми как парамагнитная метка в методе релаксационной спектроскопии.

### 7. РЕЛАКСАЦИЯ ПАРАМАГНИТНОЙ МЕТКИ $\text{Pr}^{3+}$ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Pr}_{0.03}\text{Ce}_{0.97}\text{Al}_3$ И $\text{Pr}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Al}_3$

Примером удачного сочетания свойств парамагнитной метки со свойствами изучаемого соединения является ион  $\text{Pr}^{3+}$  в гексагональных соединениях  $\text{RAl}_3$  (R — лантаноид). Основным (уровень 1 на рис. 5) состоянием кристаллического поля в чистом соединении  $\text{PrAl}_3$  является синглет  $|\Gamma_1\rangle = |0\rangle$ , а единственным разрешенным переходом при  $T \rightarrow 0$  является переход  $|\Gamma_1\rangle \rightarrow |\Gamma_6\rangle$  в состояние  $|\Gamma_6\rangle = |\pm 1\rangle$  (уровень 2 на рис. 5). Кристаллические поля иона празеодима в соединении  $\text{PrAl}_3$  были подробно

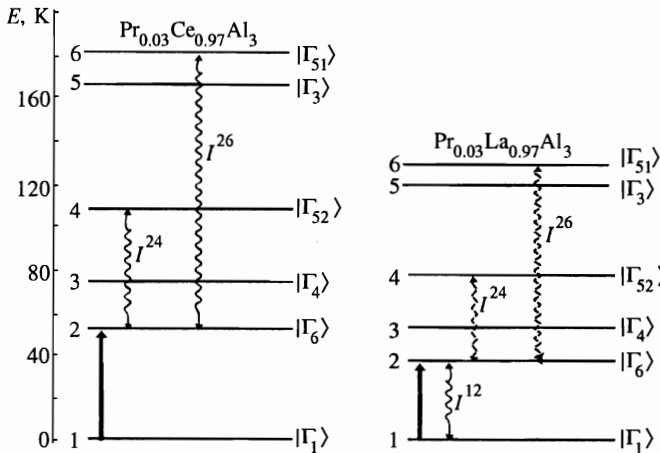


Рис. 5. Схема уровней парамагнитной метки  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{CeAl}_3$  (слева) и  $\text{LaAl}_3$  (справа). Волновые функции уровней [9]:  $|\Gamma_1\rangle = |0\rangle$ ;  $|\Gamma_6\rangle = |\pm 1\rangle$ ;  $|\Gamma_4\rangle = 2^{-1/2}| -3\rangle - 2^{-1/2}| -3\rangle$ ;  $|\Gamma_{52}\rangle = a|\pm 4\rangle - \sqrt{1-a^2}|\mp 2\rangle$ ;  $|\Gamma_3\rangle = 2^{-1/2}|3\rangle + 2^{-1/2}| -3\rangle$ ;  $|\Gamma_{51}\rangle = \sqrt{1-a^2}|\pm 4\rangle + a|\mp 2\rangle$ . Изучавшийся в [9] нейтронный переход обозначен вертикальной стрелкой. Предполагаемые каналы релаксации, затрагивающие начальное и конечное состояния, обозначены волнистыми линиями со стрелками

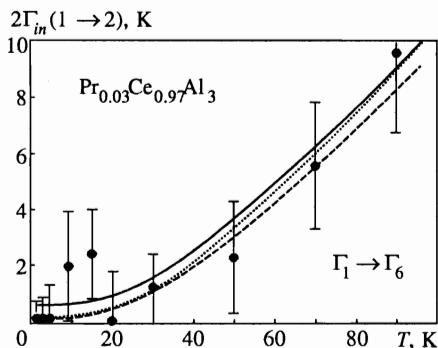


Рис. 6. Температурная зависимость ширины на полувысоте ( $2\Gamma_{in}$ ) неупругого перехода  $|\Gamma_1\rangle \rightarrow |\Gamma_6\rangle$  в  $\text{CeAl}_3$  для парамагнитной метки Pr при использовании схемы уровней, приведенной на рис. 5. Пунктир — лучшая подгонка в несамосогласованном приближении при  $g = g^{(0)} = 0.115$ . Сплошная линия — лучшая подгонка в самосогласованном приближении при  $g = g^{(sc)} = 0.111$ . Штриховая линия — несамосогласованная ширина при  $g = g^{(sc)} = 0.111$

изучены в [9] (см. рис. 5, на котором уровни кристаллического поля пронумерованы от 1 до 6 в порядке возрастания энергии). Синглетность основного состояния исключает как коринговский канал релаксации  $\sim |I^{11}|^2$ , так и канал релаксации, связанный с кондо-процессами.

