

Множественная промежуточная валентность в плутонии

А. В. Мирмельштейн¹⁾, Е. С. Клементьев⁺, О. В. Кербель

Отделение экспериментальной физики, Российский федеральный ядерный центр –
Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академ. Е.И. Забахина,
456770 Снежинск, Челябинская обл., Россия

⁺ Институт сверхпроводимости и физики твердого тела,
Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

* Лаборатория нейтронных исследований, Институт ядерных исследований РАН, 117312 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 августа 2009 г.

На основе представления о режиме множественной промежуточной валентности предложена эмпирическая модель, количественно описывающая магнитную восприимчивость, теплоемкость и эффективный атомный объем низкотемпературной α -фазы и стабилизированной галлием или алюминием ГЦК δ -фазы металлического плутония. Кроме того, результаты работы позволяют оценить изменение энтропии, связанное с $\alpha \rightarrow \delta$ структурным фазовым переходом, величина которого оказывается очень близкой к экспериментальному значению. Согласно модели, обе фазы плутония являются системами с множественной промежуточной валентностью, основным состоянием которых является многочастичный кондовый синглет, а флуктуации происходят между $5f$ -электронными конфигурациями с целочисленными валентностями $3+$, $4+$ и $2+$.

PACS: 71.27.+a, 75.20.Hr, 75.30.Mb

Плутоний, элемент 94, был открыт и выделен в Беркли в начале 40-х годов XX века и с тех пор остается, пожалуй, самым загадочным элементом Периодической системы. Подчеркнем, что речь идет не о специфических ядерно-физических свойствах этого элемента, которые прогнозировались еще до его открытия и благодаря которым его можно использовать в ядерных технологиях, а об аномальных свойствах плутония как кристаллического материала. Проблема основного состояния металлического плутония является одной из центральных в современной физике твердого тела [1], вследствие чего в последние годы этот элемент находится в фокусе как теоретических, так и экспериментальных исследований. Несмотря на ряд очевидных достижений как в области теории (расчеты электронной структуры [2–6]), так и эксперимента [7–15], многие вопросы физики плутония остаются без ответа, в том числе касающиеся числа электронов в его f оболочке, ясного понимания его магнитных свойств, а также природы и движущих сил структурных фазовых переходов в плутонии.

Из шести модификаций плутония только две стабильны при низких температурах и нормальном давлении: моноклинный α -Pu и гранецентрированный кубический (ГЦК) δ -Pu, стабилизированный галлием, алюминием или америцием. Именно эти две

кристаллические модификации, наиболее важные для практических приложений, представляют особый интерес и для фундаментальной науки. Из-за высокой энергии термических флуктуаций изучать коллективные взаимодействия квантовомеханической природы в нелегированном δ -Pu, стабильном в температурном интервале от 593 до 736 К [1], невозможно. Поэтому далее, если не будет оговорено обратное, под δ -Pu мы будем подразумевать стабилизированную трехвалентными примесями ГЦК фазу плутония.

Релятивистские DFT-расчеты электронной структуры плутония воспроизводят не только равновесные объемы всех шести фаз плутония, но и правильную последовательность их появления в соответствии с увеличением полной энергии [2, 3]. Одновременно эти расчеты предсказывают возникновение магнитных моментов порядка нескольких магнетонов Бора на атом, причем в менее плотных и более симметричных фазах магнитные моменты больше, чем в плотных низкосимметричных фазах. Проблема, однако, состоит в том, что магнитная восприимчивость α - и δ -Pu почти не зависит от температуры (то есть выглядит как усиленная паулиевская восприимчивость) [10, 11], и экспериментально наличие магнитных моментов в плутонии обнаружить до сих пор не удалось [10]. Поэтому не удивительно та точка зрения, согласно которой в

¹⁾e-mail: mirmelstein@mail.ru

плутонии вообще не существует ни локальных, ни флуктуирующих магнитных моментов [15]. Однако, согласно результатам спектроскопии электронных энергетических потерь (EELS), в плутонии (как в δ -, так и в α -фазе) реализуется магнитная конфигурация $5f$ -оболочки с числом f электронов, близким к 5 [12]. Это немедленно наводит на мысль, что для объяснения магнитных свойств плутония необходимо учитывать эффекты кондовского взаимодействия [5, 6, 16].

