

PACS: 70, 72.80.Ga, 74.25.-q, 81.40.Vw

В.А. Волошин

ЭЛЕКТРОН-ВИБРОННОЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЛЯ ВЕЩЕСТВ С КОНФИГУРАЦИЯМИ $4f$ ИЛИ $3d$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

E-mail: voloshin@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 4 июля 2002 года

Предполагается, что $4f$ - или $3d$ -вещества могут находиться в трех состояниях: электронном – связь $4f$ - или $3d$ -иона с его окружением определяется внешними электронами; вибронном – связь определяется $4f$ - или $3d$ -электронами; виброн-электронном динамическом равновесии. Это состояние реализуется, когда энергии первых двух становятся близки, что облегчает переход первого во второе и обратно. Рассматриваются структурные, спектральные и магнитные свойства диэлектриков, металлов, полупроводников и сверхпроводников в рамках данной модели.

1. Введение

A priori ясно, что многие процессы совершаются за время много короче, чем разрешение по времени какого-либо определенного экспериментального метода. Это приводит к тому, что два или больше чередующихся состояний регистрируются как одно среднее. Раздельно такие состояния проявляются тогда, когда время жизни каждого из них превышает разрешение по времени того или иного экспериментального метода. Учет этого обстоятельства позволяет по-иному понять известные данные, а иногда и объяснить противоречивые эксперименты. В настоящей работе рассматриваются два состояния веществ, в состав которых входят ионы с частично заполненными электронными оболочками $3d$ или $4f$, в зависимости от механизма взаимодействия ионов с окружением. Указанные состояния и механизмы определяются различными термодинамическими условиями, в которых находятся исследуемые вещества. Кроме того, предполагается существование третьего, промежуточного состояния в узких термодинамических границах, когда энергии первых двух состояний близки, что облегчает переход первого во второе и обратно, часто за время меньшее, чем разрешение по времени того или иного экспериментального метода.

2. Три состояния системы с $4f$ - или $3d$ -конфигурациями

Электронное состояние

Допустим, что $3d$ - или $4f$ -электроны практически не взаимодействуют с окружением. Не только с электронами и ядрами соседних ионов, но и с электронами ближайших оболочек. Тогда спектр легко интерпретируется [1–4], и локальный магнитный момент легко рассчитывается [5]. Нужно заметить, что спектр изолированной оболочки весьма слаб по интенсивности ввиду запрещения в дипольном приближении. В твердом теле запрет несколько нарушается из-за влияния кристаллического поля.

Вибронное состояние

Электроны $3d$ и $4f$ настолько сильно взаимодействуют с окружением, что само понятие «электронное движение» становится некорректным. Это объясняется тем, что движение электронов частично заполненных оболочек смешивается с ядерным движением соседних ионов, образуя вибронное состояние [6,7], которое и определяет химическую связь между ионами окружения и центральными, содержащими $3d$ - или $4f$ -электроны. Что следует из того, что электрон из изолированной внутренней оболочки включается в химическую связь? Во-первых, химическая связь, определяемая внутренней оболочкой с малым радиусом, должна быть короче связи, определяемой внешними электронами. Во-вторых, хотя происходит сложный процесс перераспределения электронной плотности во всех оболочках взаимодействующих ионов от центрального редкоземельного $4f$ -иона до внешних электронов ионов окружения, но, грубо говоря, либо валентность иона увеличивается на единицу, либо валентность остается постоянной, а внутренний электрон выталкивает внешний в зону проводимости. В-третьих, участие электронов внутренней оболочки в химической связи делает их в равной степени принадлежащими и соседним ионам. Поэтому магнитный момент перестает быть локализованным на $4f$ - или $3d$ -ионах и характеризует весь химический комплекс. В-четвертых, спектр уже не является спектром изолированной оболочки и происходит снятие запрета по четности. Возникающие молекулярные образования с возможными вырожденными основными уровнями подпадают под теорему Яна–Теллера [8–10]. В таком случае спектр определяется не только неразделимым смешением электронов и колебаний, участвующих в образовании вибронного движения, но и механизмом этого смешения.

Теории, позволяющей перейти от интерпретированного спектра изолированной конфигурации к вибронному, пока еще нет. Но можно высказать несколько очевидных положений. Если вибронный образец будет диэлектриком, то его спектр в видимой области будет гораздо более интенсивным, чем спектр изолированной $4f$ -конфигурации. Этот спектр будет определяться и гораздо большим числом состояний благодаря включению в игру электронов как соседних ионов, так и взаимных колебаний ядер. Если же электроны появятся в зоне проводимости, то образец станет непрозрачным и будет характеризоваться определенной электропроводимостью. Вполне вероятно, что переход от более низкой валентности к более высокой и переход электрона в

зону проводимости окажутся последовательными стадиями одного процесса, который можно будет наблюдать при сжатии веществ до определенных давлений.

Распространение магнитного момента на весь молекулярный комплекс резко облегчит магнитные взаимодействия между этими комплексами, что и приведет к магнитному упорядочению. Включение электронов внутренней оболочки в химическую связь, по-видимому, будет происходить последовательно. Поэтому следует предположить, по крайней мере в начальных стадиях, что только часть связей будут вибранными, а остальные – обычными, электронными.

Состояние динамического виброн-электронного равновесия

Настоящая гипотеза [11–13] предполагает, что при изменении термодинамических условий достигается такая промежуточная стадия между электронным и вибранным состояниями, когда внутри одного из них флуктуационно зарождается другое, тут же исчезающее. Если процесс изменения термодинамических условий продолжается в том же направлении, то время жизни зарождающегося состояния растет и, наконец, становится бесконечным. При этом, разумеется, время существования начальной стадии будет изменяться от бесконечности до нуля. Нужно учитывать, что речь идет об одном комплексе, грубо говоря, об одном ионе, который может находиться либо в одном, либо в другом состоянии. И только на отрезке определенного времени, многократно превышающем минимальное время превращения одного состояния в другое, можно говорить, что доля одного состояния n изменяется от 0 до 1, а другого – от 1 до 0. Начальная и конечная стадии характеризуются очень короткими временами жизни одного из состояний, недоступными для регистрации многим экспериментальным методам. Поэтому два состояния регистрируются только тогда, когда для каждого из них время жизни оказывается больше разрешения по времени данного прибора. Тем самым период наблюдения промежуточной стадии значительно укорачивается.

