

индекс 3624

Препринт ЕФИ-1059(22)-88

ԵՐԵՎԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԶԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ
ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
YEREVAN PHYSICS INSTITUTE

А.Н.КОЧАРЯН, П.С.ОВНЯНЯН

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ С
ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ В МОДЕЛИ
АНДЕРСОНА



ЦНИИАтоминформ
ЕРЕВАН—1988

Ա.Ն.ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Պ.Ս.ՀՈՎՆԱՆՅԱՆ

ԱՆԳԵՐՍՈՆԻ ՄՈԴԵԼՈՄ ՄԻՋԱԿԱ ՎԱԼԵՆՏԱԿԱՆՈՒԹՅԱՄԲ
ՎԻՃԱԿԻ ՓՈԽԼԱՅԻՆ ԴԻԱԳՐԱՄ

Անդերսոնյան ցանցի մոդելում դիտված են վալենտականության փոփոխությամբ էլեկտրոնային փուլային անցումները հազվագյուտ տարրերի միացություններում: Հստակ է առնված ազատ f -- էլեկտրոնների կուլոնյան փոխազդեցությունը, ինչպես նաև նրանց փոխազդեցությունը ցանցի համասեռ դեֆորմացիայի հետ:

Կապի հաստատունի, f -մակարդակի դիրքի, և ջերմաստիճանի կախյալ արժեքների դեպքում ուսումնասիրված են $\rho, T / \rho$ դիագրամները և գտնված են առաջին կարգի անցումների զոյություն պայմանները: Յուրյց է տրված, որ էկսիտոնային երևույթների աճը ջերմության նըվազման դեպքում հանգեցնում է երկու կրիտիկական ստորին կետերի զոյացմանը:

Երևանի ֆիզիկայի ինստիտուտ
Երևան 1988

УДК 539.2:001.1:546.65

А.Н.КОЧАРЯН, П.С.ОВНЯНЯН

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ
ВАЛЕНТНОСТЬЮ В МОДЕЛИ АНДЕРСОНА

Электронные фазовые переходы с изменением валентности в редкоземельных соединениях рассмотрены в модели андерсоновской решетки. Учтено кулоновское взаимодействие f - электронов с электронами проводимости, а также взаимодействие с однородной деформацией решетки. При произвольных значениях констант связи положения f уровня и температуры исследованы фазовые (ρ , диаграммы и найдены условия существования переходов I рода. Показано, что рост экситонных эффектов при понижении температур приводит к возникновению двух нижних критических точек.

Ереванский физический институт
Ереван 1988

Ա.Ն.ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Պ.Ս.ՀՈՎՆԱՆՅԱՆ

ԱՆԴԵՐՍՈՆԻ ՄՈԴԵԼՈՒՄ ՄԻՋԱՎԱ ՎԱԼԵՆՏԱԿԱՆՈՒԹՅԱՄԲ
ՎԻՃԱԿԻ ՓՈԽԼԱՅԻՆ ԴԻՍԳՐԱՄ

Անդերսոնյան ցանցի մոդելում դիտված են վալենտականության փոփոխությամբ էլեկտրոնային փուլային անցումները հազվագյուտ տարրերի միացություններում: Հստակ է առնված ազատ k և f -- էլեկտրոնների կուլոնյան փոխազդեցությունը, ինչպես նաև նրանց փոխազդեցությունը ցանցի համասեռ դեֆորմացիայի հետ:

Կապի հաստատունի, f -մակարդակի դիրքի, և ջերմաստիճանի կամայական արժեքների դեպքում ուսումնասիրված են $\rho, T / \rho$ /դիագրամները և գտնված են առաջին կարգի անցումների զոյություն պայմանները: Յուրյ է տրված, որ էկսիտոնային երևույթների աճը ջերմության նըվազման դեպքում հանգեցնում է երկու կրիտիկական ստորին կետերի զոյացմանը:

Երևանի Ֆիզիկայի ինստիտուտ
Երևան 1988

Плавные и скачкообразные электронные фазовые переходы (ЭФП, в состоянии с промежуточной валентностью (СПВ) наблюдаются в целом ряде соединений редких земель (РЗ). Экспериментально наблюдаемые особенности в поведении теплоемкости, снимаемости, намагниченности и т.д. при изменении внешних условий (температуры, давления, состава соединения) указывают на характер этих переходов. Фазовые диаграммы некоторых РЗ соединений содержат две критические точки по температуре, выше которых фазовый переход оказывается плавным (П рода) [1].