В недавней работе [16] мы отметили, что с экспериментальной точки зрения стабилизированная δ -фаза в пределе низких температур может быть классифицирована как промежуточно-валентная (ПВ) система, основным состоянием которой является кондовский синглет, а флуктуации происходят между валентными состояниями Pu^{3+} и Pu^{2+} . В таком представлении удастся корректно описать коэффициент Зоммерфельда γ и температурную зависимость магнитной восприимчивости δ -Pu, но только в температурном интервале ниже ~ 150 К. В то же время слабая температурная зависимость восприимчивости в более широком диапазоне температур, как и свойства α -фазы, в этом представлении описаны быть не могут. В качестве альтернативы мы предложили концепцию множественной промежуточной валентности (МПВ), согласно которой флуктуации в системе происходят не между двумя, а как минимум между тремя электронными конфигурациями с валентными состояниями $4+$, $3+$ и $2+$ [16]. Данная работа посвящена количественным оценкам магнитной восприимчивости и теплоемкости α - и δ -фаз плутония в рамках простейшей модели МПВ-состояния.

Поскольку теоретические модели МПВ-режима, в котором валентные и спиновые флуктуации происходят между несколькими электронными конфигурациями, в настоящее время отсутствуют, простейшую модель МПВ-состояния мы будем строить, опираясь на формальную аналогию с обычными двухконфигурационными ПВ состояниями, которые реализуются в валентно-нестабильных соединениях на основе редкоземельных элементов. ПВ режим характеризуется значительной степенью делокализации f -электронов и существенным отклонением валентности f -оболочки от целочисленного значения. Для описания ПВ состояний можно ввести параметр ε_f ($-1 \leq \varepsilon_f \leq 1$), характеризующий фракцию электрона, перешедшего с f -оболочки в зону проводимости ($\varepsilon_f > 0$), или фракцию электрона, перешедшую из зоны проводимости на f -уровень ($\varepsilon_f < 0$) [16]. “Электронная” конфигурация ($\varepsilon_f > 0$) реализуется

в церии, “дырочные” ($\varepsilon_f < 0$) – в таких валентно-нестабильных ионах, как Sm и Yb. Величина $|\varepsilon_f|$ есть мера отклонения валентности иона от целочисленного значения, соответствующего магнитной конфигурации иона. Валентность иона ν может быть выражена как $\nu = 3 + \varepsilon_f$. Фракционная (эффективная) заселенность базовой конфигурации $\langle n_f \rangle = 1 - |\varepsilon_f|$ является важным параметром, определяющим состояние ПВ системы и характеризующим ее магнитные и тепловые свойства.

Волновую функцию $4f$ -ПВ-системы, отражающую квантовомеханическую суперпозицию состояний с целочисленной валентностью, схематически можно записать в виде [16]

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= (1 - |\varepsilon_f|)|4f^n\rangle + |\varepsilon_f||4f^{n-1}k\rangle, \\ |\psi\rangle &= (1 - |\varepsilon_f|)|4f^n k\rangle + |\varepsilon_f||4f^{n+1}\rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

где верхняя строка соответствует “электронной” конфигурации ($\varepsilon_f > 0$), а нижняя – “дырочной” ($\varepsilon_f < 0$); $|4f^n\rangle$ обозначает волновую функцию магнитной конфигурации иона, а $|4f^{n\mp 1}\rangle$ – волновую функцию альтернативной немагнитной конфигурации. Индексом k обозначены состояния электронов зоны проводимости.

