

ЭЛЕКТРОН-ПОЛЯРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СОЕДИНЕНИЯХ С НЕСТАБИЛЬНОЙ f -ОБОЛОЧКОЙ

К.А.Кикоин, Д.И.Хомский

Развиты представления, связывающие возникновение промежуточной валентности и тяжелых фермионов с особенностями внутриатомной структуры элементов с нестабильной f -оболочкой. Показано, что возникающий при этом двойной электрон-поляронный эффект в зоне проводимости и в остовах f -электронов может привести к аномальному возрастанию плотности состояний на уровне Ферми.

1. Известно, что состояние промежуточной валентности (СПВ) в интерметаллических соединениях на основе лантанидов реализуется лишь в системах, содержащих ионы Ce (ближайшее целочисленное состояние f -оболочки $f_{5/2}^1$), Sm ($f_{5/2}^5$), Eu ($f_{5/2}^6 f_{7/2}^1$) и Yb ($f_{5/2}^6 f_{7/2}^7$), а в актинидных интерметаллидах нестабильной валентностью обладают соединения U и Np. Родственное СПВ состояние с тяжелыми фермионами (СТФ) также наблюдается в интерметаллидах на основе Ce и U. В $4f$ - и $5f$ -рядах указанные элементы выделены тем, что имеют низколежащие возбужденные состояния той же симметрии, в которых f -электрон выходит из состояния "орбитального коллапса", где он локализован в очень узкой потенциальной яме на орбите радиуса $\sim 1 a_B$, в "раздутое" состояние радиусом $3 - 10 a_B$ в центробеж-

ной яме, причем в некоторых случаях в свободных атомах и ионах реализуются состояния, распределенные между двумя ямами эффективного потенциала $V_{eff}(r)$ ^{1, 2}. При этом в $4f$ -ряду лабильными относительно деколлапсирования оказываются конфигурации с одним электроном сверх заполненной оболочки или подоболочки или с одной дыркой в них, т. е. как раз перечисленные выше элементы. В $5f$ -ряду процесс перехода к устойчиво коллапсировавшим состояниям носит более размытый характер и захватывает первую половину ряда. Замеченное обстоятельство позволяет попытаться связать само явление ПВ, а также аномально большое возрастание плотности состояний на поверхности Ферми ρ_f в СПВ и СТФ именно с лабильностью f -оболочки в тех случаях, когда f -электрон находится "на мелком уровне в глубокой яме" ³.

2. Считается, что в интерметаллидах с ПВ и ТФ f -оболочки редкоземельных ионов не перекрываются, а доминирующий вклад в ρ_f дает fd -гибридизация. Известно ⁴⁻⁶, что многоэлектронные процессы перестройки континуума, сопровождающие $f-d$ -переходы, при определенных условиях приводят к заметному сужению f -резонанса. Мы полагаем (см. также ⁷), что наряду с этим электрон-поляронным эффектом, общим для всех систем, в которых узкие зоны гибридизуются с широкими, в СПВ и СТФ имеют место и электрон-поляронные эффекты в самих нестабильных f -оболочках, ответственные за явление ПВ и дающие дополнительный вклад в эффективную массу носителей.

В обычных подходах СПВ связывают с переходом электрона из f -состояния с "жесткой" волновой функцией $|f\rangle, f^p \rightarrow f^{p-1} + d$. Однако в пограничной ситуации электронного коллапса возможно изменение самих f -электронных волновых функций, $|f\rangle \rightarrow |\tilde{f}\rangle$, при изменении электронной конфигурации. При этом возможным становится и альтернативный процесс (см. также ⁸) — захват атомом лишнего электрона:

$$f^p + d \rightarrow \tilde{f}^{p+1}, \quad (1)$$

где $p = 1, 3$ для Се и У, соответственно. Неустойчивость f -оболочки проявляется при этом, в сильной ее релаксации при захвате (1) электрона из континуума. В свободном атоме У, где d — состояния $6d$ -оболочки, такая релаксация хорошо известна ⁹. В результате в конечном состоянии реакции (1) f -электронная волновая функция может либо сильно "раздуться" (рис. 1, а), либо вовсе выйти из состояния коллапса во внешнюю кулоновскую яму (рис. 1, б), если радиус ячейки Вигнера — Зейтца достаточно велик. В последнем случае мы имеем в кристалле два типа f -состояний (f, \tilde{f}), существование которых в атоме отмечалось в ⁹.