В работе [2] удалось объяснить наличие критической точки и наклон линии фазового равновесия γ - α перехода в Се. В дальнейшем эта модель была развита в работе [3], где дополнительно учитывалось взаимодействие электронов с однородной деформацией решетки. Однако при таком рассмотрении невозможно было описать СПВ при низких температурах, а также аномально большую теплоемкость и коэффициент температурного расширения в α - фазе Се. Кроме того, кажется сомнительным предположение авторов [3] об изменении знака эффективной константы взаимодействия $g(\psi) + \rho^{-1}$. Наиболее вероятным фактором, при-

водящим к стабилизации СПВ, является гибридизация и кулонов -
ское взаимодействие локализованных f - электронов с электро-
нами проводимости [4 - 6] .

Здесь мы покажем, что при конечных температурах учет гибри-
дизации и экситонных эффектов в s - f взаимодействии, а также
изменению удельного объема при фазовом переходе в модели ан -
дерсоновской решетки позволяет правильно отразить температур-
ное поведение ряда физических величин при фазовых переходах.
В примесной модели для функционала свободной энергии получаем
выражение (см. приложение)

$$\Omega = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{arctg} \frac{E - E_0(\psi) - gn_s}{\Gamma} \cdot f(E - \mu) dE + \quad (I)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(E - \mu) f(E - \mu) dE + \int_{-\infty}^{\infty} f(E - \mu) dE \int_0^{gn_f} \rho(E - x) dx + g\Delta^2 + \frac{B\psi^2}{2},$$

где $\Gamma = \pi \rho(V(\psi) + g\Delta)^2$ - эффективная ширина f - уровня. Пос-
леднее слагаемое в (I) - энергия деформации решетки.

В простейшем приближении пренебрежем экситонными средними
 Δ (что соответствует обычному приближению Хартри-Фока), а
также зависимостью от объема величины $V(\psi)$, которая учтена
в работе [6] .

При исследовании фазовых диаграмм необходимо также учесть
то обстоятельство, что при ЭФП меняется мультиплетность ионов
(как, например, в Се $J = 5/2$ в γ - фазе и $J' = 0$ в α -фа-
зе) и в гамильтониане появляется член энтропийного характера:

$n_f \Gamma \ln \frac{2J+1}{2J'+1}$. Это приводит к перенормировке в конечных ре-
зультатах энергии связи f - уровня

$$E_0 \implies \tilde{E}_0 - \gamma\psi - T \ln \frac{2J+1}{2J'+1}, \quad (2)$$

Уравнение состояния системы, получаемое из условия
 $\rho = -\partial\Omega/\partial\psi$, имеет вид:

$$\rho = -B\psi + \gamma n_f, \quad (3)$$

где n_f находится из минимизации (I) при заданном пол-
ном числе электронов на атом $n_0 = n_f + n_s$ и постоянной плот-
ности состояний ρ для бесконечной зоны:

$$n_f = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + x^2} \frac{dx}{e^{\frac{x+x_0}{T}} + 1}. \quad (4)$$

Здесь введены обозначения:

$$x_0 = E_0 + n_s \left(g - \frac{1}{\rho} \right) - 2\tilde{g}n_f + \frac{\gamma\rho}{B} \quad T \ln \frac{2J+1}{2J'+1}, \quad (5)$$

где $\tilde{g} = g + \gamma^2/2B - 1/2\rho$

Интеграл (4) легко берется

$$n_f = \frac{1}{2} - \frac{1}{2\pi} \operatorname{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma - ix_0}{2\pi Tg} \right) + \frac{1}{2\pi} \operatorname{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma + ix_0}{2\pi Tg} \right), \quad (6)$$

где $\Psi(x) = d \ln \Gamma(x) / dx$ - дигамма-функция.