Для количественного анализа теплоемкости и магнитной восприимчивости промежуточно-валентной системы можно воспользоваться фермижидкостными выражениями для коэффициента электронной (точнее говоря, магнитной) теплоемкости γ и статической магнитной восприимчивости при низких температурах $\chi(0)$ для кондо-системы [17, 18]:

$$\gamma = C_{\text{mag}}(T)/T_{T \rightarrow 0} = N_A \pi^2 k_B^2 \langle n_f \rangle \frac{1}{3E_0} \frac{N-1}{N}, \quad (2)$$

$$\chi(0) = N_A \mu_{\text{eff}}^2 \langle n_f \rangle \frac{1}{3E_0}, \quad \mu_{\text{eff}}^2 = g^2 \mu_B^2 J(J+1). \quad (3)$$

Параметрами в этой простой модели являются характерный энергетический масштаб (энергия Кондо) E_0 , эффективная заселенность магнитной конфигурации f -оболочки $\langle n_f \rangle$ и магнитная кратность вырождения основного J -мультиплета $N = 2J + 1$, где J – полный угловой момент мультиплета.

По аналогии с соотношениями (1), волновую функцию МПВ-состояния, в котором зарядовые и спиновые флуктуации происходят между тремя электронными конфигурациями $|3+\rangle$, $|2+\rangle$ и $|4+\rangle$, можно схематически представить в виде

$$|\psi\rangle = (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+})|5f^n k\rangle + \varepsilon_{2+}|5f^{n+1}\rangle + \varepsilon_{4+}|5f^{n-1}kk\rangle, \quad (4)$$

где $\varepsilon_{i+} > 0$ – динамические заселенности соответствующих конфигураций. Эффективная валентность иона определяется как $\nu = 4 \times \varepsilon_{4+} + 3 \times (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+}) + 2 \times \varepsilon_{2+}$ или просто $\nu = 3 + \varepsilon_{4+} - \varepsilon_{2+}$, а среднее число электронов в f -оболочке $N_f = 4 \times \varepsilon_{4+} + 5 \times (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+}) + 6 \times \varepsilon_{2+} = 5 - \varepsilon_{4+} + \varepsilon_{2+}$.

Вопрос об основном состоянии МПВ-системы, описываемой волновой функцией (4), не является тривиальным. Согласно теории, для изолированного иона со смешанной валентностью в кондовском пределе (почти целочисленная валентность), помещенного в море электронов проводимости и флуктуирующего между двумя магнитными состояниями с произвольными орбитальными вырождениями, основное состояние является синглетом [19]. Но энергетическое расщепление между синглетным основным состоянием и возбужденными уровнями в этом случае очень мало, порядка нескольких кельвин. Однако в работе [20] показано, что при сильной гибридизации (ПВ-режим) расщепление может достигать десятых долей гибридизационного уширения, то есть величины порядка нескольких десятков мэВ. Случай с тремя флуктуирующими конфигурациями, насколько нам известно, не изучен совсем. Однако, опираясь на результаты работ [19, 20], мы можем предположить, что основным состоянием МПВ-системы, флуктуирующей между состояниями $|3+, J = 5/2\rangle$, $|2+, J = 0\rangle$ и $|4+, J = 4\rangle$, также является кондовский многочастичный синглет, описываемый как ферми-жидкость (то есть соотношения (2) и (3) [17, 18], в принципе, применимы к описанию МПВ-состояния). Это предположение является нашим первым постулатом. Вторым предположением, которое мы должны принять, касается вычисления теплоемкости $C_{\text{mag}}(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ МПВ-системы. Мы постулируем, что эти величины могут быть представлены в виде взвешенной суммы соответствующих парциальных вкладов:

$$\chi(T) = \varepsilon_{4+}\chi_{4+}(0)\xi_{4+}(T) + (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+})\chi_{3+}(0)\xi_{3+}(T),$$

$$C_{\text{mag}}(T)/T = \varepsilon_{4+}\gamma_{4+}(0)\zeta_{4+}(T) + (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+})\gamma_{3+}(0)\zeta_{3+}(T), \quad (5)$$

$$V = \varepsilon_{4+}V_{4+} + (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+})V_{3+} + \varepsilon_{2+}V_{2+},$$

где V – эффективный атомный объем МПВ-иона, V_{i+} – атомный объем иона в состоянии с целочисленной валентностью $i+$. Величины $\chi_{i+}(0)$ и $\gamma_{i+}(0)$ определяются, соответственно, соотношениями (3) и (2) для своих значений характерной энергии E_0^{i+} , а температурные зависимости $\xi(T)$ и $\zeta(T)$ рассчитываются в рамках одноузельного подхода, основан-