Двухямная структура потенциала $V_f(r)$ (рис. 1, б) обеспечивает свойства ПВ уже на уровне свободного атома (иона), что можно показать в рамках простейшей модели с гамилтонианом

$$H = \sum_{\mu} (\epsilon_f f_{\mu}^+ f_{\mu} + \epsilon_{\tilde{f}} \tilde{f}_{\mu}^+ \tilde{f}_{\mu}) + \sum_{\mu\mu'} (U_{ff} n_{f\mu} n_{f\mu'} + U_{\tilde{f}\tilde{f}} n_{\tilde{f}\mu} n_{\tilde{f}\mu'}) \quad (2)$$

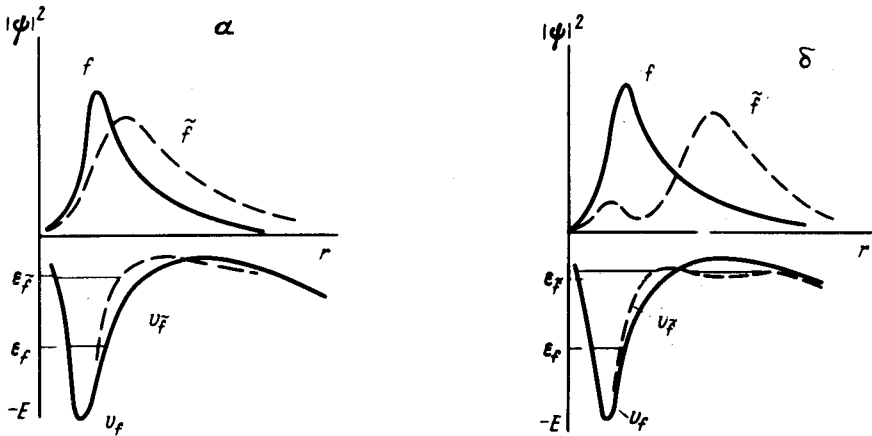
(μ — внутренние атомные числа f -электронов). В общем случае волновая функция f -электрона имеет вид (ср. ^{3, 10})

$$|\varphi_{\mu}\rangle = \alpha_{\mu}(n_f) |f_{\mu}\rangle + [1 - \alpha_{\mu}^2(n_f)]^{1/2} |\tilde{f}_{\mu}\rangle, \quad (3)$$

где n_f — полное число f -электронов, а $\nu_f = |\alpha|^2 n_f$ — число электронов, локализованных во внутренней яме. Если при $n_f = p$ f -электроны находятся в состоянии коллапса, а $\epsilon_{\tilde{f}}$ для них — возбужденное состояние, то при добавлении лишнего f -электрона волновая функция частично "выдавливается" во внешнюю яму, понижая таким образом полную энергию атома. Это приводит к эффективному уменьшению ν_f , т. е. число локализованных электронов при процессе (1) может не вырасти, а уменьшиться. Минимизируя полную энергию с пробной функцией (5) по ν_f , получаем ограничения на значение этого параметра:

$$p - 1/p < \nu_f < p + 1, \quad (4)$$

что дает для Се $0 < \nu_f < 2$, а для U $2,66 < \nu_f < 4$. Дробная величина ν_f и отвечает состоянию ПВ.



В свободном атоме, согласно ¹, состояние ПВ возникает как "переходное" в узком интервале ΔZ между двумя целочисленными значениями атомного номера Z , отвечающими смене типа f -состояния от раздутого (кулоновского) к коллапсированному. В кристалле ПВ может реализоваться благодаря изменению условий на границе сферы Вигнера – Зейтца для f -иона и металлическому экранированию. В данной картине можно довольно естественно объяснить как статические (например, параметр решетки), так и динамические (фотоэмиссия и т. д.) свойства этих систем. В частности, полное число электронов с f -симметрией, скажем, при переходе типа $\gamma - \alpha$ -перехода в Се, может измениться незначительно, в то время как доля локализованных в остовах электронов ν_f упадет.