В некоторой области значений P функция (6) является трехзначной. Из равенства гиббсовских энергий $G = F + pV$ для двух фаз получаем уравнение линии фазового равновесия:

$$P_k = \frac{B}{\gamma} \left(-E_0 - n_0 \left(q - \frac{1}{p} \right) - \tilde{g} + T \ln \frac{2J+1}{2J'+1} \right). \quad (7)$$

Например, для металла Се ее наклон на фазовой p, T диаграмме оказывается положительным.

Область метастабильности на той же диаграмме, ограниченная спинодами, определяется из условия $d\sigma/dp = \infty$, которое сводится к выражению:

$$2\pi T = \tilde{g} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + x^2} \frac{dx}{ch^2 \frac{x+x_0}{2T}}. \quad (8)$$

Совместное решение (7) и (8) дает значение критической температуры перехода T_g :

$$\frac{\pi}{2\tilde{g}} = -\frac{1}{2} \int_m \Psi'_{x_0} \left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma - Lx_0}{2\pi T_g} \right) \Big|_{x_0=0} + \frac{1}{2} \int_m \Psi'_{x_0} \left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma + ix_0}{2\pi T_g} \right) \Big|_{x_0=0}. \quad (9)$$

При $T_g \gg \Gamma$ из (9) находим

$$T_g = \frac{\tilde{g}}{2} - 0,8\Gamma. \quad (10)$$

Из (10) видно, что наличие гибридизации приводит к понижению критической температуры, не изменяя наклона линии равновесия. С ростом гибридизации T_g уменьшается, и когда выполняется условие $T_g \ll \Gamma$ из разложения (9), получаем

$$T_g = \sqrt{\left(\frac{2\tilde{g}}{\pi\Gamma} - 1 \right) \frac{3\Gamma^3}{2\pi\tilde{g}}}. \quad (11)$$

Отсюда легко заключить, что при $2\tilde{g} < \pi\Gamma$ линия фазового равновесия исчезает и поведение n и V от p оказывается всюду плавным.

Из анализа (3) и (6) можно получить зависимость $n_f = n(T)$ при заданном значении давления, которая схематически представлена на рис. I.

Состояния с $n_f < \frac{1}{2}$ соответствуют α -фазе Се, а состояния $n_f > \frac{1}{2}$ - γ -фазе. Из рис. I видно, что даже при $T=0$ $n_f \neq 0$ в α -фазе. Вследствие того, что в α -фазе $dn/dT > 0$

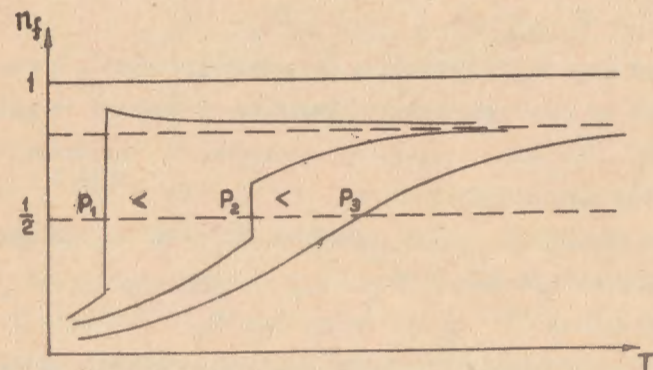


Рис. I Зависимость n_f от температуры

коэффициент теплового расширения $\kappa = v^{-1} dv/dT = v^{-1} (\partial v/\partial T + \chi v^{-1} \partial n/\partial T)$ возрастает. Этот эффект физически понятен, так как температурные возбуждения, например, в α -фазе Се приводят к увеличению радиуса ионов из-за заполнения f -оболочки. Выражения (6), (8), (9) сильно упрощаются при $V = 0$ и $J = 0$. Так, уравнение спинодали теперь принимает вид:

$$T = 2\tilde{g}n_f(1-n_f) \quad (12)$$

или

$$E_0 = \pm T \ln \left[\frac{T_g}{T} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{T}{T_g}} \right)^2 \right] - \frac{\tilde{g}}{2} \sqrt{1 - \frac{T}{T_g}}. \quad (13)$$

