

$\alpha - \delta$ -ПЕРЕХОД В ПЛУТОНИИ, КАК МОТТОВСКИЙ ПЕРЕХОД В f -ПОДСИСТЕМЕ

*М.И.Кацнельсон, И.В.Соловьев, А.В.Трефилов**

*Институт физики металлов Уральское отделение РАН
620219, Екатеринбург, Россия*

** Российский научный центр "Курчатовский институт"
123482, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 31 июля 1992 г.

Показано, что при переходе от α -фазы плутония к δ -фазе происходит локализация $5f$ -состояний. Предсказан антиферромагнетизм δ -Pu.

В настоящее время практически общепризнанно, что в легких актинидах $5f$ -электроны являются коллективизированными, а в тяжелых – локализованными¹. В то же время вопрос о том, в каком именно металле и как происходит изменение характера $5f$ -состояний, до сих пор не выяснен. С общезначимой точки зрения это существенно, например, для сопоставления свойств актинидов и лантанидов, что важно как для приложений (радиохимия), так и для решения принципиальных проблем (природа промежуточной валентности и других аномальных свойств в соединениях f -элементов). В настоящей статье на основе релятивистских спин-поляризованных зонных расчетов показано, что локализация $5f$ -электронов при движении вдоль актинидного ряда впервые происходит в плутонии и исследованы особенности этого процесса.

Плутоний обладает рядом уникальных особенностей, выделяющих его из всех чистых металлов: обилие стабильных фаз при нормальном давлении (α -, β -, γ -, δ -, δ' - и ϵ -фазы в порядке возрастания температуры), многие из которых имеют сложную кристаллическую структуру, резкие аномалии теплового расширения в δ - и δ' -фазах и, наконец, увеличение объема на 18% при переходе от "сжатых" α -, β -, γ -фаз к "раздутой" δ -фазе². Последняя особенность совершенно нехарактерна для систем с металлической связью и имеет аналог лишь в скачке объема при изоструктурном переходе в церию под давлением из трехвалентного состояния (γ -фаза) в α -фазу с промежуточной валентностью. Согласно³, в последнем случае происходит не $f-d$ -переход, как предполагалось в ранних работах, а делокализация $4f$ -электронов вследствие увеличения прямого перекрытия волновых функций – моттовский переход в f -подсистеме. Как показано в⁴, микроскопической основой такого поведения является коллапс волновой функции при переходе от $4f^2$ - к $4f^1$ -конфигурации атома Ce, причем аналогичное явление имеет место в атомах U, Np и Pu. Это наводит на мысль, что природа $\alpha - \delta$ -перехода в Pu родственна $\alpha - \gamma$ -переходу в Ce, однако решен этот вопрос может быть лишь на основе проведения и анализа расчетов электронной структуры металлического Pu.

δ -фаза Pu имеет ГЦК структуру, более сложная α -модификация кристаллизуется в моноклинной структуре с шестнадцатью атомами в элементарной ячейке. Поскольку наиболее важным фактором при исследовании прямого перекрытия f -состояний различных центров кристалла является межатомное расстояние, α -фаза в расчетах моделировалась ГЦК структурой (экспериментальные значения радиусов сфер Вигнера-Зейтца: $S_\alpha = 3,181$ и $S_\delta = 3,424$ а.е.). Вычисления проводились в рамках полностью релятивистского спин-поляризованного

подхода (методика расчета описана в ⁵) для парамагнитной фазы (PM), ферромагнитной (FM) и антиферромагнитной с волновым вектором $Q = \pi/a(0, 0, 1)$ (AFM). Из результатов расчетов полной энергии и магнитного момента (рис.1) видно, что (1) минимальную энергию имеет AFM-фаза, (2) при параметрах, соответствующих δ -модификации, значения магнитных моментов в FM- и AFM-фазах близки по величине, в то время как при значении S_α отсутствует решение, соответствующее FM-фазе.