Релаксация парамагнитной метки  $\text{Pr}^{3+}$  изучалась в соединениях  $\text{Pr}_{0.03}\text{Ce}_{0.97}\text{Al}_3$  и  $\text{Pr}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Al}_3$ . Энергия расщепления кристаллического поля иона празеодима  $\Delta_{21}$  в обоих изучаемых соединениях  $\text{Pr}_{0.03}\text{Ce}_{0.97}\text{Al}_3$  и  $\text{Pr}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Al}_3$  слабо отличается от энергии кристаллического поля  $\Delta_{21}^R \approx 4.5$  мэВ в реперном соединении  $\text{PrAl}_3$ . Так, в  $\text{Pr}_{0.03}\text{Ce}_{0.97}\text{Al}_3$   $\Delta_{21} \approx 4.2$  мэВ, а в  $\text{Pr}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Al}_3$   $\Delta_{21} \approx 3.5$  мэВ. Следовательно, в простейшем приближении можно считать волновые функции состояний кристаллического поля парамагнитной метки в изучаемых соединениях слабо изменившимися по сравнению с реперным веществом. Для описания релаксации парамагнитной метки в  $\text{CeAl}_3$  мы выбрали систему уровней, совпадающую с системой кристаллического поля в чистом  $\text{PrAl}_3$ , а для анализа релаксации в  $\text{LaAl}_3$  — систему, в которой все энергии расщепления смягчены в  $3.2/4.5 \approx 0.711$  раз (см. рис. 5). Для более точного расчета можно использовать подробно изученные закономерности изменения кристаллического поля парамагнитной метки в соединениях  $\text{Pr}(\text{La})\text{Al}_3$  [9, 10].

В экспериментах [11] проведены измерения температурной зависимости только ширины перехода  $\Gamma_{12}(T)$  (в [11] измерялась ширина лоренциана на полувысоте, что соответствует значению  $2\Gamma$  в наших обозначениях), в то время как выделения собственных релаксационных ширин  $\gamma_1(T)$  и  $\gamma_2(T)$  не проводилось. Тем не менее даже в этом случае можно сделать определенные выводы о различии характеров релаксации парамагнитной метки в соединениях  $\text{CeAl}_3$  и  $\text{LaAl}_3$ .

Так как уровень 1 парамагнитной метки в  $\text{CeAl}_3$  соответствует основному состоянию, релаксация уровня 1 за счет нижележащих уровней невозможна. Более того, визуальное сравнение экспериментальных данных (рис. 6) с приведенными на рис. 2 и 3 расчетными зависимостями позволяет утверждать, что процессы взаимной релаксации  $I^{12}$  тоже отсутствуют. Это заключение можно сделать, основываясь на сравнении ширин при низких и высоких температурах: отсутствует не зависящий от температуры вклад при  $T < 20$  К. Следовательно, единственными возможными источниками собственного релаксационного уширения уровней 1 и 2 являются процессы взаимодействия уровней 1 и 2 с вышележащими уровнями 3, 4, 5 и 6.

Хотя единственными квантовыми числами, в номенклатуре которых можно проводить корректные рассуждения, являются индексы неприводимых представлений  $M =$

$\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_6, \Gamma_{51}, \Gamma_{52}$ , мы продемонстрируем, что для качественного анализа релаксации оказывается полезной и номенклатура проекций сферического представления  $m$  (см. (5)).

