

X-383

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

4352/2-72



P3 - 6732

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

К. Хенниг

ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЕЙ
ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ
С ПОМОЩЬЮ НЕУПРУГОГО
РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

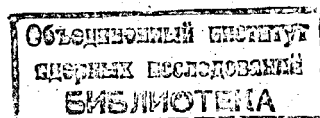
1972

P3 - 6732

К.Хенниг

ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЕЙ
ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ
С ПОМОЩЬЮ НЕУПРУГОГО
РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Представлено на школу по магнетизму и рассеянию
нейтронов, Гауссиг (ГДР), 13 - 17 ноября 1972 г.



1. Введение

Активные исследования уровней парамагнитных ионов Ce , Pr , Nd , Tb и др. в разных соединениях с помощью неупругого парамагнитного рассеяния тепловых нейтронов с энергиями от ~ 1 до ~ 100 мэв /соответствующей области далекого инфракрасного излучения/ начали проводиться с 1969 г. /1-3/.

Расщепление основного мультиплета свободного парамагнитного иона под действием электрического /и магнитного/ поля кристаллической решетки изоляторов, полупроводников и металлических веществ давно исследуется с помощью микроскопических методов, таких, например, как оптическая спектроскопия, флуоресценция, инфракрасная спектроскопия и ЭПР, а также с помощью макроскопических методов, таких как измерение восприимчивости, намагниченности, магнитной анизотропии в больших полях, удельной теплоемкости и магнитного порядка /4/. В случае применения изоляторов и полупроводников микроскопические методы, основанные на взаимодействии фотонов с веществом, дали толчок развитию подробных теорий, совершенствующих классическую модель точечных зарядов с учетом эффектов экранирования, ковалентности и др. /5/. В случае использования металлических образцов методы фотонной спектроскопии, в основном, не позволяют измерить расщепление уровней парамагнитных ионов, так как сильное взаимодействие фотонов со свободными электронами препятствует наблюдению слабых переходов между кристаллическими уровнями локализованных электронов оболочки. Возможности методов оптического поглощения и фотоэлектрической эмиссии ограничены по сравнению с рассеянием нейтронов узким диапазоном энергии порядка 1 эв и небольшой точностью разрешения на энергию примерно 20% /6/. Вследствие этого уровни парамагнитных ионов в металлических соединениях очень мало изучены, и поэтому подробная теория не развивалась.

Поскольку взаимодействие нейтронов со свободными электронами пренебрежимо мало по сравнению с взаимодействием их с локализованными электронами, нейтронная спектроскопия может служить эффективным методом для изучения свойств уровней парамагнитных ионов в металлических веществах.

В изоляторах и полупроводниках измерения переходов внутри основного мультиплета с помощью рассеяния нейтронов дополняют результаты фотонной спектроскопии, так как правила отбора для этих методов разные, и, кроме того, поведение фона, обусловленного фонами, будет различаться для обоих методов.

До сих пор измерения проводились с помощью рассеяния нейтронов на веществах, содержащих ионы редкоземельных элементов. Однако такие же измерения мыслимы и для любых парамагнитных ионов, если эти ионы в исследуемых веществах имеют локализованные энергетические состояния с не слишком большой шириной. В дальнейшем будем рассматривать легкие редкоземельные ионы.

Метод рассеяния нейтронов при исследованиях кристаллических уровней ограничен необходимостью иметь концентрацию парамагнитных ионов ≥ 5 атомных процентов и образцы /порошок/ в количестве примерно от 10 до 500 граммов. Возможность дальнейшего уменьшения концентрации ионов и веса образца зависит от развития нейтронных источников еще более высокой мощности. Сегодня легко доступное энергетическое разрешение имеет величину $\sim 1\%$ до 10% .

2. Теоретические представления

Магнитное поведение редкоземельных элементов, их соединений и сплавов описывается простой моделью /7-9/. При этом различаются хорошо локализованные магнитные $4f$ -электроны и электроны проводимости. Возникающие магнитные моменты обусловлены парамагнитными $4f$ -электронами, которые хорошо экранируются электронами заполненных $5s$ - и $5p$ -оболочек от окружающих ионов. Энергетические состояния $4f$ -электронов описываются квантовыми числами L , S и J , так как LS -связь в случае редкоземельных ионов под действием кристаллического поля не разрушается. Основное состояние $4f$ -электронов определяется по правилу Хунда, табл. 1. В этой таблице указаны величины S , L , J и соответствующие основные мультиплетные состояния для ряда редкоземельных элементов. В рамках теории молекулярного

поля, без учета расщепления уровней парамагнитных ионов в кристаллическом поле, были вычислены парамагнитный момент $g[J(J+1)]^{1/2}$, фактор де Жена $(g-1)^2 J(J+1)$ и температура $kT_c = 1/3 J(\bar{q})(g-1)^2 J(J+1)$, при которой возникает магнитный порядок, $J(\bar{q})$ описывает косвенное обменное взаимодействие.