В промежуточной стадии вещество обладает попеременно свойствами то электронного, то вибранным состоянием. Например, химическая связь будет то длинной, то короткой, магнитный момент то локальным, а то распространенным на весь молекулярный комплекс, образец будет то диэлектриком, то проводником. Если время жизни отдельной стадии меньше времени, необходимого для регистрации того или иного свойства тем или иным прибором (разрешение данного метода по времени), то характеристики регистрируемого свойства будут величинами аддитивными, пропорциональными временам существования каждой стадии. И, наоборот, прибор зарегистрирует два состояния, если время их жизни больше разрешения по времени данного метода. Теперь следует сравнить несколько фактов с предлагаемой моделью.

3. Сравнение с экспериментом

Электронное и вибронное состояния

Наиболее достоверным доказательством существования «электронного» состояния для веществ, в состав которых входит редкоземельный ион, является интерпретируемый оптический спектр, т.е. совпадение расчетного спектра изолированной оболочки с экспериментальным. А для поиска «вибронного» состояния наиболее перспективен метод параллельной регистрации изменяющихся спектра и длин химической связи редкоземельного иона с ионами ближайшего окружения при сжатии вещества, т.е. резкое сокращение длин некоторых химических связей с одновременным компенсирующим удлинением других и появление в спектре как дополнительных линий, так и резкого усиления интенсивности этого спектра.

Первым примером электронного состояния вещества с $4f$ -ионами может служить этилсульфат празеодима. Отличительной особенностью этого кристалла служит то, что ион редкой земли окружен девятью молекулами кристаллизационной воды, с которой он связан весьма слабо. В какой-то мере его можно считать изолированным от окружения. При этом имеется два вида расстояний между празеодимом и кислородом: 1) три расстояния $R_1 = 2.42 \text{ \AA}$, 2) шесть $R_2 = 2.65 \text{ \AA}$ [14]. Спектр данного соединения, находящегося при температуре от гелиевой до комнатной и при атмосферном давлении [4,15,16], соответствует расчету для конфигурации $4f^2$ с точностью до одного процента (рис. 1,б и табл. 1 [4,15,16]). Расчетные данные получены с учетом шести параметров. Причем параметры электростатического и спин-орбитального взаимодействий были подгоночными, а параметры межконфигурационного взаимодействия и параметр спин-спин принимались такими, как получались при описании «свободного» иона празеодима. Эти расчеты, несомненно, говорят и о том, что приближение изолированной конфигурации достаточно хорошо отражает реальность. При сжатии вещества такой вывод остается справедливым вплоть до давления в 25 kbar. Ни число состояний, определяющее спектр, ни интенсивность спектра не изменились. Несколько изменяется лишь положение линий спектра. На основании анализа изменяющихся при этом параметров кристаллического поля, в которые величина R входит как одна из координат, оценены изменения R в процессе сжатия [17,18]. Такая же оценка произведена и на основании данных по упругим постоянным для этилсульфата лантана [17,19]. Соответствующие результаты приведены в табл. 2 и 3. Начальная стадия перехода вещества в вибронное состояние осуществляется при давлении около 30 kbar и уменьшении хотя бы одной длины химической связи до 2.38 \AA (рис. 1,б [15,16]).