Линия фазового равновесия теперь вертикальна и оканчивается в критической точке $T_g = \tilde{g}/2$.

Выражение для теплоемкости имеет вид:

$$C = \frac{\pi^2}{3} \rho T + \frac{n_f(1-n_f)x_0^2}{(T - n_f(1-n_f)2\tilde{g})T}, \quad (14)$$

$$T = -2\tilde{g} \left(n_f - \frac{1}{2} \right) / \ln \left(\frac{1-n_f}{n_f} \right).$$

Второй член в (14) является разрывной функцией в точке $T = T_g$ (в той же точке достигается максимум) и отлична от нуля при $T < T_g$. На рис.2 приведена зависимость C от температуры. Пунктир соответствует случаю $V \neq 0$. При $V \neq 0$ и

$E_{ор} \gg \Gamma = \pi \rho V^2$ для добавки к теплоемкости при малых T получаем выражение $\delta C = \frac{\pi}{3} \frac{T\Gamma}{E_{ор}}$ в полном согласии с результатом работы [7]. В другом пределе $E_{ор} \ll \Gamma$ имеем $\delta C = \frac{\pi}{3} \frac{T}{\Gamma}$.

Можно проанализировать вид фазовой диаграммы системы, учитывая взаимодействие S и f -электронов в обобщенном

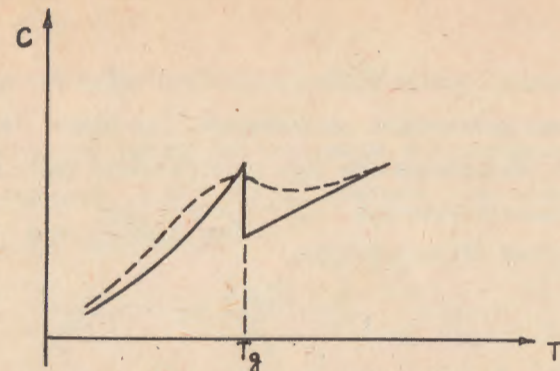


Рис.2 Зависимость теплоемкости от температуры на линии фазового равновесия

приближении самосогласованного поля. Задача еще более упрощается при рассмотрении отдельной редкоземельной (РЗ) примеси в металле при $V = 0$. В этом случае изменением химического потенциала при движении f -уровня можно пренебречь. Из (1) получаем соответствующее уравнение согласования для Δ с параметром обрезания ξ_0 .

$$\Delta = -\rho g \int_{-\xi_0}^{\xi_0} \frac{x}{x^2 + \Gamma_0^2} \cdot \frac{dx}{1 + \exp\left(\frac{x + x_0}{T}\right)}, \quad (15)$$

где $\Gamma_0 = \pi \rho g^2 \Delta^2$.

Из анализа (15) и (4) можно определить область значений T_c и $E_{ор}^c$, где эффективная ширина f -уровня Γ_0 обращается в нуль.

Если пренебречь зависимостью от n_f в выражении для x_0 ,

ограничившись учетом только экситонных эффектов, то уравнение (15) можно исследовать аналитически. Так линия равновесия ($\Gamma_0 = 0$), разделяющая СПВ фазу от нормальной фазы, с целочисленной валентностью при $E_{0\mu}^0 = \xi_0 \exp\{-(\rho g)^{-1}\}$ оказывается квадратичной по температуре.