ного на модели Кокблина-Шриффера [171]. При вычислении функций $\xi(T)$ и $\zeta(T)$ предполагалось, что спектр возбуждений системы описывается функцией Лоренца с максимумом при энергии E_0^{i+} и полушириной $\Gamma^{i+}/2 = 1.445E_0^{i+2}$. Соотношение для атомного объема включено в систему уравнений (5), поскольку модель, претендующая на объяснение магнитных свойств плутония, должна объяснять также и резкое изменение его атомного объема по сравнению с его соседями в ряду актинидов (рис.1).

Теперь задача сводится к нахождению коэффициентов ε_{i+} и характерных энергий E_0^{i+} (четыре неизвестных для каждой фазы плутония). Если бы парциальные объемы V_{i+} были бы известны, то коэффициенты ε_{i+} почти однозначно задавались бы значением равновесного объема соответствующей фазы плутония, известного из эксперимента (рис.1). Тогда

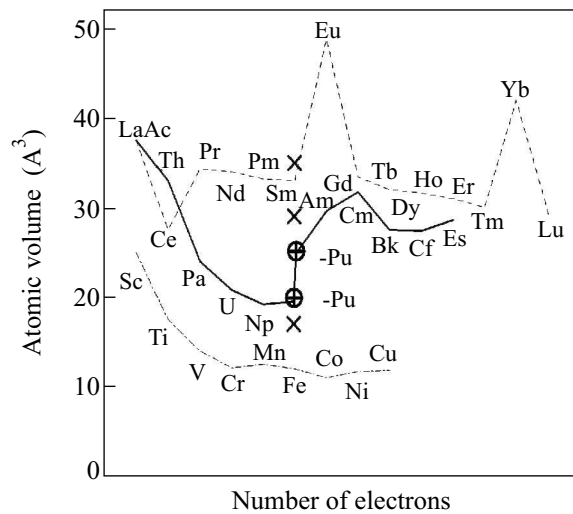


Рис.1. Атомный объем как функция числа электронов, увеличивающегося слева направо, для $4f$, $5f$ и $3d$ элементов в металлическом состоянии. График воспроизведен из работы [16]. Крестами обозначены парциальные объемы V_{4+} , V_{3+} , V_{2+} (см. текст), крестами в кружках – атомные объемы α - и δ -Pu, рассчитанные по соотношению (5) с весами из таблицы

для вычисления теплоемкости и магнитной восприимчивости каждой фазы требовалось бы определить только два остающихся неизвестных параметра E_0^{4+} и E_0^{3+} , что сделать несложно, подбирая их таким образом, чтобы вычисленные значения γ и $\chi(0)$ совпадали бы с экспериментальными значениями. Совпадение температурной зависимости магнитной вос-

²⁾ Это соотношение взято по аналогии с классической ПВ системой CeNi, магнитный спектр возбуждений в которой исследован с помощью неупругого рассеяния нейтронов [21].

Экспериментальные и рассчитанные по соотношениям (5) значения равновесного объема V , коэффициента Зоммерфельда γ и магнитной восприимчивости $\chi(0)$ для α - и δ -Pu. Приведены также значения динамических заселенностей ε_{1+} , характерных энергий E_0^{i+} , для которых рассчитаны кривые $C_{\text{mag}}(T)/T$, $\chi(T)$ (рис.2 и 3), валентности ν и среднего числа f электронов N_f

Параметр	Эксперимент/расчет	α -Pu	δ -Pu
ε_{4+}		0.8	0.41
$\varepsilon_{3+} = 1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+}$		0.12	0.42
ε_{2+}		0.08	0.17
ν		3.72	3.24
N_f		4.28	4.76
E_0^{4+} (мэВ)		127	75
E_0^{3+} (мэВ)		35	25
V (\AA^3)	эксперимент	19.5[22] 20.2[23]	24.9[22] 25.2[23]
	расчет	19.9	25.1
γ ($\text{mJK}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$)	экспер. [9, 15]	$17 < \gamma < 22$	$42 < \gamma < 68$
	расчет	20	45
$\chi(0)$	экспер. [10, 11]	~ 510	~ 550
($\mu\text{emu/mol}$)	расчет	512	553