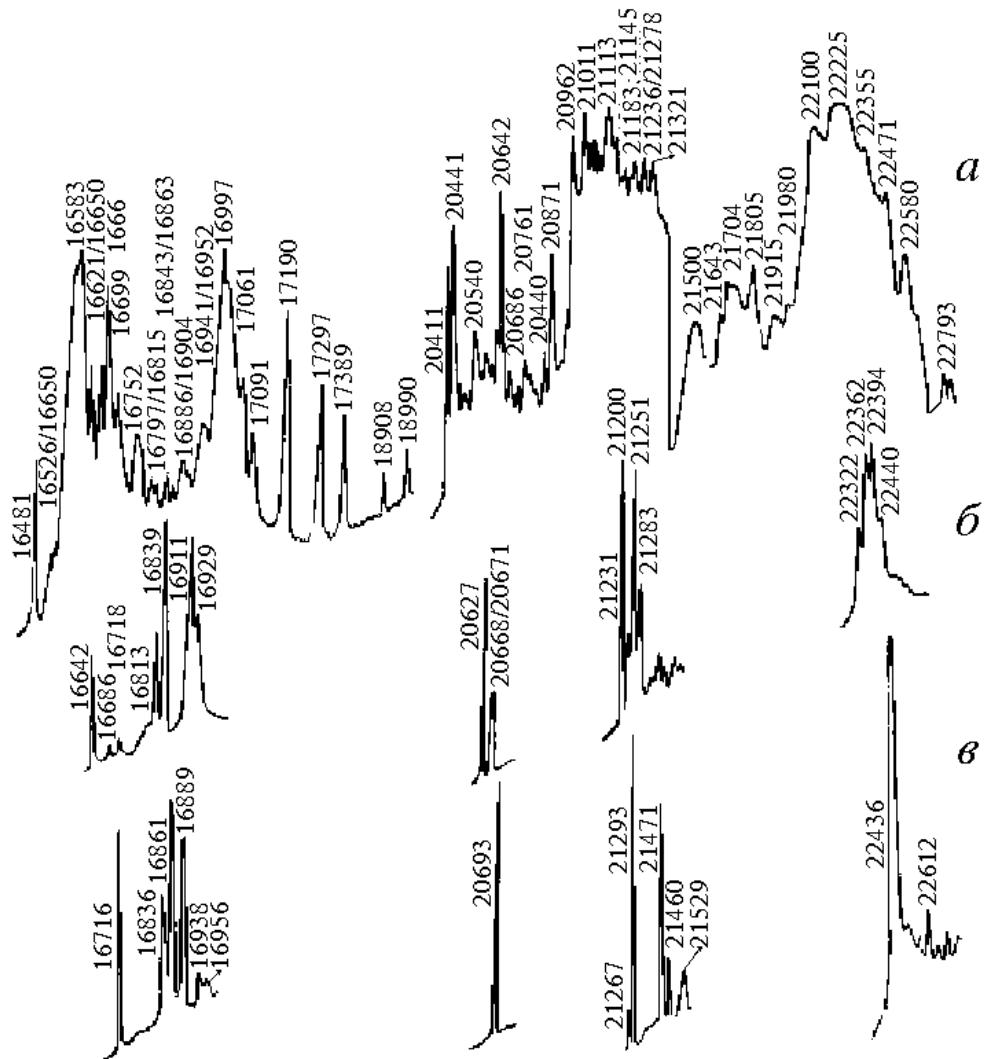


Рис. 1. Спектры двойного молибдата цезия и празеодима (а) и этилсульфата празеодима (б, в) при 4.2 К и давлении, kbar: а, в – 0, б – 30

Таким образом, для пары празеодим–кислород величина 2.38 \AA является критической для определения вибронного состояния. Если хоть одна связь будет характеризоваться этой или меньшей величиной, то вещество находится в вибронном состоянии и в настоящее время точный расчет спектра невозможен. Многие редкоземельные вещества характеризуются вибронным состоянием уже при атмосферном давлении. На рис. 1,а это спектр молибдата цезия и празеодима. У данного соединения четыре связи празеодима с кислородом равны 2.38 \AA и четыре – 2.54 \AA [20], т.е. вибронные связи

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения уровней $4f^2$ -конфигурации (в см^{-1})

Уровень	$E_{\text{эксп}}$ ($P = 0, T = 77 \text{ K}$)	$\hat{A}_{\text{д\ddot{a}n\ddot{a}}}$	ΔE
3P_2	22323.9	22334.5	10.6
3P_1	21166.4	21195.6	29.2
1I_6	21401.6	21437.7	36.1
3P_0	20571.0	20565.1	5.9
1D_2	16751.0	16796.6	45.6
1G_4	9684.0	9633.2	51.8
3F_4	6702.3	6654.5	47.8
3F_3	6216.0	6232.7	16.7
3H_4	0000.0	0000.0	00.0

Примечания: 1. За нуль принят центр тяжести уровня 3H_4 (119 см^{-1}).

2. Подгонка производилась по двум параметрам ($F_2 = 309.96, \zeta_{4f} = 759.00$) из шести. Остальные четыре соответствовали расчетным для «свободного» иона празеодима (параметры межконфигурационного взаимодействия: $\alpha = 23.786; \beta = -613.27; \gamma = 745.731$ и параметр, описывающий взаимодействие типа спин-спин [4]).

Таблица 2

Структурные данные для этилсульфата празеодима на основании данных о параметрах кристаллического поля [17,18]

$P, \text{ kbar}$	$R_1, \text{ \AA}$	$R_2, \text{ \AA}$	$\theta, \text{ grad}$
0	2.47	2.65	45.17
8	2.45	2.61	45.02
15	2.43	2.58	44.50
20	2.41	2.56	44.10

Таблица 3

Структурные данные на основании упругих постоянных для этилсульфата лантана [17, 19]

$P, \text{ kbar}$	$R_1, \text{ \AA}$	$R_2, \text{ \AA}$
0	2.47	2.59
25	2.34	2.46
50	2.21	2.32

очень сильны. Чем отличается спектр этого соединения от спектра этилсульфата празеодима при атмосферном давлении? Центры тяжести уровней этилсульфата празеодима, определяемые электростатическим и спин-орбитальным взаимодействиями (параметрами Слэтера F_2, F_4 и F_6 , а так же ζ_{4f}), находятся в пределах вибронного спектра цезий-празеодимового молибдата. Однако величина расщепления указанных уровней и интенсивность спектра, т.е. величины, определяемые кристаллическим (а, вернее, молекулярным) полем, а также число подуровней этих уровней резко различны для сравни-

ваемых соединений. Фактически между энергетическими уровнями молибдата нет энергетических разрывов. Резкие изменения в области спектра конфигурации $4f^2$ происходят за счет внешних сил. Расщепление уровней столь велико, что уровни сближаются и между ними происходит перекрытие; наблюдаемый спектр является результатом этого взаимодействия.

Каков же вклад $4f$ -электронов при образовании вибронного состояния празеодима? В работе [21] определялись химические сдвиги таких соединений празеодима, как Pr_2O_3 и PrO_2 , по отношению к PrF_3 , т.е. $\Delta E = E(\text{PrF}_3) - E(\text{Pr}_x\text{O}_y)$ (табл. 4). Как явствует из таблицы, приходится допустить, что на внутренней оболочке празеодима содержится дробное (1.6) число электронов, а 0.4 включилось в химическую связь. В более поздних публикациях [22,23] указывалось, что одновременно с уменьшением заселенности $4f$ -оболочки происходит частичное (до 0.2 электрона) заполнение оболочки $5d$. Авторы [24] оценивали заселенность $4f$ -оболочки в PrO_2 всего в 0.6 электрона. В самой свежей работе [25] эта заселенность оценивалась в единицу. Но что важнее, модель, предлагаемая в [25], уже учитывает вибронное состояние празеодима и динамический эффект Яна–Теллера. Мне не известны данные по электропроводности, которые можно было бы связать со стационарным вибронным состоянием празеодима. Как указывается в [25], PrO_2 является изолятором и парамагнетиком, а при температуре ниже $T_N = 14 \text{ K}$ – антиферромагнетиком с аномально низким моментом упорядочения.

