

В случае делокализации электронов внутр. недороевых электронных слоёв ионов в переходных металлах (в т. н. *d*-металлах) и их сплавах эффект «З.» о. м. также имеет место. Осн. фактором подавления орбитальных моментов делокализированных *d*-электронов является, по-видимому, периодич. потенциал кристаллич. решётки [2].

Наиб. детально «З.» о. м. исследовано для электронов, локализованных на парамагн. ионах ( $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{CuSO}_4$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ , добавленных в  $\text{ZnS}$ , и др.). Пояснить возникновение данного эффекта можно на примере электрона с орбитальным квантовым числом  $L=1$ , движущегося вокруг ядра, к-рое находится в неоднородном внутрикристаллич. поле ромбич. симметрии (наличие спина у электрона не учитывается [3]). Потенциал  $V$  статич. электр. поля в узле кристалла ромбич. симметрии, где находится ядро, определяется соотношением

$$V = Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2 \quad (1)$$

( $A$  и  $B$  — константы). Выражение (1) является полиномом от  $x, y, z$  2-й степени, удовлетворяющим симметрии кристалла и Лапласа уравнению  $\nabla^2 V = 0$ .

Для описания осн. невозмущённого состояния иона можно взять три ортогональные и нормированные волновые ф-ции:

$$U_x = xf(r), \quad U_y = yf(r), \quad U_z = zf(r), \quad (2)$$

к-рые обладают свойством:

$$\hat{L}^2 U_i = L(L+1) U_i = 2U_i \quad (i=x, y, z), \quad (3)$$

где  $\hat{L}^2$  — оператор квадрата орбитального момента импульса (в единицах  $\hbar$ ). Из соотношения (3) вытекает, что волновые ф-ции  $U_i$  описывают  $p$ -состояния с  $L=1$ . Возмущённое состояние иона во внутрикристаллич. поле можно определить, вычислив матричные элементы оператора возмущения (1), с использованием волновых ф-ций  $U_i$ . Оказывается, что все недиагональные матричные элементы равны нулю, в то время как диагональные матричные элементы отличны от нуля. Это означает, что внутрикристаллич. поле ромбич. симметрии расщепляет первоначально трехкратно вырожденный энергетич. уровень иона на три уровня, энергия к-рых определяется диагональными матричными элементами

$$\langle U_x | eV | U_x \rangle = A(I_1 - I_2), \quad (4)$$

$$\langle U_y | eV | U_y \rangle = B(I_1 - I_2), \quad (5)$$

$$\langle U_z | eV | U_z \rangle = -(A+B)(I_1 - I_2), \quad (6)$$

где

$$I_1 = \int |f(r)|^2 x^4 dx dy dz, \quad (7)$$

$$I_2 = \int |f(r)|^2 x^2 y^2 dx dy dz. \quad (8)$$

В результате, несмотря на то, что полный орбитальный момент электрона отличен от нуля ( $L=1$ ), проекции орбитального момента в каждом из трёх новых состояний на ось координат  $z$ , выделенную внеш. магн. полем  $H$ , не являются интегралами движения и ср. значения их по времени равны нулю:

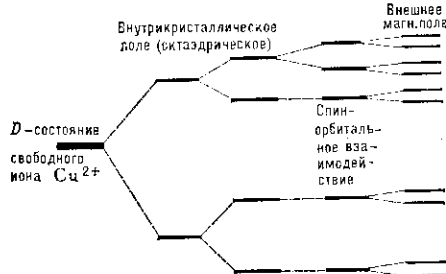
$$\langle U_x | L_z | U_x \rangle = \langle U_y | L_z | U_y \rangle = \langle U_z | L_z | U_z \rangle = 0. \quad (9)$$

Соответственно проекции орбитального магн. момента в том же приближении также равны нулю.

Т. о., в результате действия внутрикристаллич. поля происходит расщепление первоначально вырожденных уровней на «немагнитные» синглетные подуровни, энергетич. интервалы между к-рыми существенно превосходят энергию  $\Delta_H$  взаимодействия магн. момента электрона с внеш. магн. полем. При этом орбитальные моменты электронов не дают вклада в намагниченность кристалла.