Используя известные волновые функции состояний кристаллического поля (см. подпись к рис. 5), переходы, связанные с  $\delta m = \pm 1$ , можно исключить из-за отсутствия канала взаимной релаксации  $|\Gamma_1\rangle \leftrightarrow |\Gamma_6\rangle$ . Переходы, связанные с  $\delta m = \pm 2$ , должны приводить к взаимодействию уровня  $|\Gamma_1\rangle$  с  $|\Gamma_{51}\rangle$  и  $|\Gamma_{52}\rangle$ , а уровня  $|\Gamma_6\rangle$  — с  $|\Gamma_4\rangle$  и  $|\Gamma_3\rangle$ . Однако если предположить наличие переходов с  $\delta m = \pm 2$ , то должна наблюдаться релаксация уровня  $|\Gamma_6\rangle$  по закону Корринги  $\propto T$ . При этом (если предполагать в рамках качественного анализа константы взаимодействия одинаковыми для всех связанных с  $\delta m = \pm 2$  переходов) наличие релаксации типа закона Корринги не соответствует слабой зависимости  $\Gamma_{12}$  от температуры в диапазоне  $0 < T < 20$  К (см. экспериментальные точки на рис. 6). Следовательно, наличие переходов с  $\delta m = \pm 2$  следует тоже исключить.

Следующее возможное изменение сферической проекции  $\delta m = \pm 3$  приводит к взаимодействию уровня  $|\Gamma_1\rangle$  с  $|\Gamma_4\rangle$  и  $|\Gamma_3\rangle$ , а уровня  $|\Gamma_6\rangle$  — с  $|\Gamma_{52}\rangle$  и  $|\Gamma_{51}\rangle$ . Это взаимодействие не приводит к пропорциональному  $T$  вкладу в ширины уровней начального  $\gamma_1$  и конечного  $\gamma_2$  состояний и не противоречит слабой температурной зависимости  $\Gamma_{12}$  при  $T < 20$  К. Энергетические расщепления  $\Delta_{42}$  и  $\Delta_{62}$ , соответствующие взаимодействиям уровня  $|\Gamma_6\rangle$ , меньше, чем соответствующие расщепления  $\Delta_{41}$  и  $\Delta_{51}$  для уровня  $|\Gamma_1\rangle$ . Следовательно, вклад  $\propto \exp(-\Delta/T)$  в ширину перехода  $\Gamma_{12}$  при  $T < 100$  К (в предположении примерно равных констант  $g$  для всех  $\delta m = \pm 3$ ) от собственной ширины  $\gamma_2(T)$  уровня  $\Gamma_6$  можно считать основным.

В приведенных ниже количественных расчетах мы учитывали только константы взаимодействия  $I^{24}$  и  $I^{26}$ . В таком приближении собственное уширение основного уровня кристаллического поля  $\gamma_1(T) = 0$  и, следовательно,  $\Gamma_{12} = \gamma_2(T)$ . Величины констант  $I^{24}$  и  $I^{26}$  были положены для простоты равными друг другу (см. рис. 5). Зона электронов проводимости была аппроксимирована постоянной плотностью состояний шириной 2 эВ. Наилучшая подгонка экспериментальных данных в несамосогласованном приближении достигается при значении безразмерных констант связи  $g^{(0)} = g_{|\Gamma_6\rangle|\Gamma_{52}}^{(0)} \equiv g_{|\Gamma_6\rangle|\Gamma_{51}}^{(0)} = 0.115$ . Процедура самосогласования дает наилучшие результаты при  $g^{(sc)} = g_{|\Gamma_6\rangle|\Gamma_{52}}^{(sc)} \equiv g_{|\Gamma_6\rangle|\Gamma_{51}}^{(sc)} = 0.111$ . Следует отметить, что полученное при численном расчете самосогласованное значение собственной ширины  $\gamma_{\Gamma_6}(T = 0)$  совпадает с точностью до нескольких процентов с результатом аналитической формулы (44). На рис. 6 приведено сравнение с экспериментальными данными теоретических температурных зависимостей ширины неупругого нейтронного перехода  $1 \rightarrow 2$ . Теоретические данные приведены в разных приближениях — в самосогласованном и несамосогласованном. Для иллюстрации влияния эффектов самосогласования приведены температурные зависимости самосогласованной и несамосогласованной ширин (сплошная и штриховая линии соответственно), рассчитанные для одной и той же безразмерной константы  $g^{(sc)} = 0.111$ . Из рис. 6 видно, что самосогласованная ширина при одном и том же значении константы взаимодействия больше, чем несамосогласованная. При этом эффект самосогласования,  $\Gamma_{12}^{(sc)}/\Gamma_{12}^{(0)} \gg 1$ , наиболее легко наблюдаем в случае малого значения несамосогласованной ширины. К сожалению, инструментальные ошибки нейтронного метода затрудняют надежное выделение эффектов самосогласования. Поэтому проведение экспериментов по комбинационному рассеянию света, экспериментальные ошибки которых значительно меньше, может принести существенную