Таблица 4

Химические сдвиги соединений празеодима (meV)

Линия K	Pr_2O_3	PrO_2	Расчет $0.4 (4f^2 \rightarrow 4f^1)$
α_2	48	320	350
α_1	5	371	382
$\beta_{1,3}$	11	1018	923
β_2	31	416	199

Электронное состояние для ионов с $3d$ -конфигурацией или близкое к нему наблюдается в лантан-кальциевом манганате при температуре выше 250 К. Об этом свидетельствуют узкая слабоинтенсивная линия ЭПР (рис. 2 [13]), весьма близкие по величине длины связей между марганцем и кислородом (рис. 3 и табл. 5 [26]) и, наконец, парамагнитное состояние (рис. 4 [13]). Аналогичный вывод для $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ можно сделать на основании высокотемпературных ЯМР-данных (рис. 5 [27]).

Явно вибронное состояние для LaCa -образца наблюдается при темпера-

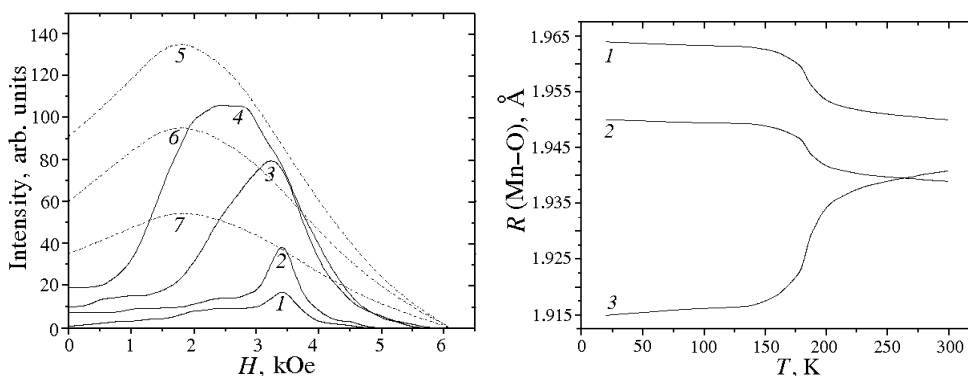


Рис. 2. Эволюция пика поглощения частоты 9446 МГц для $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3+x}$ в зависимости от температуры, К: 1 – 302, 2 – 283, 3 – 265, 4 – 246, 5 – 173, 6 – 100, 7 – 80

Рис. 3. Изменение длин Mn–O-связей в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$: 1, 2 – в плоскости *ac*, 3 – в плоскости *b*

Таблица 5

Длины связей Mn–O в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

$R, \text{Å}$	Направление	$T = 1.54 \text{ К}$	$T = 300 \text{ К}$
Mn–O ₁	Вдоль оси <i>b</i>	1.9150	1.9408
Mn–O ₂	В плоскости <i>ac</i>	1.950	1.939
		1.964	1.950

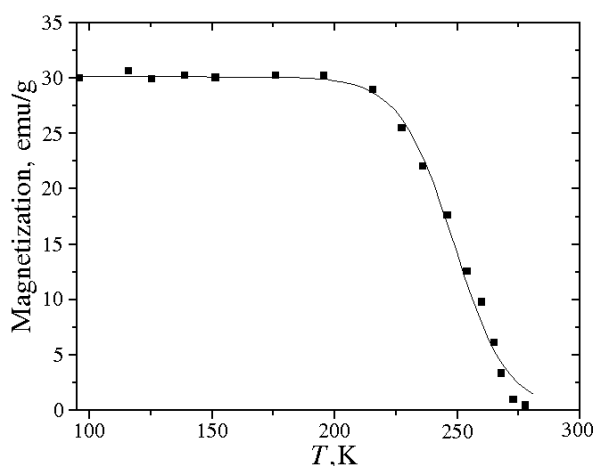


Рис. 4. Переход от парамагнетизма к ферромагнетизму ($H = 0.9 \text{ kOe}$) для $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

туре ниже 160 К. Это подтверждается, во-первых, широкой интенсивной линией ЭПР, не изменяющей своего положения при дальнейшем понижении температуры (см. рис. 2 [13]). Во-вторых, резким уменьшением длины одних химических связей и компенсирующее удлинение других (табл. 5 [26]), т.е. проявление ян-теллеровского искажения. На основании данных [26] была построена предполагаемая кристаллическая ячейка лантан-кальциевого мanganата и рассчитана его электронная плотность. Следует обратить внимание

на то, что при электрон-вибронном переходе электронная плотность в данном объеме практически не изменяется. В табл. 6 [28] приводятся данные для ионных ячеек лантан-кальциевого манганата для двух температур: 20 и 300 К.

Следует обратить внимание на замечание авторов работы [26] о том, что при низкой температуре два расстояния между марганцем и кислородом становятся короче четырех расстояний в плоскости *ac*. Этот эффект связан с янтеллеровским разупорядочением ионов марганца типа «апикального