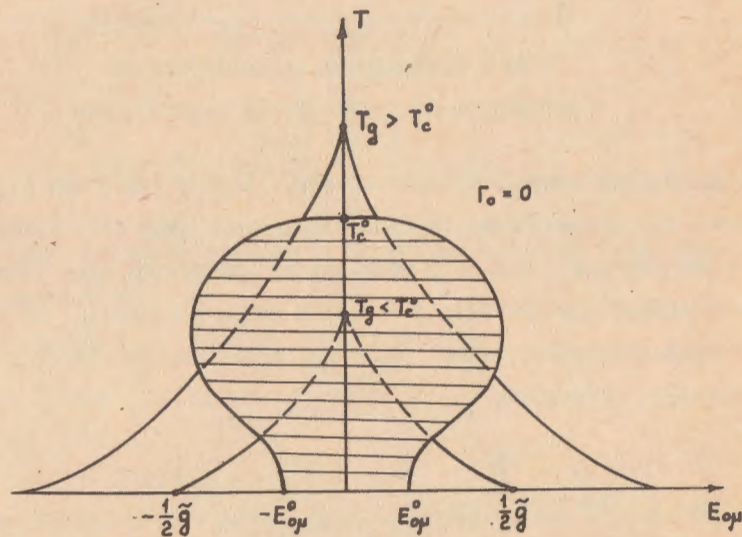


Рис.3 Заштрихованная область соответствует СПВ фазе ($\Gamma_0 \neq 0$)

$$E_{0\mu}^c = E_{0\mu}^0 + \frac{\pi^2}{6} \frac{T_c^2}{E_{0\mu}^0},$$

а при $E_{0\mu}^c \approx 0$ и $T \sim T_c^0 = 3.56 \Gamma_0 / \pi (\tilde{\Gamma}_0 = E_{0\mu}^0 (1 - E_{0\mu}^{02})^{-1/2}$ - эффективная ширина $\tilde{\Gamma}_0$ - уровня при $T = 0$), $E_{0\mu}^c$ изменяется с температурой корневой образом:

$$T_c = T_{c0} (1 - 0.21 \cdot (E_{0\mu}^c)^2 / T_{c0}^2). \quad (16)$$

Легко убедиться также, что разложение термодинамического потенциала при $E_{0\mu} \approx 0$ и $T \sim T_c^0$ приводит к известному функционалу Гинзбурга-Ландау:

$$\delta\Omega = -\frac{\Gamma}{\pi} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) \left(1 - 0.42 \frac{(E_{0\mu}^c)^2}{T_{c0}^2} \right) + \frac{\Gamma^2}{8T_c} \frac{1}{\text{ch}^2 \left(\frac{E_{0\mu}^c}{2T_c} \right)}. \quad (17)$$

Как обычно, при фазовых переходах I рода коэффициент при $\Gamma \sim \Delta^2$ вблизи T_c^0 проходит через нуль. Можно также показать, что при $T = 0$ термодинамический потенциал по переменной $E_{0\mu}$ имеет сходное разложение, где коэффициент при члене Δ^2 проходит через нуль при $E_{0\mu} = \Gamma_0 (\delta\Omega = \Gamma(E_{0\mu} \cdot E_{0\mu}^c) / \pi E_{0\mu}^c + \Gamma^2 / 6\pi (E_{0\mu}^c)^2)$

В области значений $E_{0\mu}^c \ll T_{c0}$ и $T \sim T_c$ Γ имеет простую зависимость:

$$\Gamma = \frac{4}{\pi} (T_c - T) \left(1 - 0.42 \left(\frac{E_{0\mu}^c}{T_c} \right)^2 \right) \text{ch}^2 \left(\frac{E_{0\mu}^c}{2T_c} \right). \quad (18)$$

при $T \sim T_c^0$, Δ , найденная из уравнения согласования (15), имеет ту же зависимость от T , что и аномальное среднее, полученное при решении проблемы Кондо в приближении Нагаоки [8].