Сравнение теоретической температуры $T_c \sim (g-1)^2 J(J+1)$ с экспериментальными величинами T_c /табл. 1/ показывает, что или $J(\bar{q})$ сильно отличается, например, для Se^{+++} и Pr^{+++} , или не учтены другие эффекты. При подробном рассмотрении температурной зависимости разных магнитных явлений в редкоземельных элементах, соединениях и сплавах оказывается, что расщепление уровней парамагнитных ионов в кристаллическом поле играет важную роль при объяснении ряда явлений, таких как температура упорядочения, восприимчивость, магнитная анизотропия и др. Если обменное взаимодействие между локализованными электронами меньше, чем их взаимодействие с кристаллическим полем, что имеет место при температуре упорядочения $< 10 K$, то магнитные свойства $4f$ -электронов рассматриваемых веществ при низких температурах заметно зависят от величины J . При нечетном значении J /ион Крамерса/ кристаллическое поле любой симметрии не может замораживать магнитный момент. А при четном значении J может происходить замораживание магнитного момента. Это ведет, при отсутствии сильного обмена, к тому, что в парамагнитном веществе не появляется магнитного упорядочения при $T=0$, так как электроны находятся на самом низком уровне, который является немагнитным. Такое вещество называют "парамагнетиком по ван Флеку".

Гамильтониан свободного иона имеет вид:

$$H = H_F + H_{LS} + H_{SS} \quad /1/$$

где H_F - кинетическая и потенциальная энергии $4f$ -электронов, H_{LS} - спин-орбитальное взаимодействие, и H_{SS} - спин-спиновое взаимодействие. H_F , H_{LS} и H_{SS} обуславливают расщепления уровней величины ≤ 10 эв, $\geq 0,1$ эв и $\leq 10^{-4}$ эв соответственно. Спин-орбитальная связь, как правило, достаточно сильна, так что первый возбужденный мультиплет при комнатных температурах не заселен.

На рис. 1 изображены уровни Pr^{+++} . При этом учитывалось расщепление в кристаллическом поле, описываемое H_c , вклад которого гораздо больше вклада от H_{SS} . Вклад от обменного

взаимодействия тоже больше вклада от K_{SS} . Поэтому различные магнитные свойства редкоземельных элементов и веществ, содержащих редкоземельные элементы, описываются следующим гамильтонианом /9/ :

$$H = H_F + H_{LS} + H_L, \quad /2/$$

причем вклад от решетки

$$H_L = H_{iso\ ex} + H_{orb} \quad /3/$$

$H_{iso\ ex}$ описывает изотропное дальнедействующее осциллирующее взаимодействие /Рудерман-Киттель/ между локализованными моментами через поляризацию электронов проводимости.

$$H_{iso\ ex} = -\sum_{i \neq j} J(\bar{R}_i - \bar{R}_j) \bar{J}_i \bar{J}_j, \quad /4/$$

где \bar{R}_i - радиус-вектор i -того момента \bar{J}_i .

Второй член в уравнении /3/ зависит от существования орбитального момента и имеет вид:

$$H_{orb} = H_{an\ ex} + H_c + H_{ms}. \quad /5/$$

Неизотропное обменное взаимодействие является сложной функцией, зависящей от выбранного механизма взаимодействия. В простом случае обмена через поляризацию электронов проводимости имеем:

$$H_{an\ ex} \sim \sum_{i \neq j} K(\bar{R}_i - \bar{R}_j) \bar{S}_i \bar{S}_j \{ [L_i(\bar{R}_i - \bar{R}_j)]^2 + [L_j(\bar{R}_i - \bar{R}_j)]^2 \} /6/$$

Для взаимодействия с электрическим полем решетки в случае гексагональной симметрии и $4f$ -электронов применяется гамильтониан

$$H_c = \sum_i \{ V_2^0 Y_2^0(\bar{J}_i) + V_4^0 Y_4^0(\bar{J}_i) + V_6^0 Y_6^0(\bar{J}_i) + V_6^6 [Y_6^6(\bar{J}_i) + \tilde{Y}_6^6(\bar{J}_i)] \} /7/$$

$Y_n^m(\bar{J}_i)$ - эквивалентные операторы Стивенса /10/, V_n^m - постоянные, возникающие при разложении кристаллического поля по шаровым функциям /10/. Число параметров V_n^m зависит от выбранной симмет-

рии кристаллического поля и главного квантового числа парамагнитных электронов. Постоянные V_n^m определяются экспериментально. Собственные волновые функции уровней парамагнитного иона можно получить путем диагонализации гамильтониана /7/, действующего на волновую функцию основного J -мультиплетта. Для каждого уровня получается комбинация разных $|Jz\rangle$ с множителями, зависящими от V_n^m . Зная собственные функции, можно рассчитать вероятности магнитных дипольных переходов, возникающих между этими уровнями вследствие взаимодействия нейтронов с моментами уровней /см. уравнение /8//. Число уровней и их обозначение с помощью неприводимых представлений Γ_i определяется из теории групп /10/. Магнитные дипольные переходы между Γ_i и Γ_j разрешены при $i \neq j$ и запрещены при $i = j$.