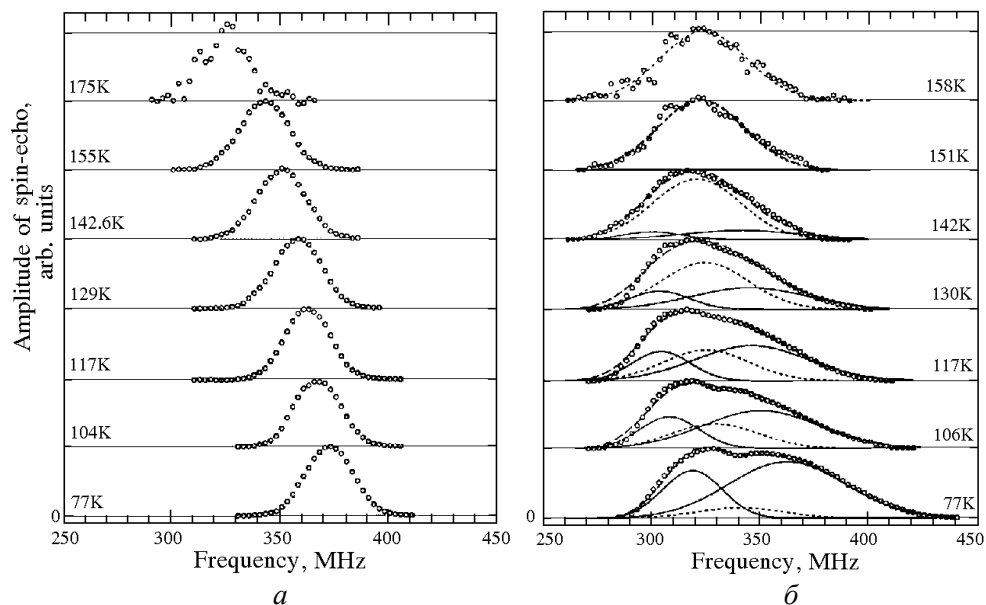


Рис. 5. Температурная зависимость ЯМР-спектра ^{55}Mn в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (а) и в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (б) [27]

Таблица 6

Характеристики ионных ячеек $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Ион	$R, \text{Å}$		N		Q	
	20 Ê	300 Ê	20 Ê	300 Ê	20 Ê	300 Ê
La	1.400	1.416	9.33	9.25	+1.67	+1.75
Ca	1.611	1.612	0.92	0.95	+1.08	+1.05
Mn	1.235	1.229	3.97	3.90	+3.03	+3.10
O	1.375	1.383	7.29	7.35	-1.29	-1.35
O	1.388	1.392	7.56	7.58	-1.56	-1.58

Здесь R – радиус сферы, объем которой равен объему ионной ячейки; Q – ионный заряд, т.е. разность между числом электронов атома и числом N электронов ионной ячейки.

сжатия». Однако если изменение локализации, происходящее здесь, является только одной моделью, то случай разупорядочения типа «апикального растяжения» (четыре коротких и две длинных связи) с равной вероятностью также должен быть возможен. В рамках предлагаемой гипотезы эти состоя-

ния не могут быть равновероятными, так как для четырех коротких связей из внутренней оболочки потребуется больше электронов, чем для двух.

Область электрон-вибронного равновесия

Имеются экспериментальные данные для ионов с $4f$ -электронами, которые могут быть связаны с электрон-вибронным динамическим равновесием. Речь идет о структурных исследованиях $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Расстояния $\text{Pr}-\text{O}$, определяемые разными методами, получаются различными. По методу нейтронной дифракции все они равны приблизительно 2.45 \AA [29], по анализу же тонких рентгеновских спектров (XAFS) часть их также равна 2.45 \AA , а другая – 2.27 \AA [30]. При этом все остальные соотношения в ячейке для обоих методов одинаковы. Другими словами, различия касаются только положения иона кислорода. Важно отметить, что расстояние 2.45 \AA больше критического (2.38 \AA), а 2.27 \AA – меньше.

При объяснении различных данных о расстоянии между празеодимом и кислородом в системе YPrBaCuO основным является тот факт, что метод XAFS позволяет определять изменения в структуре со временем 10^{-16} s , а дифракционный метод только до 10^{-13} s . Поэтому можно допустить [11,12], что расстояние между празеодимом и кислородом меняется от 2.27 до 2.63 \AA , причем первый метод определяет два крайних положения кислорода, а второй – одно среднее (2.45 \AA). Отсюда следует, что время жизни наиболее короткоживущего состояния меньше 10^{-13} s (временное разрешение метода нейтронной дифракции), но больше 10^{-16} s (временное разрешение метода XAFS).

Конкретно это выглядит следующим образом (рис. 6). Граница двух ячеек, соседствующих с центральной ячейкой, является средним положением двух подвижных ионов кислорода, отстоящих от каждого из центральных ионов празеодима на расстоянии 2.45 \AA (рис. 6,а). При образовании вибронной связи с ионом празеодима ионы кислорода втягиваются внутрь соседних ячеек (рис. 6,б). Тем самым один ион кислорода приближается к центру каждой ячейки на расстояние 2.27 \AA , а другой – удаляется от центра на расстояние 2.63 \AA , находясь уже в соседней ячейке. Подробные модели для всех ионов этой системы даются в работе [12]. Таким образом, предполагается, что система PrBaCuO находится в некотором электрон-вибронном равновесии со временем жизни вибронного состояния короче 10^{-13} s .

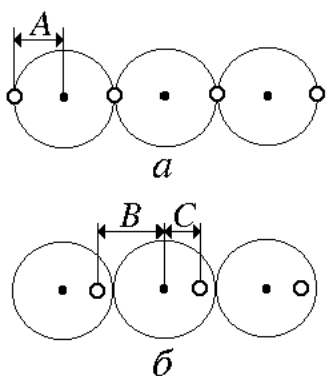


Рис. 6. Схематическое объяснение структурных данных, полученных методами LTND (а) и XAFS (б): $A = 2.45 \text{ \AA}$, $B = 2.63 \text{ \AA}$, $C = 2.27 \text{ \AA}$; ● – ион празеодима, ○ – ион кислорода

Для сверхпроводящей системы $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ [31,32] применение данной гипотезы к эксперименту представлено на рис. 7–9. Экспериментально наблюдаемый ход электросопротив-

ления (рис. 7,*a*) в зависимости от термодинамических параметров, которые характеризуют систему, выражается эмпирической формулой [33]:

$$\rho = \frac{\rho_0 + \alpha T}{1 - n[1 - \exp(-\Delta E / 2kT)]} - \frac{\beta T_c}{T - T_c}. \quad (1)$$

Второй член формулы (1) описывает переход системы в сверхпроводящее состояние. Исключение этого члена равносильно подавлению сверхпроводимости и получению кривых, представляющих предполагаемый ход электросопротивления вплоть до нуля (рис. 7,*б*).

