

# 研究价涨落化合物的一种新方法

郑 杭

(上海交通大学应用物理系)

1986年6月2日收到

## 提 要

本文讨论两种典型的价涨落化合物——SmB<sub>6</sub>和SmS——的基态性质。由于Sm离子上的定域的直接d-f杂化被反演对称性禁戒,本文采用声子中介的定域的非直接d-f杂化模型。采用正则变换方法处理声子中介的d-f杂化项,得到一个“小极化子”类型的有效哈密顿量。应用自洽场近似处理这个有效哈密顿量,得出基态时的非零能隙和f能级的非整数占有数。这些结果可用以解释在SmB<sub>6</sub>和SmS中观察到的小能隙和价涨落现象。

## 一、引 言

近年来,某些稀土化合物和金属互化物中观察到的价涨落现象在固体物理领域中引起了广泛的兴趣,原因是它们表现出一系列有趣而令人迷惑的反常性质<sup>[1-6]</sup>。迄今虽然在这些反常性质的研究方面已取得了很大的进展,但仍有一些问题未获解决。例如两种Sm离子化合物SmB<sub>6</sub>和SmS<sup>1)</sup>一直引人注意<sup>[1-5]</sup>。在低温区,它们是价涨落的(Sm离子价:~2.67(SmB<sub>6</sub>)<sup>[1,2]</sup>;~2.6(SmS)<sup>[1,2]</sup>),而同时又是小能隙半导体(能隙:~3meV(SmB<sub>6</sub>)<sup>[2]</sup>;~1meV(SmS)<sup>[2]</sup>)。出现小能隙的原因一直是有争议的<sup>[1-5]</sup>。许多关于价涨落现象的理论研究工作都由周期Anderson模型出发<sup>[1-7]</sup>。

$$\hat{H}_{\text{PAM}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{l, \sigma} E_f f_{l\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma} + \sum_l U f_{l\uparrow}^{\dagger} f_{l\downarrow}^{\dagger} f_{l\downarrow} f_{l\uparrow} \\ + \sum_{\mathbf{k}} \sum_l \sum_{\sigma} (V_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} + V_{\mathbf{k}}^* f_{l\sigma}^{\dagger} d_{l\sigma} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}}), \quad (1)$$

$d_{\mathbf{k}\sigma}$ 和 $f_{l\sigma}$ 分别为d和f电子算符, $l$ 为Sm离子格矢。 $V_{\mathbf{k}}$ 为d电子和f电子的杂化矩阵元;实际工作中常令 $V_{\mathbf{k}}$ 与 $\mathbf{k}$ 无关<sup>[4-6]</sup>。由(1)式可见, $V_{\mathbf{k}}$ 与 $\mathbf{k}$ 无关时d-f杂化定域在Sm离子上。如所周知,当 $V_{\mathbf{k}}$ 与 $\mathbf{k}$ 无关时电子态密度分布中将出现一个杂化能隙<sup>[1-5,7]</sup>。但是,大多数价涨落化合物,如SmB<sub>6</sub>和SmS,都具有立方对称性,故Sm离子上的定域的直接d-f杂化被反演对称性禁戒<sup>[7,8]</sup>。为保持宇称守恒,d-f杂化项必须相应于不同Sm离子上的d态和f态,从而 $V_{\mathbf{k}}$ 必与 $\mathbf{k}$ 有关( $V_{\mathbf{k}}$ 应是 $\mathbf{k}$ 的奇函数<sup>[7]</sup>)。Leder和Czychołl指出<sup>[7]</sup>,这样的 $V_{\mathbf{k}}$ 不会产生上述杂化能隙。

1) 本文指金色相SmS。

虽然定域的直接 d-f 杂化被宇称守恒所禁戒, 声子中介的定域非直接杂化 (d-f 杂化伴随着声子的产生与消失) 仍是允许的。文献 [9—11] 在  $\hat{H}_{\text{PAM}}$  中加入如下的非直接杂化项:

$$\hat{H}_{\text{ih}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{l,\sigma} g(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot l} (f_{l\sigma}^{\dagger} d_{l\sigma} + d_{l\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma}) (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{-\mathbf{q}}), \quad (2)$$

其中  $b_{\mathbf{q}}$  为声子算符, 他们<sup>[9—11]</sup>都引进么正变换来消除总哈密顿量  $\hat{H}_{\text{PAM}} + \hat{H}_{\text{ih}}$  中  $g(\mathbf{q})$  的一阶项, 并略去  $g(\mathbf{q})$  的三阶和三阶以上的项。但在价涨落情形, f 能级  $E_f$  处于导带中<sup>[11]</sup>, 略去所有的高阶项是有问题的。

本文由如下的模型哈密顿量出发来讨论价涨落化合物 SmB<sub>6</sub> 和 SmS 的基态性质。

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{(l,l')} \sum_{\sigma} T_{0} d_{l\sigma}^{\dagger} d_{l'\sigma} + \sum_{l,\sigma} E_f f_{l\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma} + \sum_l U f_{l\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma} f_{l\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma} \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{l,\sigma} g(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot l} (f_{l\sigma}^{\dagger} d_{l\sigma} + d_{l\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma}) (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{-\mathbf{q}}) + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}}, \quad (3) \end{aligned}$$

$\omega_{\mathbf{q}}$  为声子频率。(3) 式实际上就是 (1) 和 (2) 式的合并, 只是未包括 (1) 式中的直接 d-f 杂化项。原因如上所述, 定域的直接杂化被禁戒, 非定域的直接杂化又不会产生能隙。(1) 式中 d 能带函数  $E_{\mathbf{k}}$  在 (3) 式中被明确写成紧束缚型能带<sup>[12]</sup>, 求和号  $\sum_{(l,l')}$  表示对最近邻 Sm 离子对求和。不失一般性, 在 (3) 式中已选择 d 能带中心为能量标度的零点。