В дальнейшем обменным взаимодействием и членом H_{ms} , описывающим магнитострикцию /см. уравнения /3-6//, пренебрегаем. Ими обусловлены, главным образом, ширины кристаллических уровней. При условии малости обменного взаимодействия по сравнению с расщеплением в кристаллическом поле наблюдается новое явление - "магнитный экситон" /11/.

3. Взаимодействие нейтронов с 4f-электронами

Тепловой нейтрон может взаимодействовать с парамагнитным ионом двумя путями: во-первых, путем взаимодействия ядерных сил, и, во-вторых, путем электромагнитного взаимодействия его магнитного момента с магнитным моментом неспаренных электронов иона. В случае неупругого рассеяния нейтронов парамагнитными ионами при ядерном взаимодействии наблюдаются фононы, а при электромагнитном - переходы между кристаллическими уровнями.

Дифференциальное сечение неупругого парамагнитного рассеяния для отдельного иона в случае малой передачи импульса можно записать в виде /12/:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{1,91 e^2}{2 m c^2} g_J \right) \frac{k_f}{k_i} f^2(q) \sum_{n,m} \rho_n |\langle n | J_{\perp} | m \rangle|^2 \delta \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega \right),$$

где $|n\rangle$, $|m\rangle$ - собственные функции, описывающие уровни кристаллического поля с энергиями E_n и E_m , J_{\perp} - составляющая полного момента, перпендикулярная вектору рассеяния $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$, $f(q)$ - атомный формфактор, g_J - множитель Ланде, ρ_n - заселенность уровня E_n .

В простейшем случае двух кристаллических уровней с расстоянием между ними Δ моноэнергетический пучок нейтронов энергии $E > \Delta$ может при рассеянии и потерять и приобрести энергию Δ .

Для разделения пиков, связанных с переходами между уровнями кристаллического поля, и пиков, связанных с фоновыми процессами, можно использовать угловую и температурную зависимости их интенсивностей. Интенсивность однофононного рассеяния изменяется пропорционально q^2 , а интенсивность электронных переходов пропорционально $f^2(\bar{q})$, она уменьшается с увеличением q . Фононы подчиняются статистике Бозе, а заселенность кристаллических уровней определяется статистикой Больцмана. Это значит, что интенсивность пиков, связанных с переходами между кристаллическими уровнями, увеличивается при понижении температуры, а интенсивность однофононных пиков уменьшается.

4. Экспериментальные результаты

4.1. Соединения Pr с элементами V и VI группы.

Соединения $Pr X_V$ и $Pr X_{VI}$, где $X_V = P, As, Sb, Bi$ и $X_{VI} = S, Se, Te$, имеют кубическую структуру типа $NaCl$, и их электрическое сопротивление составляет от 10^{-3} до $10^{-4} \Omega \text{ см}$ и от 10^{-1} до $10^{-2} \Omega \text{ см}$, соответственно, при 300 K, что указывает на довольно большое число свободных электронов в этих соединениях. Они подробно исследованы с помощью неупругого рассеяния нейтронов /1/.

На рис. 1 показано расщепление основного состояния иона $Pr^{+++} {}^3H$ под действием LS-связи на 3 уровня ${}^3H_4, {}^3H_5$ и 3H_6 . Расстояние от основного J-мультиплета 3H_4 до следующего 3H_5 /0,27 эв/ велико по сравнению с расщеплениями под действием кристаллического поля /~ 0,020 эв/, поэтому при дальнейших рассуждениях влияние более высоких мультиплетов на расщепление основного мультиплета не учитывается. В случае иона Pr^{+++} в точечной симметрии Oh гамильтониан кристаллического поля для одного иона можно записать в виде /13/:

$$\begin{aligned} H_c = & A_4 \langle r^4 \rangle \beta_J [0_4^0(J) + 50_4^4(J)] \\ & + A_6 \langle r^6 \rangle \gamma_J [0_6^0(J) - 21_6^4(J)], \quad /9/ \end{aligned}$$

где A_4 и A_6 - параметры кристаллического поля, β_J и γ_J - численные множители, O_n^m - эквивалентные операторы /например,

$$O_4^4 = \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4] \quad /и$$

$$\langle r^n \rangle = \int [f(r)]^2 r^n r^2 dr, \quad /10/$$

где $f(r)$ - радиальная часть волновой функции парамагнитного иона. $f(r)$ рассчитывается по методу самосогласованного поля /14/. Квантовомеханическая задача диагонализации гамильтониана /9/, действующего на состояние 3H_4 , решается точно /15/. В данном случае кубической симметрии частично снимается 9-кратное вырождение 3H_4 уровня и получается 4 уровня Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 и Γ_5 , зависимость которых от отношения $X = A_4 \langle r^4 \rangle / A_6 \langle r^6 \rangle$ приведена на рис. 2. Собственные функции без учета множителей, зависящих от X , даны в таблице 2. С их помощью определены матричные элементы дифференциального сечения /8/ $\langle n | J_{\pm} | m \rangle^2$, см. табл. 3. Разрешены переходы $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$, $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4$, $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_5$ и $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_5$. Некогерентное упругое магнитное рассеяние происходит на магнитных уровнях Γ_4 и Γ_5 , но не происходит на немагнитных уровнях Γ_1 и Γ_3 . Знание энергий и интенсивностей этих 4 переходов /см. рис. 3/ позволяет полностью определить схему расщепления уровня 3H_4 под действием кубического кристаллического поля, и тем самым параметры кристаллического поля, которые приводятся в табл. 4. Кроме того, ценная информация содержится в ширине этих переходов. Однако она до сих пор недостаточно подробно изучена.