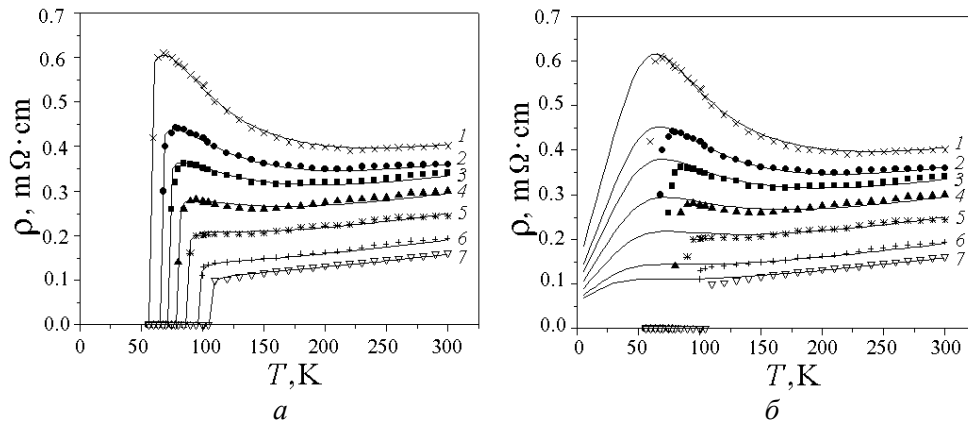


Рис. 7. Температурная зависимость электросопротивления $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ при наличии (*a*) и отсутствии (*б*) сверхпроводимости при различном давлении, кбар: 1 – 0; 2 – 1.2; 3 – 2.0; 4 – 3.0; 5 – 4.0; 6 – 6.0; 7 – 9.3. Точки – эксперимент [31], кривые – расчет по формуле (1)

Анализ формулы (1) показал, что ее можно выразить в виде суммы двух частей – полупроводниковой и металлической:

$$\sigma_1 = \frac{1 - n}{\rho_0 + \alpha T} \quad \text{и} \quad \sigma_2 = \frac{n}{(\rho_0 + \alpha T) \exp(\Delta E / 2kT)}. \quad (2)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \rho_0' + 0.000667p, & \alpha &= \alpha_0 - 0.0000258p, \\ n &= n_0 - 0.0185p, & \Delta E / 2k &= (\Delta E / 2k)_0 - 13.978p, \\ \beta &= \beta_0 - 0.0001p, \end{aligned}$$

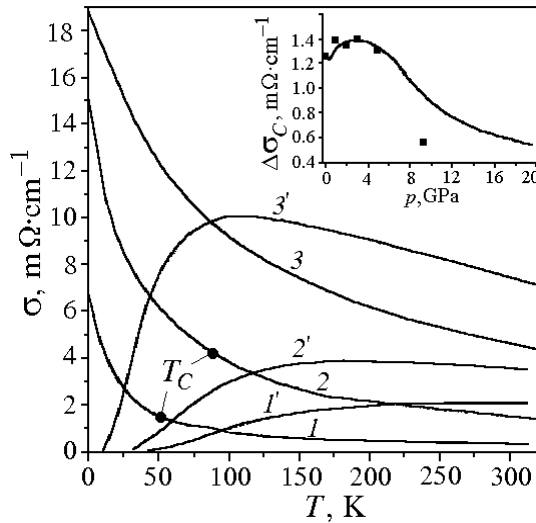


Рис. 8. Раздельные вклады металлической (1, 2, 3) и полупроводниковой (1', 2', 3') проводимостей в общую температурную зависимость проводимости при различных давлениях. 1, 1' – $p = 0$, $T_x = 96.86$; 2, 2' – $p = 7.3$, $T_x = 117.43$; 3, 3' – $p = 15$, $T_x = 88.28$. На вставке показана величина избытка металлической проводимости над полупроводниковой $\Delta\sigma_c = f(p)$ в точке T_c

где p – параметр, по величине приблизительно равный величине давления P ; $\rho_0' = 0.0078$; $\alpha_0 = 0.00057$; $n_0 = 0.942$; $(\Delta E/2k)_0 = 270$; $\beta_0 = 0.00183$.

Предполагается, что вибронное состояние характеризуется металлическим вкладом в общую проводимость, а электронное – полупроводниковым. И в зависимости от температуры и давления вклад (время жизни) того или иного состояния будет меняться.

На рис. 8 [34] приведено разложение каждой из трех кривых, представляющих суммарный ход электросопротивления (см. рис. 7,б), на две кривые, описывающие полупроводниковую и металлическую проводимости. На кривых металлической проводимости точкой T_c указана температура перехода в сверхпроводящее состояние. Случаю, при котором проводимость металлическая равна полупроводниковой (рис. 8), соответствует температура T_x . При этом становится очевидным, что при любом экспериментально достижимом давлении сверхпроводимость наступает только тогда, когда металлическая проводимость начинает преобладать над полупроводниковой ($\Delta\sigma_c$). Если это утверждение остается справедливым и для более высоких давлений, то важным становится вопрос: как ведет себя величина $\Delta\sigma_c$ с изменением давления? Можно утверждать, что, во-первых, область температуры T_c , при которой система переходит в сверхпроводящее состояние, ограничивается кривой T_x (рис. 9). Во-вторых, предполагается, что можно найти определенную функцию $\Delta\sigma_c = f(p)$ для любых давлений. В-третьих, полученные при этом предполагаемые величины T_c должны логически вписываться в экспериментальную зависимость $T_c = f(p)$. Таким образом, можно предсказать любую температуру перехода в сверхпроводящее состояние до 19 кбар (рис. 9). Выше этого давления согласно эмпирическим формулам (1), (2) величина ΔE меняет знак, и при любой температуре полупроводниковая проводимость становится выше металлической.