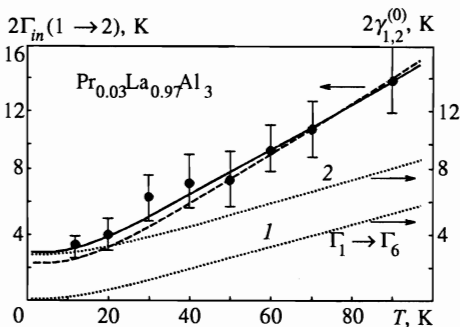


Рис. 7. Температурная зависимость в несамоогласованном приближении ширины на полувысоте ( $2\Gamma_{in}$ ) неупругого перехода  $|\Gamma_1\rangle \rightarrow |\Gamma_6\rangle$  в  $\text{LaAl}_3$  для парамагнитной метки Pr при использовании схемы уровней, приведенной на рис. 5. Штриховая линия — модель с  $g_{12} = g_{24}/\sqrt{1-a^2} = g_{26}/a = 0.094$ ; сплошная линия — модель с  $g_{24} = g_{26} = 0$ ,  $g_{12} = 0.108$ . Пунктир 1 (2) соответствует собственной релаксационной ширине уровней  $\gamma_{\Gamma_1}(T)$  ( $\gamma_{\Gamma_6}(T)$ )

дополнительную информацию.

Качественный анализ экспериментальной температурной зависимости релаксации в  $\text{LaAl}_3$ , подобный проведенному выше для  $\text{CeAl}_3$ , показывает, что основной канал релаксации соответствует изменению сферической проекции  $\delta m = \pm 1$ . Отметим, что этот канал не приводит к релаксации типа Корринги ни для начального состояния 1, ни для конечного состояния 2. В этом приближении релаксация начального состояния возможна только за счет взаимных процессов  $I^{12}$ , а релаксация конечного состояния — как за счет взаимных процессов  $I^{12}$ , так и за счет процессов взаимодействия с вышележащими  $I^{24}$  и  $I^{26}$  (см. правую часть рис. 5).

Так как несогласованная ширина велика при всех температурах, то наблюдение эффектов самосогласования затруднено. Поэтому мы рассчитали ширину перехода только в несогласованном приближении (рис. 7). Следует отметить, что результаты подгонки при учете только взаимодействия  $I^{12}$  лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты расчетов при учете равных значений всех взаимодействий  $I^{12} = I^{24}/\sqrt{1-a^2} = I^{26}/a$ . Эти результаты напоминают о качественном характере оценок, основанных на номенклатуре сферических проекций углового момента  $m$ . При более строгом подходе следует учитывать, что, например, вклады переходов  $m = 0 \leftrightarrow m = \pm 1$  и  $m = \pm 1 \leftrightarrow m = \pm 2$ , которые оба связаны с изменением сферической проекции  $\delta m = \pm 1$ , могут быть существенно различными в решетке достаточно низкой симметрии.

### 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная самосогласованная микроскопическая теория спектроскопии уровней кристаллического поля примесного иона в нормальном металле имеет несколько следствий, которые могут оказать существенное влияние на понимание процессов релаксации в сильнокоррелированных системах.

Прежде всего предложенный подход, который базируется не на формальной модели  $sf$ -обменного взаимодействия, а на подходе Кокблена–Шриффера–Купера, дает возможность микроскопического расчета температурной зависимости релаксационного уширения состояний кристаллического поля из первых принципов. Сравнение таких расчетов с экспериментальными данными, как и использование общепринятых методов инфракрасной, комбинационной и фотоэмиссионной спектроскопии, дает возможность тестирования адекватности зонных расчетов. Таким же образом, как и традици-

онные методы, предлагаемая методика позволяет провести быстрый визуальный качественный анализ полученных экспериментальных результатов. Дополнительной существенной особенностью предлагаемого метода спектроскопии является возможность регулировки правил отбора посредством подбора соответствующей парамагнитной метки, что невозможно в рамках традиционных методов.