На основании простой модели точечных зарядов, учитывающей влияние только самых близких ионов, можно определить параметры A_4 и A_6 следующим образом:

$$A_4 \sim \frac{Z e^2}{a^5} \quad и \quad A_6 \sim \frac{Z e^2}{a^7}, \quad /11/$$

где Z - заряд соседних ионов и a - их расстояние от парамагнитного иона. Приведенные в табл. 4 /в скобках/ данные получены по формулам /11/ при $Z = -2$. Интересно, что эти результаты для всех соединений хорошо согласуются с экспериментальными данными, причем единственным определяющим параметром является

решеточная постоянная. Неожиданно то, что $A_4\langle r^4 \rangle / A_6\langle r^6 \rangle \gg 1$, и это отношение не уменьшается с увеличением атомного номера иона X_V или X_{VI} , как следовало ожидать, из-за эффектов ковалентности и перекрытия волновых функций в изоляторах /16, 17/. Для изоляторов увеличивается степень ковалентности при замене ионов S на Se и Te или P на As , Sb и Bi . В табл. 4 нет указания на подобное поведение этих соединений. Кроме того, ожидалось, что эффекты $5s$ $5p$ -экранирования и перераспределения зарядов были бы заметными и в металлических соединениях. На величину кристаллического поля на парамагнитном ионе также могут влиять электроны проводимости, экранируя его или образуя виртуальные $5d$ -состояния.

4.2. Изолятор PrF_3

Рассматриваем расщепление уровней Pr^{+++} в PrF_3 , исследованных с помощью неупругого парамагнитного рассеяния нейтронов в /3/. Основное состояние Pr^{+++} 3H_4 расщепляется под действием кристаллического поля точечной симметрии C_{2v} на 9 уровней $2\Gamma_1$, $2\Gamma_2$, $3\Gamma_3$ и $2\Gamma_4$. Результаты, полученные при 300 и 77К, представлены на рис. 4. Хорошо видно, как пики, связанные с парамагнитными переходами, появляются при 77К на фоне фононов. Парамагнитная составляющая и предполагаемые положения парамагнитных переходов показаны на рис. 5. На основании этих измерений удалось определить энергии отдельных уровней и уточнить их обозначения, которые известны из оптических исследований иона Pr в LaF_3 .

На рис. 6 сравниваются оптические данные для Pr в LaF_3 , PrF_3 с данными, полученными при помощи рассеяния нейтронов.

5. Влияние кристаллических уровней на ряд макроскопических явлений

Как уже было сказано, метод рассеяния нейтронов является единственным прямым методом изучения уровней парамагнитных ионов в металлических соединениях. Полученные характеристики этих уровней необходимы для микроскопического объяснения ряда

макроскопических явлений в веществах, содержащих парамагнитные ионы. Влияние кристаллических уровней на температуру магнитного упорядочения уже обсуждалось /см. табл. 1, раздел II/, и очевидно, что для подробной теории необходимо иметь энергетические положения, собственные функции уровней и данные по обменному взаимодействию.

Для множества металлических веществ известна температурная зависимость восприимчивости, которая вычисляется на основании представлений молекулярного поля без учета обменного взаимодействия по теории ван Флека /13/ по формуле /18/:

$$\chi = \frac{N}{H Q} \sum \mu_i \exp(-T_i/T), \quad /12/$$

где N - число атомов, H - внешнее поле, μ_i - момент i -того уровня ($\mu_i = g \langle i | J | i \rangle \mu_B$), T_i - энергия i -того уровня, и Q - функция распределения электронов. При этом вычислении μ_i и T_i являются подгоночными параметрами. Ясно, что полученные таким путем результаты нуждаются в уточнении. В случае нескольких неэквивалентных положений парамагнитных ионов в решетке и очень широких уровней обработка по формуле /12/ может быть вообще невозможной или даже неправильной.

Все сказанное о восприимчивости относится также к намагниченности и теплоемкости.

Термоэлектрическая сила в металлах с парамагнитными примесями, основным уровнем которых является синглет, имеет температурную аномалию такую же, как и в случае эффекта Кондо, хотя причина здесь совсем другая /19/.

Влияние магнитных примесей без локальных кристаллических уровней на понижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние описывается теорией Абрикосова и Горькова. При наличии кристаллических уровней с основным синглетным состоянием происходит не только уничтожение пар Купера, но и рождение их, что ведет к менее сильному понижению температуры сверхпроводящего перехода /20/. Это явление иллюстрируется рисунком 7.

