

(ионов) в кристалле часто оказываются энергетически близкими разные валентные состояния (неустойчивая валентность) и ионы редкоземельных элементов имеют в ср. дробное число  $4f$ -электронов. Соединения с П. в., как правило, являются *металлами*, хотя среди них встречаются и *полупроводники* с очень малой шириной запрещенной зоны:  $\delta_g/k \leq 10^2$  К («золотая» фаза  $\text{SmS}$ ,  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{YbB}_{12}$ ).

Системы с неустойчивой валентностью соответствуют случаю, когда  $f$ -уровень ( $\epsilon_f$ ) лежит вблизи уровня Ферми  $\epsilon_F$  у металлов или вблизи дна зоны проводимости  $\epsilon_c$  у полупроводников. При изменении внеш. условий (давления, темп-ры, состава соединения)  $\epsilon_f$  может сдвигаться; напр., под давлением он перемещается

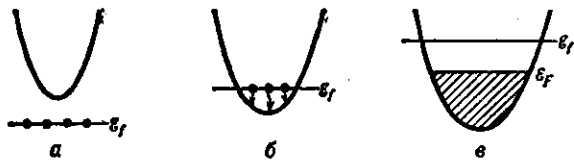


Рис. 2. а — Электронная структура редкоземельного полупроводника; б — переходы с изменением валентности; в — опустошение  $f$ -уровня и превращение в металлическую структуру.

вверх; если он при этом пересечёт  $\epsilon_F$  ( $\epsilon_c$ ), то энергия  $f$ -электронов станет больше, чем энергия свободных состояний в зоне проводимости (рис. 1, 2). При этом возможен переход  $f$ -электрона из локализованного в делокализов. состояние, т. е.  $f$  —  $s$ -переход с изменением валентности. В случае конденсиров. систем такой переход обычно является *фазовым переходом* 1-го рода. Переход с изменением валентности под давлением наблюдается у  $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$ ,  $\text{SmTe}$ . При переходе сохраняется симметрия решётки (типа  $\text{NaCl}$ ), но происходит скачок параметра решётки; скачком меняются также электрич., оптич. и магн. свойства (проводимость, коэф. отражения, магн. восприимчивость и т. д.). По-видимому, также объясняется  $\gamma$  —  $\alpha$ -переход в *церии* под давлением (симметрия решётки в обеих фазах одинакова — *гранецентрированная кубическая*). Если  $f$ -уровень поднялся над  $\epsilon_F$  или  $\epsilon_c$  невысоко, то не все  $f$ -электроны «выльются» с  $f$ -оболочки. При этом в состояниях, возникающих в результате подобных переходов, наблюдается П. в.

В нек-рых соединениях ( $\text{SmS}_4$ ,  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ ) П. в. является термически активированной. В этом случае дробная валентность связана с наличием атомов 2 типов, напр. с валентностью  $2+$  и  $3+$ . При высоких темп-рах между ними происходит быстрый обмен электронами, т. е. переход  $\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ . При понижении темп-ры в этих веществах происходит фазовый переход с упорядочением расположения ионов в разных (целочисленных) валентных состояниях (напр., чередование определ. образцов ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ ) и П. в. исчезает. Такие соединения наз. соединениями с неоднородной валентностью.

Обычно же под собственно П. в. имеют в виду др. ситуацию, когда все ионы эквивалентны, а дробное значение валентности возникает из-за того, что каждый ион всё время изменяет своё состояние, то захватывая электрон на  $f$ -уровень, то «выбрасывая» его в зону проводимости (рис. 3). Т. о., в каждом ионе происходят флуктуации валентности, дающие в ср. целое заполнение  $f$ -состояний. В этом случае флуктуации имеют квантовую природу и сохраняются вплоть до  $T = 0$  К.