## 二、么正变换

对哈密顿量  $\hat{H}$  作如下的么正变换:

$$\hat{H} = e^{\hat{R}} \hat{H} e^{-\hat{R}}, \quad (4)$$

$$\hat{R} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,\sigma} \sum_{\mathbf{q}} (g(\mathbf{q}) / \hbar\omega_{\mathbf{q}}) e^{-i\mathbf{q}\cdot l} (f_{l\sigma}^{\dagger} d_{l\sigma} + d_{l\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma}) (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} - b_{-\mathbf{q}}). \quad (5)$$

对  $\hat{H}$  中各项分别作么正变换, 不难证明

$$\begin{aligned} e^{\hat{R}} b_{-\mathbf{q}} e^{-\hat{R}} &= b_{-\mathbf{q}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,\sigma} (g^*(\mathbf{q}) / \hbar\omega_{\mathbf{q}}) e^{i\mathbf{q}\cdot l} (f_{l\sigma}^{\dagger} d_{l\sigma} + d_{l\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma}), \\ e^{\hat{R}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} e^{-\hat{R}} &= b_{\mathbf{q}}^{\dagger} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,\sigma} (g^*(\mathbf{q}) / \hbar\omega_{\mathbf{q}}) e^{i\mathbf{q}\cdot l} (f_{l\sigma}^{\dagger} d_{l\sigma} + d_{l\sigma}^{\dagger} f_{l\sigma}). \quad (6) \end{aligned}$$

引入两个算符函数

$$D_{mn}^{\sigma}(\lambda) = e^{\lambda \hat{R}} d_{m\sigma}^{\dagger} d_{n\sigma} e^{-\lambda \hat{R}}, \quad F_{mn}^{\sigma}(\lambda) = e^{\lambda \hat{R}} f_{m\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} e^{-\lambda \hat{R}}, \quad (7)$$

可以导出如下微分关系:

$$\frac{d}{d\lambda} D_{mn}^{\sigma}(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{g(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} e^{\lambda \hat{R}} (f_{m\sigma}^{\dagger} d_{n\sigma} e^{-i\mathbf{q}\cdot m} - d_{m\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} e^{-i\mathbf{q}\cdot n}) e^{-\lambda \hat{R}} (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} - b_{-\mathbf{q}}), \quad (8)$$

$$\frac{d}{d\lambda} F_{mn}^{\sigma}(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{g(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} e^{\lambda \hat{R}} (d_{m\sigma}^{\dagger} f_{n\sigma} e^{-i\mathbf{q}\cdot m} - f_{m\sigma}^{\dagger} d_{n\sigma} e^{-i\mathbf{q}\cdot n}) e^{-\lambda \hat{R}} (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} - b_{-\mathbf{q}}), \quad (9)$$

$$\frac{d^2}{d\lambda^2} D_{mn}^{\sigma}(\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \frac{g(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} \frac{g(\mathbf{q}')}{\hbar\omega_{\mathbf{q}'}} \{ D_{mn}^{\sigma}(\lambda) (e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot m} + e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot n}) \}$$

$$- F_{m'n}^{\sigma}(\lambda)(e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{m}}e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{n}} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}}e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{m}})\{b_{\mathbf{q}}^{+} - b_{-\mathbf{q}}\}(b_{\mathbf{q}'}^{+} - b_{-\mathbf{q}'})\}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\lambda^2} F_{m'n}^{\sigma}(\lambda) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \frac{g(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} \frac{g(\mathbf{q}')}{\hbar\omega_{\mathbf{q}'}} \{F_{m'n}^{\sigma}(\lambda)(e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{n}} + e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{m}}) \\ &\quad - D_{m'n}^{\sigma}(\lambda)(e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}}e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{m}} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{m}}e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{n}})\}(b_{\mathbf{q}}^{+} - b_{-\mathbf{q}})(b_{\mathbf{q}'}^{+} - b_{-\mathbf{q}'}). \end{aligned} \quad (11)$$

(10) 和 (11) 式组成二阶微分方程组, 该两式相加和相减可得到

$$\begin{aligned} &\frac{d^2}{d\lambda^2} (D_{m'n}^{\sigma}(\lambda) + F_{m'n}^{\sigma}(\lambda)) \\ &= (D_{m'n}^{\sigma}(\lambda) + F_{m'n}^{\sigma}(\lambda)) \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{g(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} (e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{m}} - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}})(b_{\mathbf{q}}^{+} - b_{-\mathbf{q}}) \right\}^2, \\ &\frac{d^2}{d\lambda^2} (D_{m'n}^{\sigma}(\lambda) - F_{m'n}^{\sigma}(\lambda)) \\ &= (D_{m'n}^{\sigma}(\lambda) - F_{m'n}^{\sigma}(\lambda)) \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{g(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} (e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{m}} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}})(b_{\mathbf{q}}^{+} - b_{-\mathbf{q}}) \right\}^2. \end{aligned} \quad (12)$$

微分方程组 (12) 的初值条件 ( $\lambda = 0$ ) 可由 (7), (8), (9) 式得出. 由常系数线性微分方程的一般理论可得到 (12) 式的解为

$$\begin{aligned} D_{m'n}^{\sigma}(\lambda) + F_{m'n}^{\sigma}(\lambda) &= (d_{m\sigma}^{+}f_{n\sigma} + f_{m\sigma}^{+}d_{n\sigma})\text{sh}(\lambda\hat{B}(\mathbf{n} - \mathbf{m})) \\ &\quad + (d_{m\sigma}^{+}d_{n\sigma} + f_{m\sigma}^{+}f_{n\sigma})\text{ch}(\lambda\hat{B}(\mathbf{n} - \mathbf{m})), \\ D_{m'n}^{\sigma}(\lambda) - F_{m'n}^{\sigma}(\lambda) &= (d_{m\sigma}^{+}f_{n\sigma} - f_{m\sigma}^{+}d_{n\sigma})\text{sh}(\lambda\hat{B}(\mathbf{n} + \mathbf{m})) \\ &\quad + (d_{m\sigma}^{+}d_{n\sigma} - f_{m\sigma}^{+}f_{n\sigma})\text{ch}(\lambda\hat{B}(\mathbf{n} + \mathbf{m})). \end{aligned} \quad (13)$$