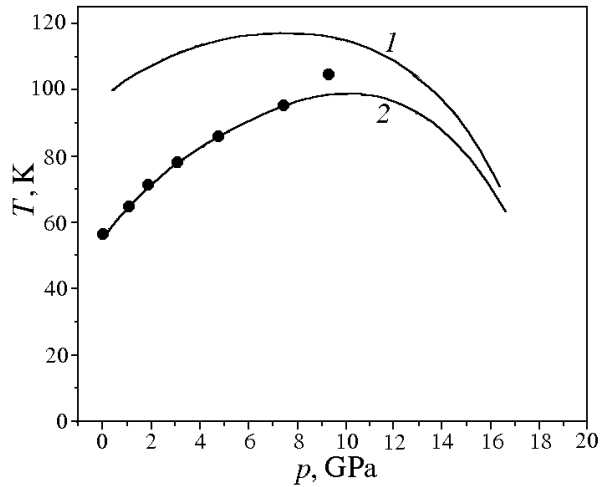


Рис. 9. Изменение температуры T_x (кривая 1) и T_c (кривая 2) от давления. Точки – экспериментальные данные

Переходная область в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ явно видна из структурных данных, полученных в работе [26] при температурах от 250 до 150 К, когда для объяснения экспериментов требуется допустить сосуществование нескольких фаз. По мнению авторов [26], наиболее драматическим аспектом структурных изменений, происходящих между T_c и T_N , является необычный характер ширины брэгговских пиков. Явление, будучи совершенно воспроизводимо, не может быть приписано ни температурному градиенту по образцу, ни кинетике. В указанном промежуточном районе пики образуют ярко выраженную структуру, которая несовместима с размерами частиц или с действием напряжений. Явление также невозможно объяснить на языке модели сосуществования двух фаз. Эти наблюдения могут быть объяснены только либо непрерывным перераспределением решеточных параметров с несколькими максимумами, которые эволюционируют с температурой, либо набором дискретных фаз, каждая из которых имеет когерентную длину, большую, чем внутренняя когерентная длина рентген-лучей (несколько тысяч ангстрем) при условии, что их относительные пропорции изменяются с изменением температуры. Проверка последней модели, основанной на подгонке брэгговского дублета, показала, что для удовлетворительной подгонки в одной точке фазовой диаграммы (160 К) требуется, по крайней мере, четыре фазы [26].

Эту же область можно проследить и на данных ЭПР в области от 265 до 173 К, когда полоса вибронного спектра все увеличивается по интенсивности и положение ее изменяется, а вклад электронной полосы все уменьшается (см. рис. 4 [13]). Так как временное разрешение для первого метода равно 10^{-13} с, а для второго 10^{-10} с, это означает, что короткоживущее состояние в данных системах существует дольше 10^{-13} и 10^{-10} с соответственно. На рис. 5 [27], по данным ЯМР, видно, что переходная область началась при температуре 130 К и не окончилась при 77 К. Временное разрешение этого метода 10^{-8} с. Полезно было бы методы с различным временным разрешением применить к исследованию одного и того же вещества. Тогда, согласно предлагаемой модели, температурное обнаружение нескольких состояний происходило бы в последовательности, определяемой временным разрешением раз-

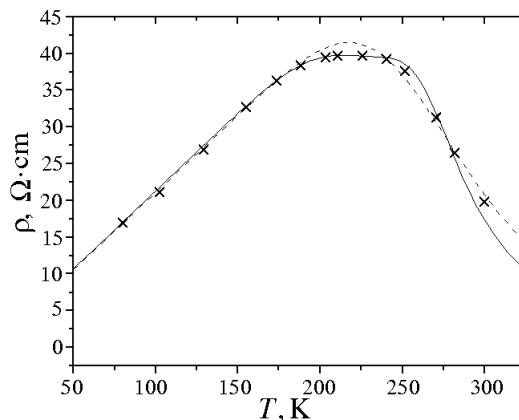


Рис. 10. Переходная область в температурной зависимости электросопротивления манганата. Кривые построены с учетом (—) и без учета (---) вибронного вклада. x – эксперимент

В заключение можно сделать вывод о том, что учет промежуточного состояния, характеризующегося динамическим виброн-электронным равновесием, позволяет лучше описывать наблюдаемые экспериментальные данные, а в некоторых случаях – даже предсказывать характеристики, еще не наблюдаемые. Это видно из анализа влияния давления на величину температуры перехода в сверхпроводящее состояние $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$.

личных экспериментальных методов.

На рис. 10 [13] показано, как согласуются температурные данные по электросопротивлению лантан-кальциевого манганата с предлагаемой моделью в области температур от 240 до 170 К. Принимается, что при температуре выше 240 К система находится в электронном состоянии, ниже 170 К – в вибронном. Переходная область характеризуется неким плато, хорошо описываемым при учете изменяющегося вибронного вклада, который в данном случае определяется как отношение величины намагниченности при данной температуре к величине максимальной (M_T/M_{max}).

1. М.А. Ельяшевич, Спектры редких земель, Гостехтеоретиздат, Москва (1953).
2. B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, Wiley, New York (1965).
3. А.П. Юцис, А.Ю. Савукина, Математические основы теории атома, Минтис, Вильнюс (1973).
4. В.А. Волошин, Влияние давления на спектры редких земель, Наукова думка, Киев (1979).
5. J. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, London (1932).
6. W. Maffitt, W. Thorson, Phys. Rev. **108**, 1251 (1957).
7. И.Б. Берсукер, В.З. Полингер, Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах, Наука, Москва (1983).
8. H.A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. London **A161**, 220 (1937).
9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. 3, Наука, Москва (1974).
10. E. Teller, Physica **114**, 14 (1982).
11. В.А. Волошин, А.А. Гусев, А.И. Дьяченко, И.М. Резник, ЖЭТФ **110**, 2135 (1996).
12. V.A. Voloshin, P.N. Mikheenko, A.A. Gusev, Supercond. Sci. Technol. **11**, 1146 (1998).
13. V.A. Voloshin, A.A. Gusev, I.A. Danilenko, L.I. Medvedeva, A.D. Prokhorov, S.I. Khartsev, Phys. Lett. **A271**, 121 (2000).
14. D.R. Fitzwater, R.E. Rundle, Z. Kristallogr. **112**, 362 (1959).
15. В.А. Волошин, ЖЭТФ **90**, 1336 (1986).
16. V.A. Voloshin, Physica **C168**, 506 (1990).