С квантовомеханич. точки зрения, в этом случае волновая ф-ция электрона  $\psi$  является суперпозицией волновых ф-ций  $\psi_f$  и  $\psi_c$ :

$$\psi = \alpha\psi_f + \beta\psi_c.$$

Здесь  $\alpha$  определяет вероятность найти электрон на  $f$ -оболочке и число  $f$ -электронов  $n_f = |\alpha|^2$ . Из-за неоп-

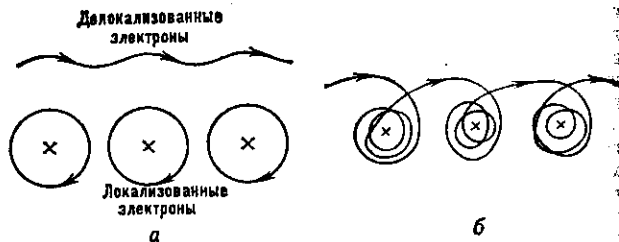


Рис. 3. а — Движение электронов по локализованным орбитам и коллективизированных; б — движение электронов, участвующих в промежуточной валентности.

ределённости соотношения конечное время жизни  $\tau$  состояния  $f$ -электрона означает неопределённость его энергии  $\Delta\epsilon_f\tau = \hbar$ . Энергетич. уровень  $\epsilon_f$  приобретает ширину  $\Gamma = \Delta\epsilon_f = \hbar/\tau$ , превращаясь в т. н. резонанс, лежащий вблизи  $\epsilon_F$  и заполненный электронами частично (рис. 4). Энергетически в резонансе находятся конфигурации  $4f^n$ ,  $4f^{n-1}$ . Частичное заполнение резонанса и есть промежуточное значение  $n_f$ , т. е. П. в.

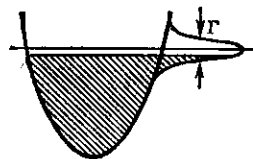


Рис. 4. Электронная структура соединения с промежуточной валентностью.

Нестабильность валентности и возможность перехода  $f$ -электрона в зону проводимости и обратно (межконфигурац. флуктуации) существенно проявляются в большинстве физ. свойств систем с П. в. Т. к. энергия  $4f$ -уровня лежит вблизи  $\epsilon_F$ , то размытие уровня  $\epsilon_f$  приводит к появлению вблизи  $\epsilon_F$  узкого пика в *плотности состояний*  $g(\epsilon)$  с шириной, пропорциональной  $V^2$ , где  $V$  — матричный элемент  $f$  —  $s$ -перехода (рис. 5).

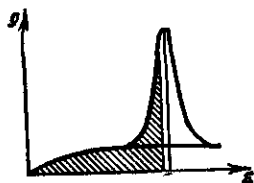


Рис. 5. Плотность электронных состояний в системах с промежуточной валентностью.

Соответственно системы с П. в. имеют характерную темп-ру  $T^*$  ( $kT^* \sim \Gamma$ ) и частоту  $\omega$  межконфигурац. флуктуаций, определяющую соотношением  $\hbar\omega \sim \Gamma$ . Типичные значения  $T^* \approx 10^2 - 10^3$  К. В системах со слабой П. в., когда заполнение  $f$ -оболочки близко к целому, напр. в соединениях  $\text{Ce}$ , где валентность  $\leq 3,05$ ,  $T^* \sim 1-10$  К (см. *Кондо-решётки*, *Тяжёлые фермионы*).

В конденсиров. системе число состояний в пике  $g(\epsilon)$  велико ( $\sim 1$  на ячейку) и уровень Ферми фиксируется в окрестностях этого пика. Повышение плотности состояний на уровне Ферми проявляется в большинстве термодинамич. свойств систем с П. в.: большой коэф.  $\gamma$  в линейной части температурной зависимости *электронной теплоёмкости* ( $C_e = \gamma T$ ,  $\gamma \propto (T^*)^{-1}$ ), большое значение магн. восприимчивости ( $\chi_0 \sim \gamma$ ), часто заметное возрастание сжимаемости и т. д. Типичные значения  $\gamma$  в системах с П. в.  $\sim 30-300$  мДж/моль  $\cdot$   $\text{K}^2$  (соединения с  $\gamma \sim 400$  мДж/моль  $\cdot$   $\text{K}^2$  относят обычно к системам с тяжёлыми фермионами). Заметно проявляется П. в. и в кинетич. свойствах, что можно объяснить резонансным рассеянием электронов проводимости на  $f$ -уровне, лежащем вблизи  $\epsilon_F$ .

Соединения с П. в. часто являются пограничными между немагн. соединениями и магнетиками, содержа-