

СОСТОЯНИЯ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Д.И.Хомский

С помощью вариационного метода рассмотрено влияние электрон-фононного взаимодействия на электронные фазовые переходы в редкоземельных соединениях. Показано, что учет поляронных эффектов сглаживает переход и приводит к стабилизации состояний с промежуточной валентностью.

Электронные фазовые переходы (ЭФП) с изменением валентности, вызванные переходом f -электронов в зону проводимости, наблюдались в ряде редкоземельных соединений (Ce , SmS , $TmSe$) [1]. При описании соответствующих явлений используются обычно две модели: модель электрон-электронного взаимодействия [2, 3] и модель, связывающая переход с взаимодействием электронов с решеткой [4, 5]. Оба подхода при рассмотрении в простейшем приближении самосогласованного поля (ПСП) приводят обычно к переходам первого рода между состояниями с целой валентностью. Размытие переходов и появление состояний с дробным числом f -электронов на центр n (так называемые состояния с промежуточной валентностью) возникает при этом либо за счет гибридизации f - и s -электронов [6, 7]¹⁾, либо вследствие достаточно большой ширины s -зоны.

¹⁾ Для простоты мы говорим о s -зоне, хотя реально зона проводимости имеет скорее d -характер.

В работе [8] было показано, что в модели электрон-электронного взаимодействия при выходе за рамки ПСП возможно появление состояний с промежуточной валентностью за счет локальных (экситонных) корреляций. Ниже мы покажем, что, аналогичным образом, учет локальных (поляронных) эффектов в электрон-фононном взаимодействии также приводит к стабилизации состояний с промежуточной валентностью при ЭФП.

Поляронные эффекты для отдельной примеси были исследованы в работе [9], где рассматривался только случай предельной локализации (деформация решетки мгновенно следует за электронным состоянием центра, то есть принимает два значения, соответствующие $n = 0$ или 1), а также в работе [10], где рассмотрен и другой предельный случай, когда за счет быстрых f - s -переходов, вызванных гибридизацией, деформацией оказывается соответствующей среднему числу f -электронов, как и в ПСП. Мы построим общую схему, дающую интерпретацию между этими крайними случаями, и рассмотрим зависимость соответствующего режима от положения f -уровня и числа f -электронов, а также проследим обратное влияние этих эффектов на ход ЭФП.

Рассмотрение проведем на простейшей модели, где s -зона аппроксимируется узким s -уровнем [2], а фононы и электрон-фононное взаимодействие считаются локальными¹⁾. Гамильтониан модели имеет вид

$$H = \sum_i \{ \epsilon a_i^+ a_i + E_0 f_i^+ f_i + V(a_i^+ f_i + \text{э.д.}) + \omega b_i^+ b_i - g f_i^+ f_i (b_i^+ + b_i) \}. \quad (1)$$

Здесь a^+ , f^+ , b^+ — операторы рождения s - и f -электронов и фононов, соответственно; последний член описывает деформацию решетки (изменение радиуса иона) в зависимости от числа f -электронов на центре.

Используем вариационный метод и будем искать волновую функцию на центре в виде

$$|\psi_i\rangle = u_i a_i^+ |0\rangle + v_i f_i^+ |0\rangle + |\beta_a\rangle + |\beta_f\rangle, \quad u_i^2 + v_i^2 = 1. \quad (2)$$

Здесь $|\beta\rangle$ — когерентное состояние фононов с собственным значением β , удовлетворяющее условиям

$$b|\beta\rangle = \beta|\beta\rangle, \quad \langle\langle \beta|\beta'\rangle\rangle = \exp\left\{-\frac{|\beta|^2}{2} - \frac{|\beta'|^2}{2} + \beta^* \beta'\right\}. \quad (3)$$

Смысл волновой функции (2) заключается в том, что разным электронным состояниям центра соответствуют разные деформации решетки; реакция решетки, однако, не мгновенна и не успевает полностью следовать за быстрыми f - s -переходами, вызванными гибридизацией, поэтому величины β_a , β_f и n должны определяться самосогласованно.

¹⁾Помимо модельного характера, есть и ряд экспериментальных указаний [11, 12], что s - d -состояния в редкоземельных соединениях являются в значительной мере локальными.

Среднее значение энергии (1) по волновым функциям (2) является функционалом от трех вариационных параметров: β_a , β_f и $v^2 = n_f \equiv n$ ($u^2 = 1 - n = n_s$) (мы считаем в дальнейшем все центры эквивалентными и опускаем индекс узла i). С учетом (3) этот функционал принимает вид

$$F = (1 - n)(\epsilon + \omega \beta_a^2) + n(E_0 + \omega \beta_f^2 - 2g\beta_f) - 2V e^{-\frac{(\beta_a - \beta_f)^2}{2}} \sqrt{n(1 - n)} \quad (4)$$

ПСП соответствует выбору $\beta_a = \beta_f = \beta$; легко проверить, что минимизация (4) по β дает при этом $\beta_{\text{ПСП}} = gn/\omega$, и энергия $F(n)$ принимает вид

$$F_{\text{ПСП}} = \epsilon + n(E_0 - \epsilon) - \frac{g^2}{\omega} n^2 - 2V \sqrt{n(1 - n)}, \quad (5)$$

откуда следует переход первого рода с ростом E_0 при достаточно слабой гибридизации ($2V < g^2/\omega$).