这里

$$\hat{B}(\mathbf{n} \pm \mathbf{m}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{g(\mathbf{q})}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} (e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}} \pm e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{m}})(b_{\mathbf{q}}^{+} - b_{-\mathbf{q}}). \quad (14)$$

由 (6) 和 (13) 式容易得到 (4) 式变换后的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2} E_{\mathbf{t}} \sum_{\mathbf{l}, \sigma} (d_{\mathbf{l}\sigma}^{+} d_{\mathbf{l}\sigma} + f_{\mathbf{l}\sigma}^{+} f_{\mathbf{l}\sigma}) - \frac{1}{2} E_{\mathbf{t}} \sum_{\mathbf{l}, \sigma} (d_{\mathbf{l}\sigma}^{+} d_{\mathbf{l}\sigma} - f_{\mathbf{l}\sigma}^{+} f_{\mathbf{l}\sigma}) \text{ch} \hat{B}(\mathbf{l} + \mathbf{l}) \\ &\quad - \frac{1}{2} E_{\mathbf{t}} \sum_{\mathbf{l}, \sigma} (d_{\mathbf{l}\sigma}^{+} f_{\mathbf{l}\sigma} - f_{\mathbf{l}\sigma}^{+} d_{\mathbf{l}\sigma}) \text{sh} \hat{B}(\mathbf{l} + \mathbf{l}) \\ &\quad - \frac{T_0}{2} \sum_{(\mathbf{l}, \mathbf{l}')} \sum_{\sigma} \{d_{\mathbf{l}\sigma}^{+} d_{\mathbf{l}'\sigma} (\text{ch} \hat{B}(\mathbf{l}' - \mathbf{l}) + \text{ch} \hat{B}(\mathbf{l}' + \mathbf{l})) + f_{\mathbf{l}\sigma}^{+} f_{\mathbf{l}'\sigma} (\text{ch} \hat{B}(\mathbf{l}' - \mathbf{l}) \\ &\quad - \text{ch} \hat{B}(\mathbf{l}' + \mathbf{l})) + (d_{\mathbf{l}\sigma}^{+} f_{\mathbf{l}'\sigma} - f_{\mathbf{l}\sigma}^{+} d_{\mathbf{l}'\sigma}) (\text{sh} \hat{B}(\mathbf{l}' - \mathbf{l}) + \text{sh} \hat{B}(\mathbf{l}' + \mathbf{l}))\} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{+} b_{\mathbf{q}} - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}, \sigma} \sum_{\mathbf{n}, \sigma'} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|g(\mathbf{q})|^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{m}-\mathbf{n})} (f_{m\sigma}^{+} d_{m\sigma} + d_{m\sigma}^{+} f_{m\sigma}) (f_{n\sigma'}^{+} d_{n\sigma'} \\ &\quad + d_{n\sigma'}^{+} f_{n\sigma'}) + \frac{U}{4} \sum_{\mathbf{l}} \{d_{\mathbf{l}}^{+} d_{\mathbf{l}} (1 - \text{ch} \hat{B}(\mathbf{l} + \mathbf{l})) + f_{\mathbf{l}}^{+} f_{\mathbf{l}} (1 + \text{ch} \hat{B}(\mathbf{l} + \mathbf{l})) \\ &\quad + (d_{\mathbf{l}}^{+} f_{\mathbf{l}} - f_{\mathbf{l}}^{+} d_{\mathbf{l}}) \text{sh} \hat{B}(\mathbf{l} + \mathbf{l})\} \{d_{\mathbf{l}}^{+} d_{\mathbf{l}} (1 - \text{ch} \hat{B}(\mathbf{l} + \mathbf{l})) \\ &\quad + f_{\mathbf{l}}^{+} f_{\mathbf{l}} (1 + \text{ch} \hat{B}(\mathbf{l} + \mathbf{l})) + (d_{\mathbf{l}}^{+} f_{\mathbf{l}} - f_{\mathbf{l}}^{+} d_{\mathbf{l}}) \text{sh} \hat{B}(\mathbf{l} + \mathbf{l})\}. \end{aligned} \quad (15)$$

变换到这里是严格进行的, 没有引入近似. 变换 (4), (5) 式与讨论小极化子问题时采用的么正变换有相似之处<sup>[12,13]</sup>; 变换后的  $\hat{H}$  也与小极化子问题的变换哈密顿量有相似的类型<sup>[12,13]</sup>. 当然, 变换过程 (6)–(15) 式比小极化子情形要复杂, 原因是本文哈密顿量 (3) 式

比小极化子哈密顿量<sup>[12,13]</sup>要复杂得多。物理图景也不同: 小极化子一般相应于绝缘晶体中单个载流子, 可不考虑它们间的相互作用<sup>[12,13]</sup>; 但本文描述的系统相互作用不可忽略, 因为载流子数可以与原胞数同数量级。

在小极化子问题的处理中<sup>[12,13]</sup>, 认为低温下声子系统的对角跃迁起主要作用, 非对角跃迁的几率极小, 从而小极化子仍作能带运动, 只是能带宽度受到声子作用的重整。这种办法实际上是窄能带近似, 即认为能带运动项可以用微扰法处理, 但电声子作用项不能用微扰法处理<sup>[12,13]</sup>。本文以类似的思想来处理  $\hat{H}$ : 在低温下只考虑声子系统的对角跃迁, 略去非对角跃迁的作用。理由是价涨落化合物一般满足窄能带近似的要求<sup>[1,3,4]</sup>, 而且  $\hat{H}$  中  $-E_f$  也是能带宽度量级<sup>[4]</sup>。只计入声子系统的对角跃迁相应于作如下系综平均<sup>[12,13]</sup>:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \text{Tr} \left( \hat{H} \exp \left( -\beta \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right) \right) / \text{Tr} \left( \exp \left( -\beta \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right) \right), \quad (16)$$