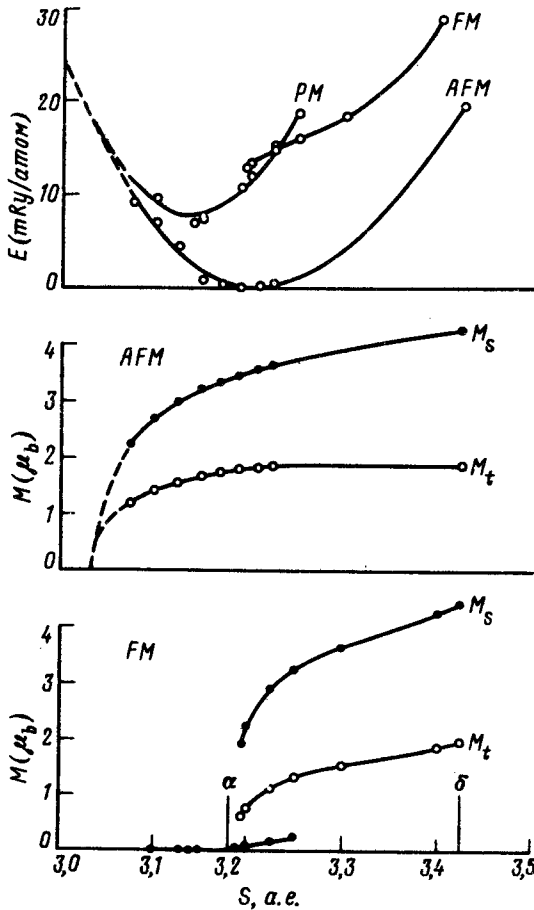


Рис.1. Зависимость полной энергии E , спинового M_S и полного $M_t = M_S + M_L$ магнитных моментов (M_L - орбитальный момент) от радиуса сферы Вигнера-Зейтца S в парамагнитной (PM), ферромагнитной (FM) и антиферромагнитной (AFM) фазах Pu

В зонных магнетиках (в никеле, железе) магнитный момент существенно различен для разных магнитных структур и обычно "схлопывается" при повороте на достаточно большой угол ⁶. В локализованных (гайзенберговских) магнетиках его величина, естественно, не зависит от типа магнитного упорядочения. Следовательно, можно предположить, что при $S_\alpha \leq S < S_\delta$ происходит переход от локализованного магнетизма (в δ -фазе) к коллективизированному.

На рис.2 приведены параметры четырнадцати канонических f -зон (рассчитываемых при выключении гибридизации различных орбитальных состояний и, следовательно, характеризующих прямое перекрытие f -функций на разных

узлах ⁷). Для больших значений радиусов S все состояния могут быть разделены на две группы с проекциями спинов вверх и вниз, каждая из которых расщеплена на семь подуровней за счет спин-орбитального взаимодействия. Сжатие решетки, уменьшая спиновое расщепление (рис.1), приводит к перегруппировке состояний и к схлapyванию их в немагнитном пределе в шести- и восьмикратно вырожденные уровни соответствующие полным моментам $j = 5/2$ и $7/2$ (заметим, что в общем случае ни полный момент, ни проекция спина уже не являются хорошими квантовыми числами). Ширина зоны резко увеличивается при движении в область более высоких энергий для каждого S . Переход от α - к δ -Pu оказывает наибольшее влияние на низкоэнергетические зоны и сопровождается уменьшением их ширин (почти вдвое) и опусканием центров на $0,12 \text{ Ry}$. Таким образом, $5f$ -волновые функции становятся более "поджатыми", а соответствующие энергии – более "утопленными". Согласно ⁴, микроскопической основой такого поведения может быть коллапс – высокая чувствительность параметров атомных состояний к малым вариациям эффективного потенциала на пороге появления связанного состояния во внутренней яме. В то же время параметры пустых $5f$ -состояний, лежащих в высокоэнергетической области, меняются с изменением S значительно более плавно.