приимчивости с экспериментальным ходом кривой $\chi(0)$ служило бы дополнительным подтверждением правильного выбора подгоночных параметров ε_{i+} и E_0^{i+} . Однако, поскольку парциальные объемы неизвестны, мы вынуждены их задать более или менее произвольным образом, используя данные рис.1. Вследствие этого, определение всех параметров задачи ($V_{i+}, \varepsilon_{i+}, E_0^{i+}$) становится не вполне однозначным, однако, как мы увидим ниже, этот вопрос не имеет принципиального значения.

Используя данные рис.1, парциальные объемы определены как 17, 29 и 35 \AA^3 для состояний $|4 + \rangle$, $|3 + \rangle$ и $|2 + \rangle$, соответственно. Параметры ε_{i+} и E_0^{i+} , полученные в результате у самосогласованной подгонки уравнений (5) к экспериментальным значениям γ и $\chi(0)$ для α - и δ -Pu, а также рассчитанные величины V , γ и $\chi(0)$ приведены в таблице. Температурные зависимости магнитной (электронной) теплоемкости и магнитной восприимчивости для обеих фаз плутония показаны на рис.2 и 3, а рассчитанные значения равновесных объемов – на рис.1. Кривые $\chi(T)$ в комментариях не нуждаются. Что касается кривых теплоемкости, то и они корректно воспроизводят экспериментально наблюдаемое поведение. В α -Pu $C_{\text{mag}}(T)/T = \gamma(T)$ слабо меняется с температурой при $T < 300$ К. Аналогичная кривая для δ -Pu, отличаясь в деталях, определенно имеет такой же характер, как кривая $C_{\text{el}}(T)/T$ на рис.2b из работы [9], только без мощного пика при низких температурах, который не воспроизводится в других работах. Таким образом, наша модель количественно описывает экспериментальные данные для обеих фаз плутония,

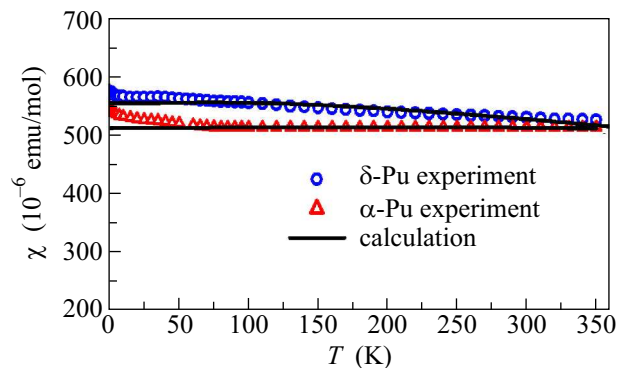


Рис.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости α - и δ -плутония [10, 11]. Линии показывают поведение восприимчивости, рассчитанное в данной работе по соотношениям (5) с параметрами, указанными в таблице. Небольшой подъем экспериментальных кривых $\chi(T)$ при низких температурах обусловлен наличием незначительных (~ 200 ppm) примесей Fe в α -Pu и примесью PuGa_x ($2 \leq x \leq 3$) в δ -Pu [11]

особенно если принять во внимание значительный разброс приводимых в литературе экспериментальных данных³⁾.

Как отмечено выше, в чистом плутонии ГЦК δ -фаза существует только в узком диапазоне температур между 593 и 736 К, а при $T \sim 600$ К δ -фаза превращается в гранецентрированную орторомбическую

³⁾Разброс отражает чрезвычайно высокую чувствительность свойств плутония к способу его приготовления и сроку хранения, а также сложности экспериментальной работы с этим материалом.