$\beta = 1/k_B T$ 。作出 (16) 式中热平均可求得有效哈密顿量如下:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{eff}} = & \sum_{i,\sigma} (E'_d d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + E'_f f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma}) - \sum_{(i,i')} \sum_{\sigma} (T_d d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i'\sigma} + T_f f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i'\sigma}) \\ & + U_d \sum_i d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} d_{i\sigma} + U_f \sum_i f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} f_{i\sigma} + U_{fd} \sum_{i,\sigma} d_{i\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} \\ & - \sum_{m,\sigma} \sum_{n,\sigma'} J_{mn} (f_{m\sigma}^{\dagger} d_{m\sigma} + d_{m\sigma}^{\dagger} f_{m\sigma}) (f_{n\sigma'}^{\dagger} d_{n\sigma'} + d_{n\sigma'}^{\dagger} f_{n\sigma'}) \\ & - U_{fd} \sum_i (f_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} - d_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma}) (f_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} - d_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma}), \end{aligned} \quad (17)$$

其中

$$\frac{E'_d}{E'_f} = \frac{1}{2} E_f (1 \mp e^{-2\alpha}) \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} (|g(\mathbf{q})|^2 / (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2) \coth(\beta \hbar \omega_{\mathbf{q}} / 2); \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{T_d}{T_f} = & \frac{T_0}{2} \left\{ \exp \left[ -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} (|g(\mathbf{q})| / \hbar \omega_{\mathbf{q}})^2 S(\mathbf{q}) \coth(\beta \hbar \omega_{\mathbf{q}} / 2) \right] \right. \\ & \left. \pm \exp \left[ -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} (|g(\mathbf{q})| / \hbar \omega_{\mathbf{q}})^2 C(\mathbf{q}) \coth(\beta \hbar \omega_{\mathbf{q}} / 2) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Delta} \sum_i \sin^2 \left( \frac{\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\delta}}{2} \right), \quad C(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Delta} \sum_i \cos^2 \left( \frac{\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\delta}}{2} \right);$$

$$J_{mn} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} (|g(\mathbf{q})|^2 / \hbar \omega_{\mathbf{q}}) \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{m} - \mathbf{n})); \quad (21)$$

$$\frac{U_f}{U_d} = \frac{U}{4} \left( \frac{3}{2} \pm 2e^{-2\alpha} + \frac{1}{2} e^{-8\alpha} \right); \quad U_{fd} = \frac{U}{8} (1 - e^{-8\alpha}); \quad (22)$$

其中  $\Delta$  为最近邻 Sm 离子数,  $\boldsymbol{\delta}$  为连接最近邻 Sm 离子对的矢量。由 (18) 式,

$$E'_d - E'_f < -E_f;$$

参量的这种重整化类似于 f 能级的某种提升效应。但本文得到这一结果的方式不同于通常的“提升模型”<sup>[3,4,14]</sup>。

## 三、自洽场近似和格林函数计算

为计算较简单而又能看清主要物理结果,在本文以下的计算中将近似取  $J_{mn} = J_0 \delta_{mn}$ , 即令  $\hat{H}_{\text{eff}}$  中的关联项是完全局域的<sup>[9-11]</sup>. 按 Zubarev<sup>[13]</sup> 的办法定义格林函数

$$\begin{aligned} G_{ij}^{d\sigma}(E) &= \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^{d\sigma}(E) = \sum_{i-j} G_{ij}^{d\sigma}(E) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{i}-\mathbf{j})}; \\ G_{ij}^{f\sigma}(E) &= \langle\langle f_{i\sigma}; f_{j\sigma}^+ \rangle\rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^{f\sigma}(E) = \sum_{i-j} G_{ij}^{f\sigma}(E) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{i}-\mathbf{j})}; \\ G_{ij}^{df\sigma}(E) &= \langle\langle d_{i\sigma}; f_{j\sigma}^+ \rangle\rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^{df\sigma}(E) = \sum_{i-j} G_{ij}^{df\sigma}(E) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{i}-\mathbf{j})}; \\ G_{ij}^{fd\sigma}(E) &= \langle\langle f_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^{fd\sigma}(E) = \sum_{i-j} G_{ij}^{fd\sigma}(E) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{i}-\mathbf{j})}. \end{aligned} \quad (23)$$

由有效哈密顿量  $\hat{H}_{\text{eff}}$  求格林函数运动方程<sup>[15]</sup>, 对运动方程链作自洽场近似退耦处理, 得

$$\begin{aligned} (E - E'_d + U_d(1 - n_d) + U_{fd}(1 - n_f) + J_0 - 2J_0 n_f) G_{ij}^{d\sigma}(E) &= \delta_{ij} \\ &- \sum_{\langle i, l \rangle} T_d G_{il}^{d\sigma}(E) - J_0(4\langle f^+ d \rangle + 4\langle d^+ f \rangle + 2\langle f d^+ \rangle) G_{ij}^{fd\sigma}(E), \end{aligned} \quad (24a)$$

$$\begin{aligned} (E - E'_f + U_f(1 - n_f) + U_{fd}(1 - n_d) + J_0 - 2J_0 n_d) G_{ij}^{f\sigma}(E) &= \delta_{ij} \\ &- \sum_{\langle i, l \rangle} T_f G_{il}^{f\sigma}(E) - J_0(4\langle f^+ d \rangle + 4\langle d^+ f \rangle + 2\langle d f^+ \rangle) G_{ij}^{df\sigma}(E), \end{aligned} \quad (24b)$$

$$\begin{aligned} (E - E'_d + U_d(1 - n_d) + U_{fd}(1 - n_f) + J_0 - 2J_0 n_f) G_{ij}^{df\sigma}(E) \\ = - \sum_{\langle i, l \rangle} T_d G_{il}^{df\sigma}(E) - J_0(4\langle f^+ d \rangle + 4\langle d^+ f \rangle + 2\langle f d^+ \rangle) G_{ij}^{fd\sigma}(E), \end{aligned} \quad (24c)$$

$$\begin{aligned} (E - E'_f + U_f(1 - n_f) + U_{fd}(1 - n_d) + J_0 - 2J_0 n_d) G_{ij}^{fd\sigma}(E) \\ = - \sum_{\langle i, l \rangle} T_f G_{il}^{fd\sigma}(E) - J_0(4\langle f^+ d \rangle + 4\langle d^+ f \rangle + 2\langle d f^+ \rangle) G_{ij}^{df\sigma}(E). \end{aligned} \quad (24d)$$