При значениях $E_{0\mu} \geq \Gamma_0$ и малых температурах возможен фазовый переход из нормальной фазы в фазу СПВ при повышении температуры. Физически этот результат вполне понятен: так как СПВ характеризуется большой плотностью состояний вблизи μ , то в ферми-жидкостном приближении произойдет переход (при повышении температуры) из нормальной фазы с целой валентностью

в фазу СПВ с большой энергией $s \sim T$. Такое рассуждение справедливо, конечно, если в одной из граничащих фаз нет какого-либо другого типа упорядочения (магнитного, сверхпроводящего и т.д.).

При дальнейшем повышении температуры снова происходит переход, но уже из фазы СПВ в нормальную. Это связано с тем, что дополнительное "экситонное" упорядочение, характеризующееся параметром порядка Δ , уменьшается с ростом температуры, в то же время при $T > T_0$ электронная энтропия также не играет особой роли и поэтому наклон линии равновесия связан скорее со вкладом спиновой (парамагнитная фаза с локализованными моментами) и решеточной (фаза с большим удельным объемом) энтропии или вкладом в нее возбужденных мультиплетных состояний ионов [9].

В целом выяснение относительной роли этих факторов является достаточно трудной задачей. Экспериментальные данные указывают на "возвратный" характер фазовых диаграмм в плоскости X, T как для $Sm_{1-x}Gd_xS$, $Sm_{1-x}Y_xS$, так и для "чистого" соединения SmS в плоскости p, T [1, 10], что, по-видимому, можно объяснить ростом экситонных корреляций в СПВ фазе, увеличивающих энтропию этой фазы при малых температурах. Фазовые диаграммы этих соединений отличаются еще одной особенностью: наряду с высокотемпературной критической точкой в них было обнаружено существование еще одной критической точки типа жидкость-пар при низких температурах [10]. Хотя в общем случае провести анализ уравнений согласования затруднительно, однако качественно можно представить ситуацию, когда в некоторой области температур существует скачкообразный фазовый пе-

реход, а Δ мала. Если при уменьшении температуры Δ будет расти достаточно быстро, то, как видно из (10), (11), скачок может исчезнуть уже при конечных температурах. Этим, по-видимому, можно объяснить существование нижней критической точки на фазовых диаграммах соединений $Sm_{1-x}Y_xS$, $S_{1-x}Gd_xS$.

При одновременном учете экситонных эффектов ($\Delta \neq 0$) и кулоновского отталкивания типа плотность-плотность (gn_s, n_f) во взаимодействии s и f электронов получаем, что в низко-температурной области при выполнении условия $2\tilde{g} > \rho^{-1}$ возможны два последовательных перехода I рода с фазой СПВ ($\Delta \neq 0$) между ними. Причем, линии равновесия фазовых переходов I рода (симметричные по $E_{0\mu}$) оканчиваются на кривой фазового перехода II рода. По мере роста температуры происходит переход в фазу СПВ с $\Delta \neq 0$.

С ростом константы \tilde{g} для сильной связи $\rho g > 1$ (в области сильного перекрытия двух фазовых переходов I рода) получаем из (9) при $T = 0$ условие возникновения одного фазового перехода из состояния с $n_f \approx 1$ в состояние с $n_f \approx 0$,

$$2\tilde{g} - \rho^{-1} > \pi T_0.$$

С ростом температуры вблизи $T < T_g$ скачок возможен при условии $\Gamma(T) < 1,8 (T_g - T)$, где $\Gamma(T)$ находится из условия (15). Поэтому в случае $T_g < T_c$ и $\chi = 0$ в области сильной связи $T_c = T_g + 0,22 \rho^{-1}$ при понижении температуры происходит переход I рода с критической температурой $T_g < \tilde{g}/2$; т.е. учет экситонных эффектов приводит только к уменьшению критической температуры перехода, но при этом сохраняется принципиальная возможность получения в модели примесной решетки Андерсона