Минимизация полного выражения (4) дает три уравнения на величины β_a , β_f и n . Аналитическое и численное исследование этих уравнений, детали которого мы опускаем, приводит к следующим выводам:

1. При f -уровне, далеко отстоящем от уровня Ферми (в данной модели от ϵ) $\beta_a \approx \beta_f$ (при $E_0 \ll \epsilon$ $n \approx 1$ и $\beta_a \approx \beta_f \approx g/\omega$; при $E_0 \gg \epsilon$ $n \approx 0$ и $\beta_a \approx \beta_f \rightarrow 0$). Однако строго режим ПСП ($\beta_a = \beta_f$) не достигается даже при больших V .

2. По мере приближения E_0 к ϵ разница $\beta_f - \beta_a$ растет, и соответственно наступает прогрессирующее уменьшение эффективной гибридизации $\tilde{V} = V \exp\left\{-\frac{(\beta_a - \beta_f)^2}{2}\right\}$ (соответствующее поляронному сужению виртуального f -уровня в более реалистических моделях). Оно максимально при $E_0 = \epsilon$.

3. Несмотря на подавление гибридизации, что, казалось бы, увеличивает тенденцию к скачкообразному переходу (ср. (5)), ЭФП становится более плавным сравнительно с предсказаниями ПСП. Так, при $g < 2\omega$ переход оказывается плавным при любых, вплоть до самых малых, значениях V .

4. В общем случае возможно появление неоднозначных решений довольно сложного вида, из которых, однако, обычно реализуются состояния с максимальными и минимальными значениями n , между которыми происходят переходы первого рода.

5. При учете конечной ширины s -зоны возможна стабилизация состояний с $E_0 \approx \epsilon_F$ и с промежуточными значениями n ($\approx 1/2$). Переходы в это состояние могут быть скачкообразными.

Поясним качественно, почему учет локальных эффектов в электрон-фононном взаимодействии размывает переход и стабилизирует состояния с промежуточной валентностью. В отсутствие взаимодействия и гибридизации ЭФП при движении f -уровня оказывается плавным: $n = 1$ при $E_0 < \epsilon_F$, затем E_0 совпадает с ϵ_F , пока все f -электроны не перейдут в зону проводимости, после чего $n = 0$ (гибридизация только еще более размывает этот переход). В ПСП при достаточно сильном взаимодействии этот процесс становится скачкообразным: чем больше электронов пе-

рейдет в s -Зону, тем соответственно меньше средний параметр решетки ($\text{меньше } \langle b \rangle = \beta_{\text{псп}} = \frac{g}{\omega} n$), в результате чего эффективная энергия f -уровня дополнительно возрастает и дальнейшее возбуждение f -электронов в зону проводимости облегчается. При учете же поляронных эффектов в крайней ситуации мгновенной подстройки решетки ($\beta_f = g/\omega$, $\beta_a = 0$) энергетические уровни центров с $n = 1$ и $n = 0$, хотя и сдвинуты, но фиксированы и не зависят от состояния соседних центров; тем самым ситуация становится аналогичной случаю невзаимодействующих электронов, дающему плавный переход. В общем случае, поскольку реализуется некая промежуточная ситуация ($\beta_a \neq 0$, но $\beta_a \neq \beta_f$), причем вдобавок сами значения β_a и β_f зависят от n , возможны разные режимы, однако тенденция к стабилизации состояний с промежуточной валентностью за счет локальных эффектов сохраняется.

Отметим в заключение, что поляронное подавление f - s -переходов и стабилизация локальных состояний с разными ионными радиусами может в принципе привести к выгодности их пространственного упорядочения в веществах с промежуточной валентностью (аналогичная кристаллизация f -электронов за счет дальнедействующего кулоновского взаимодействия в этих системах была предложена Л.В.Келдышем). Соответствующие пространственные корреляции было бы весьма интересно попытаться обнаружить экспериментально, например, с помощью рассеяния нейтронов.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
10 февраля 1978 г.

Литература

- [1] С.М.Варма. *Rev.-Mod. Phys.* **48**, 219, 1976.
- [2] L.M.Falicov, J.C.Kimball. *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 997, 1969.
- [3] R.L.Ramirez, L.M.Falicov. *Phys. Rev.*, **B3**, 2425, 1971.
- [4] L.L.Hirst. *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 1285, 1974.
- [5] С.М.Варма, V.Heine. *Phys. Rev.*, **11**, 4763, 1975.
- [6] А.Н.Кочарян, Д.И.Хомский. Краткие сообщения по физике ИФ АН СССР, №8, 1974, стр. 3.
- [7] B.Alascio, A.Lopez, C.F.E.Olmedo. *J. Phys. F. Metal Phys*, **3**, 1324, 1973.
- [8] D.I.Khomskii, A.N.Kocharjan. *Sol. State Comm.*, **18**, 985, 1976; *ЖЭТФ*, **71**, 767, 1976.
- [9] D.Sherrington, S.von Molnar, *Solid State Comm.*, **16**, 1347, 1975.
- [10] D.Sherrington, P.Riseborough. *J. de Phys.*, **37**, Suppl. №1, C4-255, 1976.
- [11] J.M.D.Coe, O.Massenet. *Theses of International Conference on Valence Instabilities*, Rochester, 1976.
- [12] J.M.Lowrence, R.D.Parks. *Phys. Rev.* **B16**, 2225, 1977.