在(24a)–(24d)式中作自洽场近似退耦时,已考虑到在系统中不存在平移对称性破缺现象,所以令各个格位的平均值相同,或者说令平均值与格位指标无关:  $\langle d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = \langle d_{\sigma}^+ d_{\sigma} \rangle$ ,  $\langle f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} \rangle = \langle f_{\sigma}^+ f_{\sigma} \rangle$ . 本文中不考虑磁性有序结构,因而两种自旋方向等价:

$$\langle d_i^+ d_i \rangle = \langle d_i^+ d_i \rangle = n_d, \quad \langle f_i^+ f_i \rangle = \langle f_i^+ f_i \rangle = n_f.$$

另外,在上述的自洽场近似退耦中,已引入如下的反常平均值:  $\langle f_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = \langle f_{\sigma}^+ d_{\sigma} \rangle = \langle f^+ d \rangle$  和  $\langle d_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} \rangle = \langle d_{\sigma}^+ f_{\sigma} \rangle = \langle d^+ f \rangle$ ; 反常平均值的具体数值将要在以下由自洽方程来定出. 可以看出,如果  $\langle f^+ d \rangle = \langle d^+ f \rangle = 0$ , 则体系状态保持反演对称性. 如果  $\langle f^+ d \rangle$  和  $\langle d^+ f \rangle$  都不为零,则体系状态是反演对称破缺的. 我们以下要说明: 基态时,  $\langle f^+ d \rangle$  和  $\langle d^+ f \rangle$  不为零的态的能量要低于  $\langle f^+ d \rangle = \langle d^+ f \rangle = 0$  的态,所以基态时体系状态是反演对称破缺的. 不失一般性,可设  $\langle f^+ d \rangle$  为实数,从而  $\langle f^+ d \rangle = \langle d^+ f \rangle$ , 因为位相因子可吸收到(23)式格林函数的定义中去. 对(24a)–(24d)各式作 Fourier 变换可得一代数方程组,解之得

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}^{d\sigma}(E) &= \{((E_f(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})))/(E - E_-(\mathbf{k}))) + (E_+(\mathbf{k}) \\ &- E_f(\mathbf{k}))/ (E - E_+(\mathbf{k}))\} / (E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})), \end{aligned} \quad (25a)$$

$$G_{\mathbf{k}}^{i\sigma}(E) = \{((E_d(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})))/(E - E_-(\mathbf{k}))) + (E_+(\mathbf{k}) - E_d(\mathbf{k}))/(E - E_+(\mathbf{k}))\}/(E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})), \quad (25b)$$

$$G_{\mathbf{k}}^{df\sigma}(E) = G_{\mathbf{k}}^{fd\sigma}(E) = G\{(1/(E - E_-(\mathbf{k}))) - 1/(E - E_+(\mathbf{k}))\}/(E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})), \quad (25c)$$

其中

$$G = 6J_0\langle f^+d \rangle, \quad (26)$$

$$E_d(\mathbf{k}) = E'_d + \frac{T_d}{T_0} E_{\mathbf{k}} - U_d(1 - n_d) - U_{fd}(1 - n_f) - J_0 + 2J_0n_f,$$

$$E_f(\mathbf{k}) = E'_f + \frac{T_f}{T_0} E_{\mathbf{k}} - U_f(1 - n_f) - U_{fd}(1 - n_d) - J_0 + 2J_0n_d,$$

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(E_d(\mathbf{k}) + E_f(\mathbf{k})) \pm \frac{1}{2}\{(E_d(\mathbf{k}) - E_f(\mathbf{k}))^2 + 4G^2\}^{\frac{1}{2}}. \quad (27)$$

$E_{\mathbf{k}}$  是未加入电声子相互作用时 d 电子的能带函数.

根据格林函数理论<sup>[12,15]</sup>, 各平均值可如下算出:

$$n_d = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle d_{\mathbf{k}}^+ d_{\mathbf{k}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E) \text{Im} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^{dd}(E) \right\}, \quad (28)$$

$$n_f = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle f_{\mathbf{k}}^+ f_{\mathbf{k}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E) \text{Im} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^{ff}(E) \right\}, \quad (29)$$

$$\langle f^+d \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle f_{\mathbf{k}}^+ d_{\mathbf{k}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E) \text{Im} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^{df}(E) \right\}; \quad (30)$$

$f(E)$  为 Fermi 函数:  $f(E) = 1/(\exp(\beta(E - \mu)) + 1)$ ,  $\mu$  为 Fermi 能级.  $\mu$  可用以下方式定出: 设  $N_c$  为系统中总电子数, 则

$$2(n_d + n_f) = N_c/N, \quad (31)$$

由 (28), (29) 和 (31) 式就可以定  $\mu$ . (31) 式是总电子数守恒的要求.

由 (25c), (26) 及 (30) 式可以得出

$$G = 6J_0\langle f^+d \rangle = 6J_0 \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E) \cdot \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G\{\delta(E - E_-(\mathbf{k})) - \delta(E - E_+(\mathbf{k}))\}/(E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})). \quad (32)$$

容易看出, (32) 式具有平凡解  $G = 0$ , 这个解保持反演对称性. 在特定的条件下 (例如在本文以下要讨论的基态), (32) 式还可以有  $G \neq 0$  的非平凡解, 这正是我们的兴趣所在.  $G \neq 0$  的态是反演对称破缺态. 从物理角度来看,  $\langle f^+d \rangle$  和  $\langle d^+f \rangle$  不等于零表明存在局域的激子型关联<sup>[4,10,11]</sup>, 即由于相互作用而在局域位置上形成 d 电子与 f 空穴或 d 空穴与 f 电子的激子型凝聚. 这种凝聚与金属超导相的 Cooper 对凝聚有某些相似之处.