Новая методика мягкой спектроскопии, рассмотренная в этой работе, позволяет исследовать роль сильных электронных корреляций в формировании релаксационных процессов состояний кристаллического поля. Так как сильные корреляции могут существенно изменять простой вид эффективного гамильтониана (15), то в сильнокоррелированной системе могут наблюдаться особенности релаксации, характерные температуры которых не связаны с энергиями расщеплений кристаллического поля. Наблюдение таких особенностей является существенным свидетельством в пользу важной роли сильных корреляций в изучаемом соединении. Более того, проведенные в самосогласованном подходе расчеты свидетельствуют о том, что в случае сильного релаксационного уширения верхние уровни кристаллического поля оказывают существенное влияние на экспериментально измеряемые характеристики, которые, как ранее считалось, определяются только свойствами основного состояния сильнокоррелированной системы. Примером свойства основного магнитного состояния ионов в сильнокоррелированных системах, которое может подвергаться существенному влиянию со стороны возбужденных состояний кристаллического поля, является остаточная ширина квазиупругого пика нейтронного магнитного рассеяния при нулевой температуре  $\Gamma_G(T=0)$ . В случае достаточно мягких расщеплений кристаллического поля применение общепринятой феноменологической формулы  $T^* = \Gamma_G(T=0)/2$  для определения характерной температуры  $T^*$  системы Кондо требует дополнительного анализа.

И в заключение мы хотим отметить, что предложенная идеология оказывается полезной и в случае анализа систем, в которых состояния кристаллического поля трансформировались в более сложные объекты за счет сильных электронных корреляций. Примером таких систем являются концентрированные кондо-системы, где редкоземельные ионы образуют когерентную решетку. В этом случае локализованные состояния основного уровня кристаллического поля трансформируются в когерентный континуум [41], называемый спиновой жидкостью. При наличии достаточно мягких расщеплений кристаллического поля спиновая жидкость сильно взаимодействует с возбужденными локализованными состояниями [42], что должно приводить к особенностям релаксации магнитных состояний. Так как состояния кристаллического поля более не являются хорошо определенными уровнями, эта релаксация не может изучаться в нейтронном эксперименте в рамках предложенной методики. Однако релаксация в магнитной подсистеме должна оказывать существенное влияние на спектроскопические характеристики системы, детектируемые с помощью резонансных методов, таких как, например, вращение спина мюона ( $\mu SR$ ) и ядерного магнитного резонанса. Эти процессы могут быть изучены экспериментально и рассчитаны теоретически при соответствующем обобщении предложенного формализма.

Авторы глубоко признательны П. А. Алексееву, В. Н. Лазукову и С. В. Малееву за критические дискуссии. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-02-04250а), Международной ассоциации INTAS (проект 93-2834) и Нидерландской организации по поддержке научных исследований NWO (проект 07-30-002).