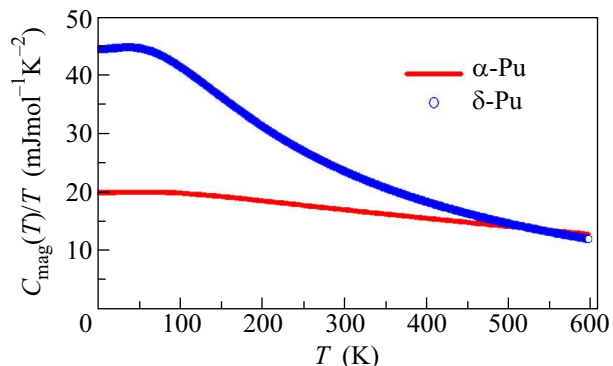


Рис.3. Зависимость магнитной (электронной) теплоемкости α - и δ -плутония $C_{\text{mag}}(T)/T$ от температуры, рассчитанная по соотношениям (5) с параметрами, указанными в таблице

γ -фазу. Однако, поскольку наибольший интерес привлекают именно α - и δ -фазы, то в литературе приводятся данные о разности энтропии $\Delta S_{\delta \rightarrow \alpha}$, связанной с $\alpha \rightarrow \delta$ превращением при ~ 600 К, $\Delta S_{\delta \rightarrow \alpha} \sim 1.3k_B/\text{Pu atom}$ [13]. В этой же работе утверждается, что разность энтропии, обусловленная колебательными степенями свободы (вследствие разной жесткости фононных спектров α - и δ -Pu), составляет, с учетом значительного смягчения фононного спектра δ -Pu при нагреве от 300 до 600 К $\sim 0.4k_B/\text{Pu atom}$, то есть только небольшую часть полного изменения энтропии. Согласно [13], происхождение недостающего вклада в энтропию остается неясным. По данным рис.3, нетрудно сосчитать магнитную составляющую изменения энтропии при температуре 600 К, для этого достаточно проинтегрировать кривые на рис.3 по температуре и взять разность полученных величин. Это приводит к результату $\Delta S_{\delta \rightarrow \alpha}(\text{магн.}) \sim 0.69k_B/\text{Pu atom}$. С учетом колебательного вклада $0.4k_B/\text{Pu atom}$ получаем $\Delta S_{\delta \rightarrow \alpha}(\text{магн.} + \text{фононы}) \sim 1.1k_B/\text{Pu atom}$, то есть значение, близкое к экспериментальному.

Обсуждаемая модель МПВ-состояния не имеет под собой строгой теоретической базы и поэтому должна рассматриваться как эмпирическая, требующая, как и лежащее в ее основе представление о режиме МПВ в металлическом плутонии, серьезного теоретического обоснования и экспериментальной проверки. Более того, как это видно из структуры уравнений (5), модель имеет характер локального, или одноузельного приближения. В этом смысле когерентные эффекты, которые могут играть существенную роль в формировании основного состояния плутония, никак в этой модели не учитываются. Серьезным допущением является также аддитивный

характер выражений для теплоемкости и магнитной восприимчивости в уравнениях (5). Также прямо не учитываются возможное влияние эффектов кристаллического поля, верхних J -мультиплетов состояний $|4 + \rangle$ и $|3 + \rangle$ и спин-орбитального взаимодействия. Поэтому к величинам ε_{i+} , E_0^{i+} и V_{i+} надо относиться как к параметрам модели, хотя они, по-видимому, корректно характеризуют основные энергетические масштабы и соотношения f -электронных конфигураций плутония. Следовательно, вопрос об однозначности набора параметров (ε_{i+} , E_0^{i+} и V_{i+}), определяемого процедурой подгонки для каждой из рассматриваемых фаз, теряет свою актуальность. Важно не то, с какой точностью описана та или иная кривая, измеренная для конкретного образца, а то, что наша модель, при всей своей простоте и минимальном наборе подгоночных параметров, в принципе способна количественно описать одновременно теплоемкость и магнитную восприимчивость в широком диапазоне температур обеих фаз плутония, а также дать близкую к известной из эксперимента величину полного изменения энтропии при $\alpha \rightarrow \delta$ переходе. Отметим, что без учета $|4 + \rangle$ -конфигурации, несущей большой магнитный момент, трудно объяснить, почему магнитные восприимчивости α - и δ -Pu сравнимы по величине, тогда как величины γ отличаются в 2–3 раза. Поэтому мы думаем, что предлагаемая нами модель, основанная на представлении о режиме МПВ, корректно отражает принципы организации f -электронной системы плутония. Если это так, то f -электроны в плутонии имеют смешанный $f-d$ ($f-d-p-s$) характер в силу сильной гибридизации с электронами зоны проводимости. При этом, как следует из наших расчетов, гибридизация в α -Pu сильнее, чем в δ -Pu (это видно из сравнения эффективных валентностей ν и характерных энергий E_0^{i+} для двух фаз).