Подробная информация о явлениях, связанных с существованием кристаллических уровней в металлических веществах, содержится в обзоре Фульде и Пешеля /21/.

Литература

1. K.C. Turberfield, L. Passell, R. Birgeneau, and E. Bucher. *J. Appl. Phys.*, 42, 1746 (1971).
2. A. Furrer, W. Buhner, H. Heer, W. Halg, and J. Beneš. V. IAEA Symposium on Neutron Inelastic Scattering. Grenoble 1972. In press.
3. K. Feldmann, K. Hennig, I. Natkanies, B.N. Savenko, and K. Tempelhoff. *phys.stat.sol (b)* 45, K.105 (1971).
K. Feldmann, K. Hennig, S. Matthies, and B.N. Savenko. V. IAEA Symposium on Neutron Inelastic Scattering, Grenoble 1972. In press.
4. G.H. Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley, N.Y. 1968, K.N.R. Taylor, *Advances in Physics* 20, 551 (1971).
5. M.M. Ellis and D.J. Newman. *J. Chem. Phys.*, 49, 4937 (1968).
6. H.P. Myers. *The Optical Properties of Noble Transition-Metal Alloys*. In press.
7. С.В. Вонсовский, *Магнетизм /Наука, Москва, 1971/*.
8. A.R. Mackintosh. *J. de Physique. Suppl.* 2-3, 32, C1-482 (1971).
9. B.R. Cooper. *General Electric Report* 70-C-351 (1970).
10. В. Лоу, *Парамагнитный резонанс в твердых телах /ИЛ, Москва 1962/*
11. R.J. Birgeneau, E. Bucher, and J. Als-Nielsen. V. IAEA Symposium on Neutron Inelastic Scattering, Grenoble 1972. In press.
12. G.T. Trammel. *Phys. Rev.*, 92, 1387 (1953).
13. M.T. Hutchings. *Solid State Phys.*, 16, 227 (1964).

14. A. Freeman and R.E. Watson. *Phys. Rev.*, 127, 2058 (1962).
15. K.R. Lea, M.J.M. Leask, and W.P. Wolf. *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1381 (1962).
16. M.M. Ellis and D.J. Newman. *J. Chem. Phys.*, 49, 4937 (1968).
17. M.T. Hutchings and D.K. Ray. *Proc. Phys. Soc. (London)* 81, 663 (1963).
18. K.H. Mader, E. Sedal, and W. Wallace. *J. Phys. Chem. Sol.*, 30, 1 (1969).
19. I. Peschel and P. Fulde. *Z. Physik* 238, 99 (1970).
20. J. Keller and P. Fulde. *J. Low Temp. Phys.*, 4, 289 (1971).
P. Fulde, L.L. Hirst, and A. Luther. *Z. Physik.*, 230, 155 (1970).
21. P. Fulde and I. Peschel. *Advances in Physics* (1972). *In press.*

Рукопись поступила в издательский отдел
22 сентября 1972 года.

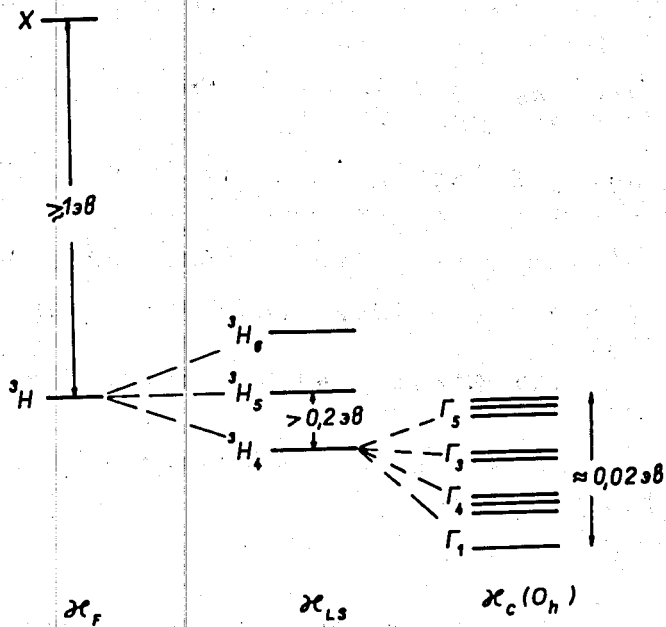


Рис. 1. Схема энергетических уровней иона Pr^{+++} , X - первый возбужденный мультиплетный уровень.