## Литература

1. J. P. Rice, B. G. Pazol, D. M. Ginsberg, T. J. Moran, and M. B. Weissman, *J. Low Temp. Phys.* **72**, 345 (1988).
2. И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, *ЖЭТФ* **29**, 739 (1955).
3. E. N. Adams and T. D. Holstein, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 253 (1959).
4. B. S. Chandrasekhar, *Phys. Lett.* **6**, 27 (1963).
5. P. Thalmeier and B. Lüthi, in *The Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed. by K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, Elsevier, Amsterdam (1991), Vol. 14, p. 225.
6. В. Л. Гинзбург, Г. П. Мотулевич, *УФН* **55**, 469 (1955).
7. М. М. Сущинский, *Комбинационное рассеяние света и строение вещества*, Наука, Москва (1981).
8. P. A. Aleksandrov and S. M. Yakubeny, in *Proc. of Int. Conf. on Science and Technology of Defects Control in Semiconductors, Yokohama, 1989*, ed. by K. Sumino (1990), Vol. 2, p. 1605.
9. P. A. Alekseev, I. P. Sadikov, Yu. L. Shitikov, E. M. Savitskii, O. D. Chistyakov, and J. K. Kjems, *Phys. Stat. Sol. (b)* **114**, 161 (1982).
10. П. А. Алексеев, И. П. Садиков, В. П. Колядин, А. В. Мирмельштейн, Н. Б. Кольчугина, *Письма в ЖЭТФ* **39**, 477 (1984).
11. P. A. Alekseev, W. Bühner, V. N. Lazukov, E. V. Nefedova, I. P. Sadikov, O. D. Chistyakov, and M. Zolliker, *Physica B* **217**, 241 (1996).
12. П. А. Алексеев, В. Н. Лазуков, И. П. Садиков, А. Ю. Румянцев, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 586 (1986).
13. P. A. Alekseev, V. N. Lazukov, I. P. Sadikov, and A. Yu. Rumyantsev, *J. Magn. Magn. Mat.* **75**, 323 (1988).
14. П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев, В. Н. Лазуков, Е. В. Нефедова, И. П. Садиков, Н. Д. Ефремова, Л. Д. Финкельштейн, Н. Б. Кольчугина, *ФММ* **77**, 60 (1994).
15. П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев, В. Н. Лазуков, И. П. Садиков, М. Н. Хлопкин, М. Адамс, А. Ю. Музычка, И. Л. Сашин, Н. Б. Кольчугина, О. Д. Чистяков, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 947 (1996).
16. E. S. Clementyev, P. A. Alekseev, M. N. Khlopkin, V. N. Lazukov, I. P. Sadikov, W. Bühner, and A. Yu. Muzychka, *Physica B* **234-236**, 864 (1997).
17. K. W. Becker, P. Fulde, and J. Keller, *Z. Phys. B* **28**, 9 (1977).
18. K. Sugawara, *Phys. Stat. Sol. (b)* **92**, 317 (1979).
19. S. V. Maleyev, *Phys. Rev. B* **50**, 302 (1994).
20. L. C. Lopes and B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **33**, 1804 (1986).
21. L. C. Lopes and B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **38**, 6807 (1988).
22. J. M. Wills and B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **36**, 3809 (1987).
23. N. Kioussis, J. M. Wills, and B. R. Cooper, *J. Appl. Phys.* **63**, 3683 (1988).
24. N. Kioussis, J. M. Wills, and B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **44**, 10003 (1991).
25. Q. G. Sheng and B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **50**, 965 (1994).
26. J. R. Scieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
27. B. Coqblin and J. R. Scieffer, *Phys. Rev.* **185**, 847 (1969).
28. B. Cornut and B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **5**, 4541 (1972).
29. А. А. Абрикосов, *Основы теории металлов*, Наука, Москва (1987).
30. А. А. Абрикосов, L. P. Gor'kov, and I. E. Dzyaloshinskii, *Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics*, Dover, New York (1963).
31. B. R. Cooper, R. Siemann, D. Yang, et al., in *The Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, ed. by A. J. Freeman and G. H. Lander, North-Holland, Amsterdam (1985), Vol. 2, p. 435.
32. А. С. Мищенко, *Письма в ЖЭТФ* **66**, 460 (1997).
33. А. А. Абрикосов, *Physica* **2**, 21 (1965).

34. A. A. Abrikosov and A. A. Migdal, *J. Low Temp. Phys.* **3**, 519 (1970).
35. Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ **41**, 1241 (1961) (*Sov. Phys. JETP* **14**, 886 (1962)).
36. Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ **42**, 1658 (1962) (*Sov. Phys. JETP* **15**, 1151 (1962)).
37. С. В. Малеев, ТМФ **4**, 86 (1970).
38. С. В. Малеев, ЖЭТФ **79**, 1995 (1979) (*Sov. Phys. JETP* **52**, 1008 (1979)); ЖЭТФ **84**, 260 (1983) (*Sov. Phys. JETP* **57**, 149 (1983)).
39. N. Grewe and F. Steglich, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed. by K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, Elsevier, Amsterdam (1991), Vol. 14, p. 343.
40. P. Fulde and M. Loewenhaupt, *Adv. Phys.* **34**, 589 (1985).
41. К. А. Кикоин, М. Н. Киселев, А. С. Мищенко, ЖЭТФ **112**, 729 (1997).
42. Yu. Kagan, K. A. Kikoin, and A. S. Mishchenko, *Phys. Rev. B* **55**, 12348 (1997).