скачкообразного перехода I рода даже в отсутствие взаимодействия электронов с решеткой ($\gamma = 0$).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим модель Андерсона, учитывающую кулоновское взаимодействие

$$H = \sum_k \epsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + E_0 \sum_l f_{l\sigma}^+ f_{l\sigma} + \frac{U}{2} \sum_l n_{l\sigma} n_{l-\sigma} + \sum_{ik} (V_{ik} a_{k\sigma}^+ f_{i\sigma} + \text{э.с.}) + \sum_{\substack{kk' \\ \sigma\sigma'}} g_{kk'} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma} f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma}' \quad (\text{П.1})$$

Здесь первые три слагаемых есть соответственно кинетическая энергия электронов проводимости, энергия связи f уровня и кулоновское отталкивание f электронов на центре. Четвертое слагаемое — s - f гибридизация и пятое — кулоновское отталкивание s и f электронов. В "примесной" модели $V_{ik} = V$, $g_{kk'} = g > 0$. По теореме Гельмана-Фейнмана найдем функционал свободной энергии

$$\beta\Omega = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle H_{int}(\lambda) \rangle \quad (\text{П.2})$$

Обычным образом получаем соответствующие функции Грина

$$\langle\langle f_{i\sigma} | f_{i\sigma}^+ \rangle\rangle = \frac{1}{\pi} (E - E_{0l\sigma} - \sum_k \frac{V_k^2}{E - \epsilon_{kl}})^{-1} \quad (\text{П.3})$$

$$\langle\langle a_{k\sigma} | f_{i\sigma}^+ \rangle\rangle = \frac{V_\lambda}{E - \epsilon_{k\lambda}} \langle\langle f_{i\sigma} | f_{i\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{П.4})$$

$$\langle\langle a_{k\sigma} | a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle = (E - \epsilon_{k\lambda})^{-1} + V_\lambda^2 (E - \epsilon_{k\lambda})^{-2} (E - E_{0l\sigma} - \sum_k \frac{V_k^2}{E - \epsilon_{kl}})^{-1} \quad (\text{П.5})$$

$$\langle\langle a_{k\sigma} | a_{k'\sigma}^+ \rangle\rangle = \frac{V_\lambda}{E - \epsilon_{k'\lambda}} \langle\langle a_{k\sigma} | f_{i\sigma}^+ \rangle\rangle; \quad k \neq k' \quad (\text{П.6})$$

Здесь введены обозначения

$$E_{o\lambda\sigma} = E_o + gn_s\lambda + U\lambda n_{f-\sigma} = E_o + E_{\lambda\sigma}$$

$$\varepsilon_{k\lambda} = \varepsilon_k + gn_f\lambda = \varepsilon_k + \varepsilon_\lambda \quad (\text{П.7})$$

$$V_\lambda = \lambda U + \lambda g\Delta$$

и

$$\Delta = N^{-\frac{1}{2}} \sum_k \langle a_{k\sigma} f_{i\sigma}^+ \rangle; \quad n_f = N^{-1} \sum_{i\sigma} \langle f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} \rangle; \quad n_s + n_f = n_o \quad (\text{П.8})$$

N - число атомов, а n_o - число s и f - электронов на одном атоме.

После суммирования по k имеем

$$\langle H_{int}(\lambda) \rangle = -\sum_{\sigma} \int f(E) dE \left\{ (E_{\lambda\sigma} + \sum_k 2V_\lambda^2 (E - \varepsilon_k)^{-1} [E - E_{o\lambda\sigma} - \right.$$

$$\left. - \sum_k V_\lambda^2 (E - \varepsilon_{k\lambda})^{-1} \right]_{E=E+i\sigma}^{-1} + \sum_{\sigma} \int f(E) dE \lambda gn_f \rho(E - \lambda gn_f) -$$

$$- \lambda gn_f n_s + \sum_{\sigma} \lambda g\Delta^2 - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \lambda U n_{f\sigma} n_{f-\sigma},$$

где f - фермиевская функция распределения $f(E) = (1 + e^{\frac{E-\mu}{T}})^{-1}$.