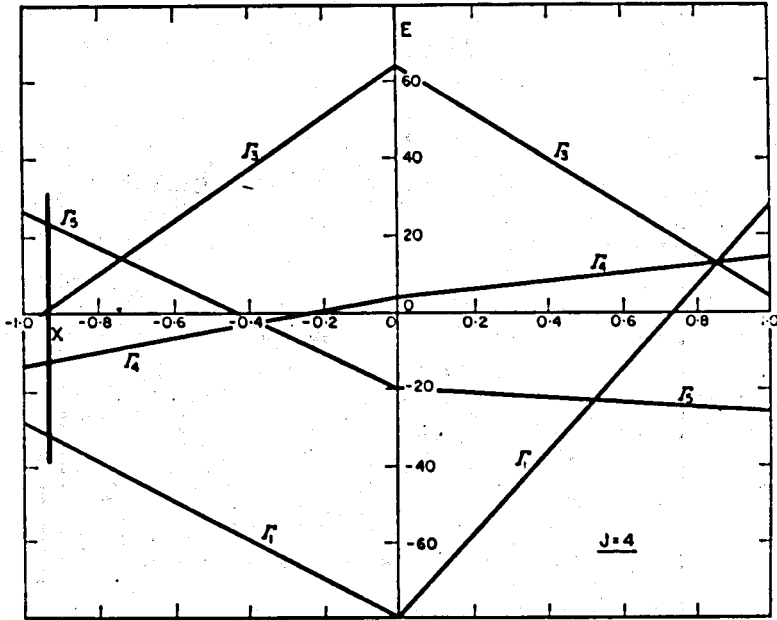


Рис. 2. Зависимость энергии кристаллических уровней в кубической симметрии от параметра X .

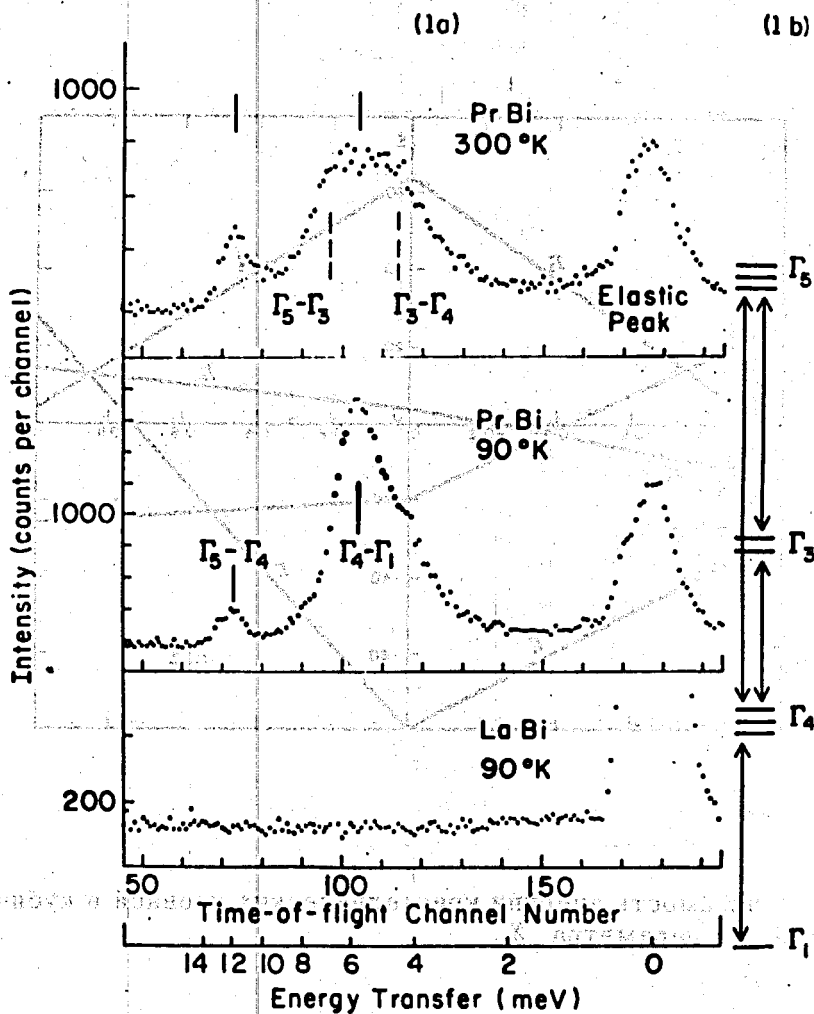
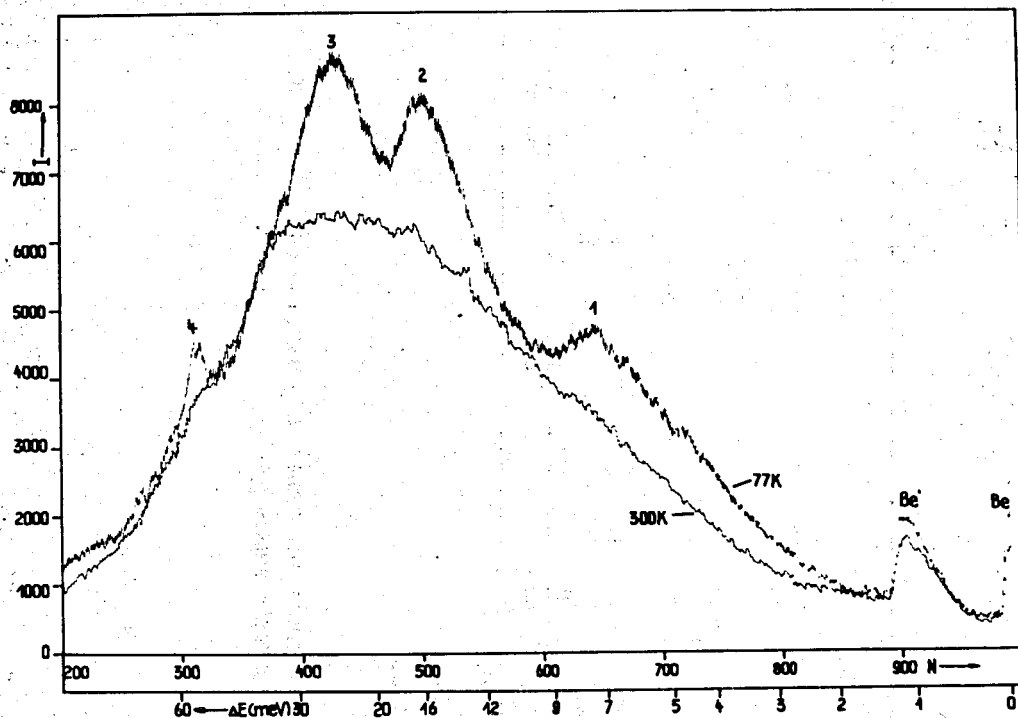
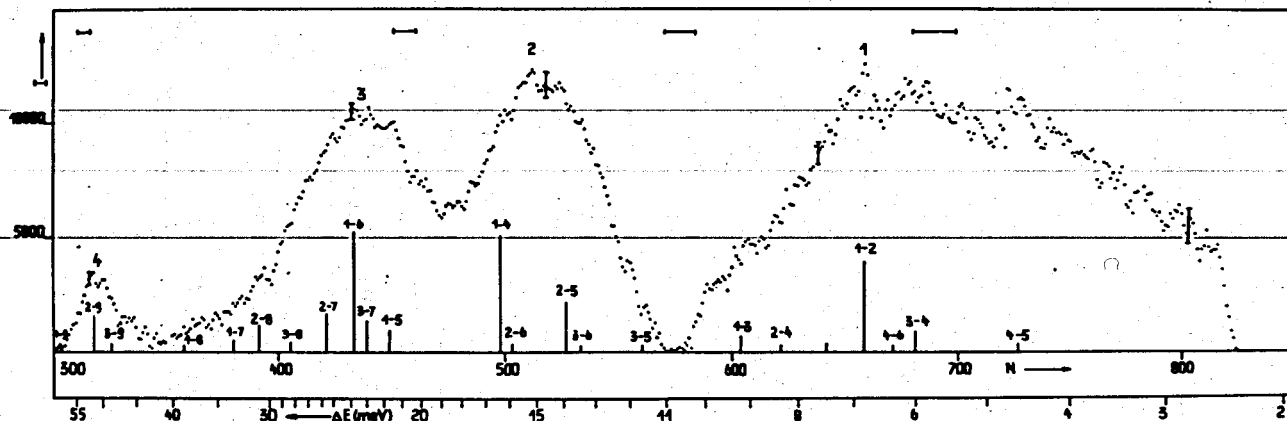