В качестве конкретного примера можно рассмотреть осн.  $D$ -состояние иона  $\text{Cu}^{2+}$  в парамагн. соли  $\text{CuSO}_4$ , имеющее кратность вырождения  $2L+1=2 \cdot 2+1=5$ . В электр. поле октаэдрич. кристаллич. решётки ряда

соединений, содержащих ион  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $D$ -уровень расщепляется на два уровня, из к-рых нижний двукратно, а верхний трёхкратно вырождены [4]. Дальнейшее слияние вырожденных происходит за счёт *спин-орбитального взаимодействия*, к-рое также расщепляет уровни на величину  $\Delta_{IS}$ . В результате реализуется пять разл. энергетич. уровней, каждый из к-рых оказывается двукратно вырожденным (см. рис.). Только внеш. магн. поле снимает это вырождение. Как видно из рис.,  $\Delta_H \ll \Delta_S \ll \Delta_{\text{кр}}$ . Следовательно, в данном случае магн.



Расщепление вырожденного  $D$ -состояния иона  $\text{Cu}^{2+}$  на энергетические уровни под действием анизотропного электрического поля кристалла с октаэдрической решёткой (на 4 уровня), спин-орбитального взаимодействия (на 5 уровней) и внешнего магнитного поля (расщепление каждого уровня на два подуровня, отличающихся различной ориентацией спина электрона).

поле является слабым возмущением по сравнению с электр. полем кристаллич. решётки и не может оказывать ориентирующего действия на орбитальный момент.

«З.» о. м. наиб. ярко выражено во всех переходных металлах группы железа и в их многочисл. соединениях, т. к. в них неспаренные  $d$ -электроны подвержены сильному воздействию внутрикристаллич. поля. Вызванное этим полем расщепление  $\Delta_{\text{кр}}$  настолько велико, что при комнатных темп-рах «заселён» только нижний уровень. Величина расщепления  $\Delta_{\text{кр}} \ll \Delta_H$ , т. к.  $\Delta_{\text{кр}} \sim (10^{-1}-1)$  эВ, а  $\Delta_H \sim 10^{-4}$  эВ. Энергия внутрикристаллич. поля в этих веществах превосходит также энергию спин-орбитального взаимодействия  $\Delta_S \sim (10^{-3}-10^{-2})$  эВ, вследствие чего практически разрывается связь орбитального и спинового моментов. Орбитальные моменты «замораживаются», и магн. момент кристалла формируют в основном спиновые моменты электронов.

Спин-орбитальное взаимодействие всё же препятствует полному «замораживанию» орбитального момента [1] и индуцирует небольшой магн. момент, связанный с орбитальным движением электрона, величина к-рого  $\sim (\Delta_S / \Delta_{\text{кр}}) \mu_B$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора. Этот добавочный магн. момент зависит от ориентации спина относительно кристаллографич. осей. Вследствие этого наблюдается *магнитная анизотропия* и отклонение от числа 2 значения *g-фактора* (значение  $g=2$  характерно для чисто спиновых моментов, см. *Ланде множитель*). Эти эффекты возрастают при увеличении отношения  $\Delta_S / \Delta_{\text{кр}}$  [5].

Спин-орбитальное взаимодействие не только препятствует полному «замораживанию» орбитального момента, но и приводит к зависимости положения энергетич. уровней от ориентации поля *обменного взаимодействия* относительно кристаллографич. осей. Такая зависимость нижних энергетич. уровней ионов от направления обменного поля и намагниченности является причиной одноионной магн. анизотропии в сильных магнетиках [6].

В редкоземельных металлах (РЗМ) и их соединениях, где магн. свойства обусловлены  $4f$ -электронами, эффект «З.» о. м. весьма незначителен [7]. У редкоземельных ионов незаполненный  $4f$ -слой экранирован от действия внутрикристаллич. поля высележающими электронными слоями  $5s^2$  и  $5p^6$ , значение  $\Delta_{\text{кр}}$  невелико