Итак, на основе предложенного нами ранее [16] представления о режиме множественной промежуточной валентности в плутонии, построена простая эмпирическая модель, позволившая количественно описать магнитную восприимчивость и теплоемкость δ - и, следует отметить особо, α -Pu в широком диапазоне температур $0 < T < 600$ К, а также резкое изменение атомного объема плутония по сравнению с объемами его соседей по ряду актинидов. Близкая к экспериментальной величине оценка изменения энтропии $\Delta S_{\delta \rightarrow \alpha}(600\text{K}) \sim 1.1k_B/\text{Pu atom}$ при $\alpha \rightarrow \delta$ -переходе указывает на существенную роль кондовского взаимодействия как движущей силы этого структурного фазового перехода. Мы надеемся, что результаты этой работы будут способство-

вать прогрессу в понимании физики плутония и окажутся полезными для разработки последовательной квантовомеханической теории актинидов.

Работа выполнена при поддержке Госкорпорации "РОСАТОМ".

1. A. M. Boring and J. L. Smith, *Los-Alamos Science* **26**, 90 (2000).
2. A. L. Kutepov and S. G. Kutepova, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2607 (2003).
3. P. Söderlind and Babak Sadigh, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185702 (2004).
4. S. Y. Savrasov, G. Kotliar, and E. Abrahams, *Nature* **410**, 793 (2001).
5. J. H. Shim, K. Haule, and G. Kotliar, *Nature* **446**, 513 (2007).
6. C. A. Marianetti, K. Haule, G. Kotliar, and M. Fluss, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 056403 (2008).
7. J. Wong, M. Krisch, D. L. Farber et al., *Science* **301**, 1078 (2003).
8. R. J. McQueeney, A. C. Lawson, A. Migliori et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 146401 (2004).
9. J. C. Lashley, J. Singleton, A. Migliori et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205901 (2003).
10. R. H. Heffner, K. Ohishi, M. J. Fluss et al., *J. of Alloys and Comp.* **444-445**, 80 (2007).
11. S. K. McCall, M. J. Fluss, B. W. Chung et al., *PNAS (Proc. Nat. Acad. Sci.)* **46**, 17179 (2006).
12. K. T. Moore and G. van der Laan, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 235 (2009).
13. M. F. Manley, A. H. Said, M. J. Fluss et al., *Phys. Rev. B* **79**, 052301 (2009).
14. A. B. Shik, V. Drhal, and L. Havela, *Europhys. Lett.* **69**, 588 (2005).
15. J. C. Lashley, A. Lawson, R. J. McQueeney, and G. H. Lander, *Phys. Rev. B* **72**, 05416 (2005).
16. Е. С. Клементьев, А. В. Мирмельштейн, *ЖЭТФ* **136**, 148 (2009).
17. V. T. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 308 (1983).
18. M. Loewenhaupt and K. H. Fischer, in: *Handbook of Magnetic Materials* (Ed. K. H. J. Buschow, 1993, Elsevier Science Publishing B.V.), Chapter 6, p. 503.
19. Y. Yafet and C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **32**, 360 (1985).
20. N. Read, K. Dharamvir, J. W. Rasul, and D. M. Newns, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 1597 (1986).
21. E. Clementyev, J.-M. Mignot, P. A. Alekseev et al., *Phys. Rev. B* **61**, 6189 (2000).
22. D. C. Wallace, *Phys. Rev. B* **58**, 15404 (1998).
23. O. J. Wick, *Plutonium Handbook A Guide to the Technology*, Gordon and Breach, N.Y., 1967.