Рис. 3. Спектр неупруго рассеянных нейтронов на *Pr Bi* при 300 и 90 °K //1/. Указаны переходы между кристаллическими уровнями Γ_i .



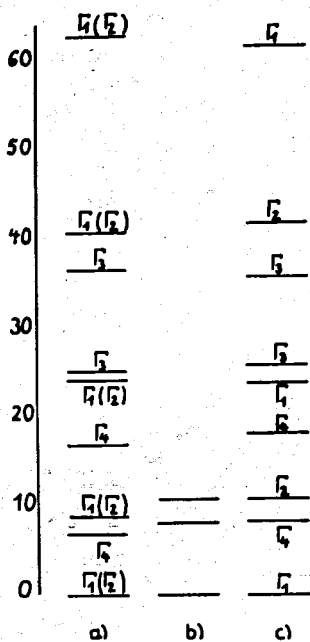
Spectrum of inelastic scattered neutrons on PrF_3 at 77 and 300K
 (I-intensity in counts/channel/50hours, N-channel number, ΔE -energy loss of neutrons)

Рис. 4. Спектр неупруго рассеянных нейтронов на PrF_3 при 300 и 77 ° К /3/ / N - номер канала, ΔE - потери энергии нейтронов/.



Spectrum of inelastically scattered neutrons on PrF_3 at 77K -
 paramagnetic component.
 (I - intensity, N - channel number, ΔE - energy loss of neutrons)

Рис. 5. Спектр неупруго рассеянных нейтронов на PrF_3 при 77 °К -
 парамагнитная составляющая [3].



Energy level scheme for a) Pr/LaF_3 (Wang, Stafsudd, Johnston)
 b) PrF_3 (Soyre, Freed) and c) our work

Рис. 6. Схема энергетических уровней для а/ Pr/LaF_3 , б/ PrF_3 из оптических измерений, в/ PrF_3 из рассеяния нейтронов /3/.