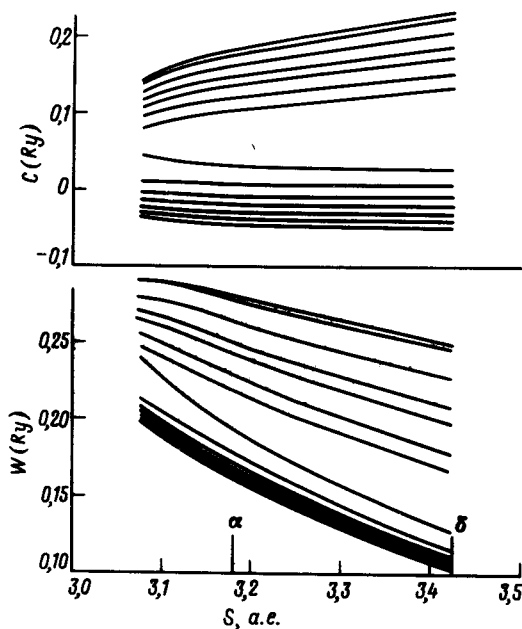


Рис.2. Центры (C) канонических $5f$ -зон (отложенные относительно уровня Ферми) и их ширины (W) в зависимости от S для антиферромагнитной фазы Pu

Таким образом, поведение как магнитных моментов, так и параметров канонических зон указывает на то, что при переходе от α -Pu к δ -Pu происходит "моттовский" переход от коллективизированного к локализованному поведению $5f$ -состояний. Как и в случае Ce, перераспределение электронов между f - и d -состояниями значительно менее существенно (таблица).

S	3,075	3,170	3,225	3,424
N_f	5,24	5,18	5,16	5,10
N_d	2,04	2,02	1,99	1,88

Вообще говоря, для детального описания "локализованной" фазы использованный метод функционала спиновой плотности может оказаться недостаточным⁸. Однако сами факты существования магнитного упорядочения и резкого изменения степени локализации f -состояний должны описываться правильно. В то же время, чтобы рассчитать уравнение состояния и описать скачок объема Pu при переходе из α - в δ -фазу учет внутриатомных корреляций, например, методом⁸, может оказаться необходимым.

Основным параметром, определяющим степень перекрытия $5f$ -волновых функций, является межатомное расстояние. В ряду чистых актинидов "критическое" место занимает Pu, в рядах изоструктурных химических соединений это могут быть другие элементы. В то же время, известно по крайней мере одно соединение Pu с промежуточной валентностью – PuTe⁹. По аналогии с чистым Pu, можно предположить, что здесь существенна не столько $f-d$ -гибридизация (как в SmS), сколько прямое $f-f$ -перекрытие волновых функций (как в α -Ce).

-
1. M.S.S.Brooks, B.Johansson, and H.L.Skriver, Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides. Ed. A.J.Freeman, G.H.Lander, 1, 153 (1984).
 2. Plutonium Handbook. A guide to the technology. Eds. O.K.Wiok, New York, 2 (1967).
 3. B.Johansson. Phil. Mag. 30, 469 (1974).
 4. В.В.Камышенко, М.И.Кацнельсон, А.И.Лихтенштейн, А.В.Трефилов, ФТТ, 29, 3581 (1987).
 5. I.V.Solovyev, A.I.Liechtenstein, V.A.Gubanov, et al., Phys. Rev. B 43, 14414 (1991).
 6. С.А.Туржевский, А.И.Лихтенштейн, М.И.Кацнельсон, ФТТ, 32, 1952 (1990).
 7. H.L.Skriver. The LMTO Methods. Berlin etc.: Springer-Verlag 1984.
 8. A.Svane and O.Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. 65, 1148 (1990).
 9. P.Wachter, F.Marabelli, and B.Bucher, Phys. Rev. B 43, 11136 (1991).