#### 四、数值计算结果和讨论

以下计算只对  $T = 0$  的基态进行,  $T \neq 0$  的热平衡态性质将另文讨论.  $T = 0$  时 Fermi 函数  $f(E)$  是阶梯函数, 并且 (19) 式

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} |g(\mathbf{q})|^2 / (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2 = \frac{J_0}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} = J_0/\hbar\omega_0, \quad (33)$$

因为  $T = 0$  时  $\coth(\beta\hbar\omega_q/2) = 1$ . (33) 式中  $\omega_0$  的定义为

$$\frac{1}{\hbar\omega_0} = \frac{1}{N} \sum_q \frac{1}{\hbar\omega_q}, \quad (34)$$

$\omega_0$  可以认为是声子的某种特征频率. 在 (20) 式指数上的求和式中把  $\frac{1}{\hbar\omega_q}$  近似地换作

$$\frac{1}{\hbar\omega_0} \text{ 而从求和号中提出, 再注意到 } \frac{1}{N} \sum_q S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_q C(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}, \text{ 可以得出}$$

$$T_d = T_0 e^{-\alpha}, \quad T_f = 0.$$

我们将只考虑  $n_f + n_d = 1$  的情形, 这正是 SmB<sub>6</sub> 和 SmS 满足的条件<sup>[4-5]</sup>. 设能带函数  $E_{\mathbf{k}}$  相应的态密度为常数分布<sup>[16]</sup>,

$$\rho(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_{\mathbf{k}}) = \begin{cases} 1/2D & |E| < D, \\ 0 & |E| > D. \end{cases} \quad (35)$$

对窄能带情形, 这是一个好的近似<sup>[16]</sup>. (28), (29) 和 (30) 式中的  $\mathbf{k}$  求和都可以利用 (35) 式而转换为积分<sup>[16]</sup>

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} F(E_{\mathbf{k}}) = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) F(\varepsilon) = \frac{1}{2D} \int_{-D}^D d\varepsilon F(\varepsilon). \quad (36)$$

由 (31) 式来定  $\mu(T = 0)$ , 现在 (31) 式是  $n_f + n_d = 1$ . 以 (25a) 和 (25b) 式代入 (28), (29) 式, 并求和, 得

$$\begin{aligned} 1 = n_d + n_f &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E) \text{Im} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (G_{\mathbf{k}}^d(E) + G_{\mathbf{k}}^f(E)) \right\} \\ &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\mu} dE \text{Im} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [1/(E - E_-(\mathbf{k})) + 1/(E - E_+(\mathbf{k}))] \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

此式以隐函数形式给出  $\mu$  的解. 由于 (37) 式中两项  $1/(E - E_-(\mathbf{k}))$  和  $1/(E - E_+(\mathbf{k}))$  的权重都为 1, 容易知道, 只要  $E_+(\mathbf{k})$  带与  $E_-(\mathbf{k})$  带之间存在一个有限大小的能隙  $E_g$

$$E_g = E_+(E_{\mathbf{k}} = -D) - E_-(E_{\mathbf{k}} = D) > 0, \quad (38)$$

即  $E_+(\mathbf{k})$  带的下限与  $E_-(\mathbf{k})$  带的上限之差大于零, 则 Fermi 能级  $\mu$  就处在这个能隙之中,

$$\mu = E_-(E_{\mathbf{k}} = D) + E_g/2 \quad (T = 0 \text{ 时}), \quad (39)$$

因此系统将表现出小能隙半导体的行为. 下面我们要具体求出这个能隙  $E_g$  的大小. 由 (38) 和 (27) 式可见, 为求  $E_g$  必须先求出  $n_d(n_f = 1 - n_d)$  和  $G$ . 由 (28) 和 (32) 式,  $T = 0$  时

$$\begin{aligned} n_d &= \int_{-\infty}^{\mu} dE \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \{ (E_f(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})) / (E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})) \} \delta(E - E_-(\mathbf{k})) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (E_f(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})) / (E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})), \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} G &= 6J_0 \langle f^+ d \rangle = 6J_0 \int_{-\infty}^{\mu} dE \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G \delta(E - E_-(\mathbf{k})) / (E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} 6J_0 G / (E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})). \end{aligned} \quad (41)$$

显然,  $G = 0$  是 (41) 式的平凡解, 如前所述, 这是保持反演对称性的态. 以  $G = 0$  代入 (27) 式求  $E_+(E_{\mathbf{k}} = -D)$  和  $E_-(E_{\mathbf{k}} = D)$  的值, 可以证明此时

$$E_+(E_{\mathbf{k}} = -D) = E_-(E_{\mathbf{k}} = D),$$

即  $E_g = 0$  ((38) 式). 这说明  $G = 0$  时能隙消失. 我们有兴趣的是  $G \neq 0$  的解, 它满足

$$1 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} 6J_0 / (E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k})), \quad (42)$$

这是 (41) 式两边除以  $G$  得到的. 由 (27) 式可以证明, 只要  $G \neq 0$ , 总有

$$E_+(E_{\mathbf{k}} = -D) > E_-(E_{\mathbf{k}} = D).$$

或者说只要  $G \neq 0$  就存在有限大小的能隙  $E_g$ . 我们以下的计算将具体证明这一点. 存在有限大小的能隙使系统总能量降低, 所以  $G \neq 0$  的态比  $G = 0$  的态具有更低的能量. 这是系统的基态为  $G \neq 0$  的反演对称破缺态的物理原因.