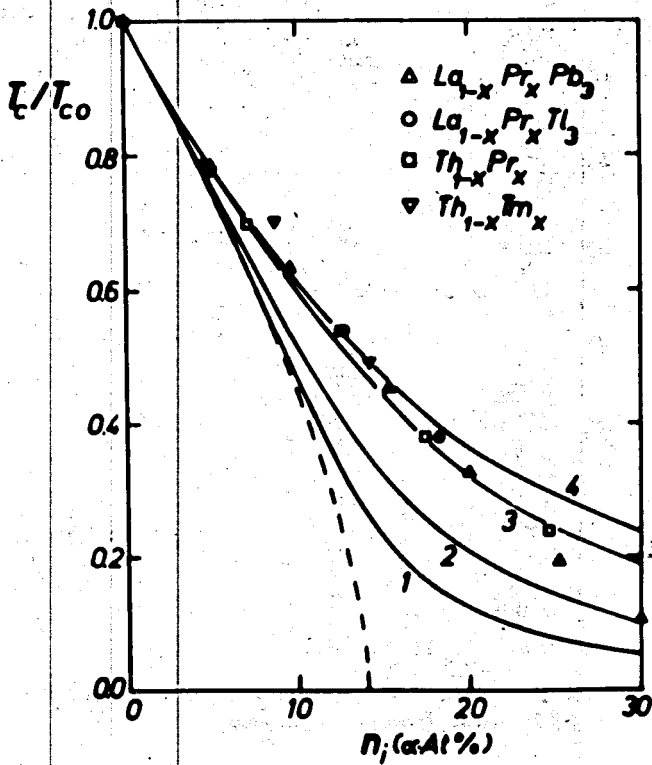


Рис. 7. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от концентрации парамагнитного иона /21/. Пунктирная линия - теория Абрикосова и Горькова. Сплошные линии - теория Фульде / 21/.

Таблица 1

Вещество	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Структура	гекс., г.ц.к.	гекс. (г.ц.к.)	гекс. (г.ц.к.)	ромб.	о.ц.к.
Электроны	I	2	3	4	4
Валентность	3	3	3	3	2
S	1/2	1	3/2	5/2	7/2
L	3	5	6	5	0
J	5/2	4	9/2	5/2	7/2
Основное состояние	$^2F_{5/2}$	3H_4	$^4I_{9/2}$	$^6H_{5/2}$	$^8S_{7/2}$
$\frac{g}{2}$	6/7	4/5	8/11	2/7	2
$\frac{g}{2} [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$	2,54	3,58	3,62	0,85	7,94
$(g-1)^2 J(J+1)$	0,18	0,80	1,84	4,46	15,75
T_c (K)	12,5		19,2; 7,5	106; 14	94,3

Таблица 2

Уровень	Собственные функции
$\sqrt{5}$	$0,9354/\pm 3 > - 0,3536/\mp 1 >$ $0,7071/2 > - 0,7071/-2 >$
$\sqrt{3}$	$0,5401/4 > - 0,6455/0 > + 0,5401/-4 >$ $0,7071/2 > + 0,7071/-2 >$
$\sqrt{4}$	$0,3536/\pm 3 > + 0,9354/\mp 1 >$ $0,7071/4 > + 0,0000/0 > - 0,7071/-4 >$
$\sqrt{1}$	$0,4564/4 > + 0,7638/0 > + 0,4564/-4 >$

Таблица 3

$$|\langle n | J_z | m \rangle|^2$$

	Γ_5	Γ_4	Γ_3	Γ_1
Γ_5	25,0	7,0	8,0	0,0
Γ_4		1,0	18,67	13,33
Γ_3			0,0	0,0
Γ_1				0,0

Таблица 4

Соединение	Постоянная решетки (Å)	$A_4 \langle r^4 \rangle$ (мэВ)	$A_6 \langle r^6 \rangle$ (мэВ)
Pr-Bi	6,461	$6,9 \pm 0,3$ (7,9)	$0,24 \pm 0,06$ (0,13)
Pr-Sb	6,376	$8,3 \pm 0,3$ (8,4)	$0,17 \pm 0,07$ (0,14)
Pr-As	6,030	$12,3 \pm 0,9$ (11,2)	$0,35 \pm 0,18$ (0,20)
Pr-P	5,905	$13,8 \pm 0,7$ (12,5)	$0,37 \pm 0,20$ (0,24)
Pr-Te	6,320	$9,4 \pm 2,0$ $-3,1$ (8,8)	$0,15 \pm 0,8$ $-0,13$ (0,15)
Pr-Se	5,942	$12,7 \pm 0,27$ $-0,58$ (12,0)	$0,42 \pm 0,13$ $-0,08$ (0,23)
Pr-S	5,735	$13,3 \pm 1,6$ $-3,2$ (14,2)	$0,79 \pm 0,47$ $-0,25$ (0,29)