3. Поляризация остова может дать существенный вклад в сужение резонанса $\Gamma_f - \Gamma_f^*$ наряду с традиционным "томоногным" сужением ⁴⁻⁶. В перестройке состояний континуума, сопровождающей движение медленной частицы по кристаллу, участвуют только электрон-дырочные пары с характерными временами $\tau < \tau_0$, где τ_0 – время подбарьерного движения электрона при fd -туннелировании ^{6, 11}, причем самые низкоэнергетические процессы обрезаются в силу конечности времени жизни f -электрона на узле $\tau_f \sim \hbar(\Gamma_f^*)^{-1} \gg \tau_0$. Аналогичным образом делятся на быстрые и медленные процессы релаксации остова при реакции (1). Быстрые по сравнению с τ_0 процессы поляризации внутренних оболочек почти адиабатически сопровождают туннелирование, мало влияя на его амплитуду, а перестройка f -оболочки (процессы $f - \tilde{f}$) происходит путем возбуждения низколежащих d -состояний с энергиями $\lesssim 1$ эВ ¹⁰ и кулоновских nf -уровней во "внешней" яме, с энергиями $\sim R_y/n^2$, $n \gtrsim 5$ ¹, так что процессы релаксации f -оболочки при туннелировании можно рассматривать в антиадиабатическом приближении, как и процессы перестройки континуума. Тогда многоэлектронный туннельный интеграл имеет вид

$$V_\mu^*(k) = \langle \psi_{band} | \tilde{\psi}_{band} \rangle \langle \psi_f | \tilde{\psi}_f \rangle^p \langle \psi_k | V | \psi_\mu^* \rangle \equiv R_{band} (V^*) R_f^p V, \quad (5)$$

где тильда по-прежнему символизирует перестройку в конечном состоянии реакции (1). Фактор неортогональности состояний континуума зависит от V^* в силу вышеупомянутого обрезания на низкоэнергетическом пределе энергией $\sim \Gamma_f^* = \pi \rho_0 (V^*)^2$. Из (5) находим

$$V^* = R_f^p V^{(1-b)} (V/D)^{b/(1-b)} V, \quad b = \sum_l (2l+1) (\delta_l/\pi)^2 - (2\delta_3/\pi), \quad (6)$$

где δ_l – фазы рассеяния электронов проводимости на потенциале f -электронов, $D \sim \rho_0^{-1}$ – ширина d -зоны.

В атомном электрон-поляронном эффекте, так же как и в зонном, имеется две тенденции: с одной стороны наличие внешней ямы в $V_f(r)$ приводит к уменьшению эффективного потенциального барьера, поскольку электрон туннелирует из состояния $|\varphi\rangle$ (3), а не из $|f\rangle$ (эффект, аналогичный линейному по δ_3 вкладу в (6)); с другой стороны, встряхивание остальных f -электронов дает сужение резонанса тем большее, чем больше доля f -состояний в функции φ и чем больше число f -электронов p (в 1 для интегралов неортогональности в f -атомах даются значения $R_f \sim 0,1$). Конкуренция этих двух факторов может давать большое разнообразие значений $\Gamma_f^* \sim \rho_0(V^*)^2$, наблюдаемых в соединениях с ПВ и, возможно, в СТФ на основе урана (к СТФ на основе церия, где валентность f -ионов практически целочисленна, данная модель непосредственно не применима).

В целом предложенная концепция, связывающая возникновение и особенности состояний с ПВ и, возможно, ТФ, с лабильностью и неадиабатичностью атомных оболочек, по-видимому, может естественно объяснить многие особенности поведения этих систем.

Авторы благодарны Ю.М.Кагану и Н.В.Прокофьеву за полезное обсуждение.

Литература

1. Band I.M., Fomichev V.I., Trzhaskovskaya M.B. J. Phys. 1981, B14, 1103.
2. Connerade J.P., Mansfield M.W.D. Phys. Rev. Lett., 1982, 48, 131.
3. Schlüter M., Varma C.M. Helv. Phys. Acta, 1983, 56, 147.
4. Haldane F.D.M. Ph. D.Thesis. Cambridge 1978.
5. Hewson A.C., News D.M. J.Phys. C13, 4477, 1980.
6. Каган Ю.М., Прокофьев Н.В. Тезисы XIV Всесоюзного совещания по физике низких температур. Тбилиси, 1986, т. 2, с. 11.
7. Кикоин К.А., Хомский Д.И. Тезисы Всесоюзного совещания по физике низких температур. Тбилиси, 1986, 2, 5.
8. Финкельштейн Л.Д. ФММ, 1984, 57, 401.
9. Freeman A.J. Physica, 1980, B102, 3.
10. Keller J., Teresa C., Schoenes J. Solid State Comm., 1985, 56, 871.
11. Каган Ю., Прокофьев Н.В. ЖЭТФ, 1986, 90, 2176.