采用 (36) 式的办法, (40) 和 (42) 式中的积分都可以进行到底. 做出积分并对  $n_d$  和  $G$  解出, 结果为:

$$\begin{aligned} n_d &= \frac{e^{-\alpha} [(\exp(e^{-\alpha}/3J'_0) + 1) / (\exp(e^{-\alpha}/3J'_0) - 1)] - A}{C + 2e^{-\alpha} (\exp(e^{-\alpha}/3J'_0) + 1) / (\exp(e^{-\alpha}/3J'_0) - 1)}, \\ G/D &= [2n_d e^{-\alpha} / (\exp(e^{-\alpha}/3J'_0) - 1)]^{\frac{1}{2}} \cdot [A + Cn_d + e^{-\alpha} \\ &\quad + 2n_d e^{-\alpha} / (\exp(e^{-\alpha}/3J'_0) - 1)]^{\frac{1}{2}}, \\ A &= 2J'_0 - U'/4 + (U'/2 - \varepsilon_f) e^{-2\alpha} - \frac{U'}{4} e^{-3\alpha}, \\ C &= U'/2 + \frac{U'}{2} e^{-3\alpha} - 4J'_0, \end{aligned} \quad (43)$$

其中  $J'_0 = J_0/D$ ,  $U' = U/D$ ,  $\varepsilon_f = E_f/D$ . 由 (43) 式解出  $G$  和  $n_d$  后, 就可以由 (38) 式解出能隙  $E_g$ , 由 (39) 式解出 Fermi 能级  $\mu$ .

对价涨落化合物  $\text{SmB}_6$  和  $\text{SmS}$  来说,  $\text{Sm}$  离子存在两种价态:  $\text{Sm}^{2+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$ <sup>[3]</sup>;  $\text{Sm}^{2+}$  是自旋单态,  $\text{Sm}^{3+}$  则有自旋简并度. 在本文的模型中(周期 Anderson 模型), 已设  $\text{Sm}^{3+}$  态的自旋简并重数为二<sup>[3]</sup>, 即  $\text{Sm}^{3+}$  态相应于局域  $f$  轨道上只有一个  $f$  电子, 自旋或向上或向下; 而  $\text{Sm}^{2+}$  态则相应于局域  $f$  轨道上有两个  $f$  电子, 自旋分别向上和向下. 因此在我们的模型中, 处于  $\text{Sm}^{3+}$  态的离子总数应为

$$(1 - n_{f\uparrow})N + (1 - n_{f\downarrow})N = n_{d\uparrow}N + n_{d\downarrow}N = 2n_dN.$$

这样,  $2n_d$  可用来表示  $\text{Sm}$  离子的价态; 具体地说,  $\nu = 2 + 2n_d$  表征了  $\text{Sm}$  离子的离子价(加 2 是因为  $\text{Sm}$  离子价在 2 与 3 之间).

图 1 和表 1 给出数值计算结果. 所有有能量量纲的量都以半带宽  $D$  作单位, 如

$$\hbar\omega'_0 = \hbar\omega_0/D$$

等. 取  $\varepsilon_f = -1$ , 即未计入电声子相互作用前  $f$  能级与导带底重合<sup>[3]</sup>.  $U'$  则取了两种值 0 (图 1(a)) 和 4 (图 1(b));  $U' = 0$  即  $U = 0$  时 (3) 式与文献 [9] 的哈密顿量一致, 此时不考虑电子间的直接库仑排斥作用;  $U' = 4$  则比较接近对价涨落化合物中  $f$  电子间 Hubbard 型库仑作用强度的估计<sup>[2,3]</sup>.  $\hbar\omega'_0 = \hbar\omega_0/D$  采用三种值: 0.01; 0.015 和 0.02. 理由是  $D$  一般具有 1eV 量级<sup>[2,3]</sup>, 而典型的声子频率一般为 10—20 meV 量级<sup>[2,3]</sup>.



表 1  $\nu$  和  $E_g$  在几种情形下的计算值

	$\varepsilon_t = -1$ $U' = 0$ $\hbar\omega_0^* = 0.01$	-1 4 0.01	-1 0 0.015	-1 4 0.015	-1 0 0.02	-1 4 0.02	-0.8 0 0.01	-0.8 4 0.01
$J_0' = 0.011$	2.64 $2.77 \times 10^{-3}$	2.75 $2.75 \times 10^{-3}$	2.50 $4.77 \times 10^{-3}$	2.52 $5.96 \times 10^{-3}$	2.40 0	2.36 0	2.71 $2.77 \times 10^{-3}$	2.76 $2.77 \times 10^{-3}$
0.014	2.72 $1.39 \times 10^{-3}$	2.85 $1.39 \times 10^{-3}$	2.58 $6.76 \times 10^{-3}$	2.66 $6.75 \times 10^{-3}$	2.47 $7.27 \times 10^{-6}$	2.50 $7.15 \times 10^{-6}$	2.78 $1.39 \times 10^{-3}$	2.86 $1.39 \times 10^{-3}$
0.017	2.79 0.01	2.91 0.01	2.64 $1.17 \times 10^{-3}$	2.76 $1.17 \times 10^{-3}$	2.54 $1.96 \times 10^{-4}$	2.61 $1.96 \times 10^{-4}$	2.83 0.01	2.92 0.01
0.02	2.85 0.032	2.95 0.032	2.70 $6.60 \times 10^{-3}$	2.83 $6.60 \times 10^{-3}$	2.59 $1.60 \times 10^{-3}$	2.69 $1.60 \times 10^{-3}$	2.88 0.032	2.95 0.032
0.023	2.91 0.061	2.97 0.061	2.75 0.02	2.88 0.02	2.64 $6.50 \times 10^{-3}$	2.76 $6.50 \times 10^{-3}$	2.93 0.061	2.97 0.061
0.026	2.95 0.093	2.98 0.093	2.81 0.041	2.92 0.041	2.69 0.017	2.82 0.017	2.96 0.093	2.98 0.093