Для свободной энергии получаем

$$\Omega = \sum_{\sigma} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(E) \arctg \frac{E - E_o - gn_s - Un_{f-\sigma}}{\pi \rho(E - gn_f) V^2} dE + \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} f(E) dE \int_{-\infty}^{\infty} \rho(E-x) dx \quad (\text{П.10})$$

$$+ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} f(E) (E-\mu) \rho(E) dE + \sum_{\sigma} g\Delta^2 - gn_s n_f - \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{f\sigma} n_{f-\sigma} - 2\mu$$

При постоянной плотности состояний $\rho(E) = \rho = const$ интегралы в (П.10) легко берутся. Результат для бесспинового случая приведен в тексте.

Минимизируя этот функционал по трем переменным n_s , n_f и Δ получаем соответствующие уравнения согласования на эти величины. Если кулоновское взаимодействие f электронов (U) велико, его необходимо рассмотреть в приближении Хаббарда. В пределе $U \rightarrow \infty$ все отличие от (П.10) сводится к появлению множителя $1 - n_{f-\sigma}$ в первом слагаемом.

Для строго периодической модели аналогичный расчет для функционала энергии дает выражение

$$\Omega = \int_{-\infty}^{\infty} dE \int_{-\infty}^{\infty} f(E) \rho(E-x) dx \quad - gn_s n_f + g\Delta^2 \quad (\text{П.11})$$

Соответствующие уравнения согласования имеют вид

$$n_f = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(E) (V + g\Delta)^2}{(E - E_o - gn_s)^2} \rho(E - gn_f - \frac{(V + g\Delta)^2}{E - E_o - gn_s}) dE \quad (\text{П.12})$$

$$\Delta = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V + g\Delta}{E - E_o - gn_s} \rho(E - gn_f - \frac{(V + g\Delta)^2}{E - E_o - gn_s}) dE \quad (\text{П.13})$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jayaraman A., Dernier P., Longinotti L. Study of the valence transition in SmS induced by alloying, temperature, and pressure. Phys.Rev.B, 1975, vol.11, No.8, p.2783.
2. Falicov L.M., Kimball J.C. Simple model for semiconductor-metal transitions: SmB₆ and transition metal oxides. Phys. Rev.Lett. 1969, vol.22, p.997.
3. Miyamoto K., Nagamiya T. Theory of the α - γ phase transition in the Ce metal. J.Phys. Soc. Jap. 1975, vol.38, N.3, p.726.
4. Alascio B., Lopez A., Olmedo Effect of finite f level linewidth on the theory of α - γ transition in Ce - CFE J.Phys.F: Metal Phys., 1973, vol.3, p.1324.
5. Измаилян Н.Ш., Кочарян А.Н., Овнания П.С., Хомский Д.И. Переменная валентность в периодической андерсоновской решетке. ФТТ, 1981, т.23, № 10, с.2977-2981.
6. Кочарян А.Н., Овнания П.С., Хомский Д.И. Переменная ширина f - уровня и переходы с изменением валентности в соединениях Ce . Письма ИЭТФ, 1981, т.34, вып. I, с.25-28.
7. Атоян А.М., Барабанов А.Ф., Максимов Л.А. К теории металлов с промежуточной валентностью: затухание элементарных возбуждений, электрическая теплоемкость. ФТТ, 1979, т.21, № I, с.15-22.
8. Nagaoka Y. Self-consistent treatment of Kondo effect in dilute alloys. Phys.Rev. 1965, vol.138, N.4A, p.1112.
9. Jefferson J.H., Stivens K.W.H. Intermediate valence a view of the theoretical situation. J.Phys. C: Solid State Phys. 1978, vol.11, 3919.
10. Тонков Е.Д., Аптекарь И.Л. Критическая точка на кривой изоморфного превращения SmS . ФТТ, 1974, т.16, № 5, с.1507-1509.

Рукопись поступила 10 февраля 1988 г.