17. В.А. Волошин, Л.А. Ивченко, В.П. Кондратенко, Влияние высокого давления на спектр поглощения этилсульфата празеодима, Препринт ДонФТИ АН УССР 82–42, Донецк (1982).
18. В.А. Волошин, Л.А. Ивченко, И.М. Крыгин, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, В.И. Рублинецкий, ФТВД вып. 8, 25 (1982).
19. С.Н. Лукин, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе, ФГТ **23**, 3070 (1981).
20. Р.Ф. Клевцова, В.А. Винокуров, П.В. Клевцов, Кристаллография **17**, 284 (1972).
21. P.L. Lee, F. Vohnt, P. Vogel, Phys. Rev. **A9**, 614 (1974).
22. О.И. Сумбаев, УФН **124**, 281 (1978).
23. Б.В. Григорьев, А.И. Егоров, Г.И. Каражанова, Ю.П. Смирнов, А.Е. Советнов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, СФХТ **2**, ¹ 9, 154 (1989).
24. R.C. Karnatak, J.M. Esteva, H. Dexpert, M. Gasgnier, P.E. Caro, L. Albert, Phys. Rev. **B36**, 1745 (1987).
25. A.T. Boothroyd, C.H. Gardiner, S.J.S. Lister, P. Santini, B.D. Rainford, L.D. Noailles, D.B. Currie, R.S. Eccleston, R.I. Bewley, Phys. Rev. Lett. **86**, 2082 (2001).
26. P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P.E. Shiffer, A.P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **75**, 4488 (1995).
27. M.M. Savosta, P. Novak, Z. Jirak et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 4278 (1997).
28. В.А. Волошин, А.А. Гусев, И.А. Даниленко, А.Д. Прохоров, И.М. Резник, С.И. Харцев, Кристаллография **44**, 526 (1999).
29. M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, V. Trouno, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 7963 (1994).
30. C.H. Booth, F. Bridges, J.B. Boyce, T. Claeson, Z.X. Zhao, P. Cervantes, Phys. Rev. **B49**, 3432 (1994).
31. Z. Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nishihara, Phys. Rev. Lett. **80**, 1074 (1998).
32. J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nishihara, T. Matsumoto, Phys. Rev. **B58**, R619 (1998).
33. В.А. Волошин, А.А. Гусев, Г.Г. Левченко, ФТВД **10**, ¹ 3, 56 (2000).
34. Ф.А. Бойко, Г.В. Букин, В.А. Волошин, А.А. Гусев, ФНТ **28**, 138 (2002).

V.A. Voloshin

VIBRON-ELECTRONIC DYNAMIC EQUILIBRIUM FOR SUBSTANCES OF 4*f*- OR 3*d*-CONFIGURATIONS

4*f*- or 3*d*-substances are assumed to be in three states: the electronic one – the bonding between 4*f*- or 3*d*-ion and the environment is determined by outer electrons; the vibronic one – the bonding is determined by 4*f*- or 3*d*-electrons; vibron-electronic dynamic equilibrium. The energy of the states is of close values, thus making the transition from the first one to the second and vice versa easier. The structural, spectral and magnetic properties of dielectrics, metals, semiconductors and superconductors are studied within this model.

Fig. 1. Spectra of caesium and praseodymium double molybdate (*a*) and of praseodymium ethyl sulphate (*b*, *в*) at 4.2 K and pressure, kbar: *a*, *в* – 0, *b* – 30

Fig. 2. Evolution of the peak of 9446 MHz frequency absorption for La_{0.5}Ca_{0.54}MnO_{3+x} depending on temperature, K: 1 – 302, 2 – 283, 3 – 265, 4 – 246, 5 – 173, 6 – 100, 7 – 80

Fig. 3. Changes in the lengths of Mn–O bonds in La_{0.5}Ca_{0.54}MnO_{3+x}: 1, 2 – in the *ac*-plane, 3 – in the *b*-plane

Fig. 4. Paramagnetic to ferromagnetic phase transition ($H = 0.9$ kOe) for $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.54}\text{MnO}_3$

Fig. 5. Temperature dependence of ^{55}Mn NMR spectrum in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (a) and in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (b) [27]

Fig. 6. Schematic explanation of structural data obtained by LTND (a) and XAFS (b) methods: $A = 2.45 \text{ \AA}$, $B = 2.63 \text{ \AA}$, $C = 2.27 \text{ \AA}$; ● – praseodymium ion, O – oxygen ion

Fig. 7. Temperature dependence of electrical resistance of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ in the presence (a) and absence (b) of superconductivity at different pressure, kbar: 1 – 0, 2 – 1.2, 3 – 2.0, 4 – 3.0, 5 – 4.0, 6 – 6.0, 7 – 9.3. Dots – experiment [31], curves – calculation by formula (1)

Fig. 8. Separate contributions of metallic (1, 2, 3) and semiconducting (1', 2', 3') conductivity to total temperature dependence of conductivity at different pressures. In the insert: the value of excessive metallic conductivity as compared to semiconducting one $\Delta\sigma_c = f(p)$ in point T_c

Fig. 9. Change of temperature T_x (curve 1) and T_c (curve 2) as functions of pressure. Dots – experimental data

Fig. 10. Transition region on the temperature dependence of manganate electrical resistance. The curves are constructed with allowance (—) and no allowance (---) for vibronic contribution. × – experiment