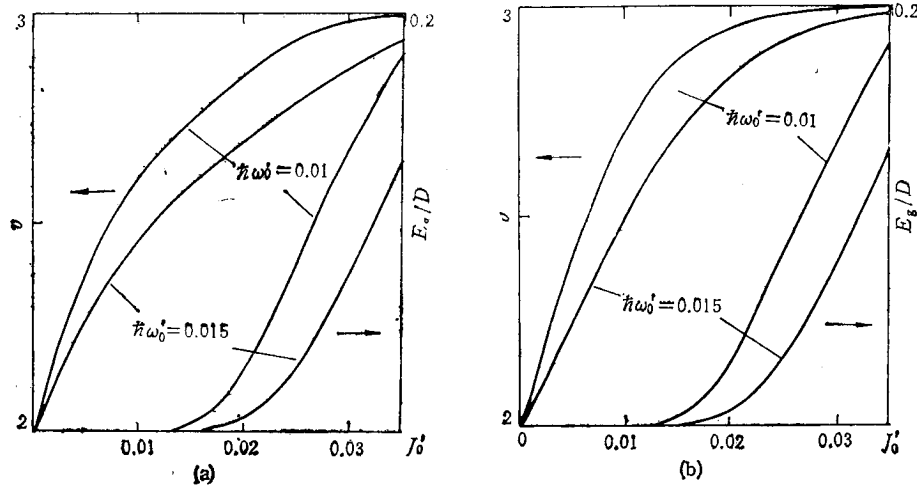
图 1  $\nu$  和  $E_g/D$  随  $J_0'$  的变化关系

图 1 中  $J_0'$  的范围取在 0—0.035 之间。 $J_0'$  的具体数值当然与系统结构有关，其变化则可以由压力或化学组分的变化而引起。由图 1 可见，随着  $J_0'$  增大，涨落价  $\nu$  和能隙  $E_g$  都增大。对不同的  $\hbar\omega_0^*$ ，曲线间的差异较明显；但对  $U' = 0$  和  $U' = 4$  的曲线之间并无显著差异，这可能说明本文对与  $U$  有关的项所作的 Hartree-Fock 型退耦处理太粗糙了。

表 1 中列出不同的  $\varepsilon_t$ ， $U'$ ， $\hbar\omega_0^*$ ， $J_0'$  取值所对应的  $\nu$  和  $E_g/D$ ，每一格数据中上面是  $\nu$ ，下面是  $E_g/D$ 。由表 1 可见，对所列的几种有代表性的情况，当  $J_0'$  在 0.014—0.02 的合理范围中时， $\nu$ ， $E_g/D$  的计算值与 SmB<sub>6</sub>，SmS 的实验数据 (SmB<sub>6</sub><sup>[1,2]</sup>:  $\nu \sim 2.67$ ,  $E_g \sim 3\text{meV}$ ; SmS<sup>[1,2]</sup>:  $\nu \sim 2.6$ ,  $E_g \sim 1\text{meV}$ ) 在数量级上一致。如果照定域的直接 d-f 杂化模型做 (不考虑宇称禁戒)，由于 (1) 式中  $|V_{\mathbf{k}}|$  的量级大约为  $0.05 \text{eV}^{1/2}$ ，由此得到的杂化能隙要比 SmB<sub>6</sub> 和 SmS 的实际情况大一个数量级。因此，我们认为，在 SmB<sub>6</sub> 和 SmS 中观察到的

能隙很可能是本文中所讨论的由声子中介的间接杂化而诱导出来的杂化能隙。

表 1 同时列出  $\varepsilon_f = -0.8$  的情形, 以资对照。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] J. M. Lawrence *et al.*, *Rep. Prog. Phys.*, **44**(1981), 1.
- [ 2 ] N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov, *Adv. Phys.*, **33**(1984), 373.
- [ 3 ] J. H. Jefferson, K. W. H. Stevens, *J. Phys. C*, **11**(1978), 3919.
- [ 4 ] D. I. Khomskii, in *Quantum Theory of Solids*, ed. by I. M. Lifshits, MIR Publishers, Moscow, (1982), p. 70.
- [ 5 ] V. Yu Irkhin, M. I. Katsnelson, *J. Phys. C*, **17**(1984), L699.
- [ 6 ] T. M. Rice, K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 995.
- [ 7 ] H. J. Leder, G. Czycholl, in *Valence Fluctuation in Solids*, ed. by L. M. Falicov, *et al.*, Amsterdam, North-Holland (1981), p. 237.
- [ 8 ] Tsung-han Lin, L. M. Falicov, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 857.
- [ 9 ] I. N. Karnaukhov, *Fiz. Nizk. Temp.*, **8**(1982), 308.
- [ 10 ] J. Giner, F. Brouers, *Phys. Rev.* **B25**(1982), 5214.
- [ 11 ] M. D. Nunez-Regueiro, M. Avignon, *J. Magn. Magn. Mat.*, **47 & 48**(1985), 302.
- [ 12 ] 李正中, 固体理论, 高等教育出版社, 北京, (1985).
- [ 13 ] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Plenum Press, New York and London, (1981), Chapter 6.
- [ 14 ] 陈长风、章立源, 物理学报, **34**(1985), 1442.
- [ 15 ] D. N. Zubarev, *Usp. Fiz. Nauk*, **71**(1960), 71.
- [ 16 ] C. Lacroix, M. Cyrot, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 1969.

## A NEW APPROACH TO INVESTIGATING THE VALENCE FLUCTUATION COMPOUNDS

ZHENG HANG

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University)

### ABSTRACT

The ground state properties of the Sm-based valence fluctuation compounds are discussed by introducing an indirect on-site hybridization mediated by phonons, as the direct on-site hybridization is forbidden by inversion symmetry. The Hamiltonian including this indirect hybridization is transformed into an effective Hamiltonian of a "small polaron" type by means of a canonical transformation. A self-consistent field approximation is used, a non-zero energy gap and the noninteger occupation of the f level have been given. The results obtained can be used to explain the small energy gap and the valence fluctuation phenomena observed in SmB<sub>6</sub> and SmS.