

Электронная структура и магнитная восприимчивость МОНОКЛИННОГО α -ПЛУТОНИЯ

А. А. Повзнер⁺¹⁾, А. Н. Филанович⁺, А. О. Шорилов⁺⁺, А. В. Лукоянов⁺⁺, А. Г. Волков⁺

⁺ Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

⁺⁺ Институт физики металлов УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 7 апреля 2014 г.

После переработки 12 мая 2014 г.

Электронная структура α -фазы плутония рассчитана зонными методами с учетом спин-орбитального взаимодействия и кулоновских корреляций в полной матричной форме (метод LDA+U+SO). Сильное спин-орбитальное взаимодействие $5f$ -электронов проявляется в расщеплении рассчитанной плотности $5f$ -состояний, которая дает небольшой вклад на уровне Ферми, по величине примерно равный вкладу от $6d$ -состояний. С использованием результатов первопринципных расчетов вычислены спиновый и орбитальный вклады в магнитную восприимчивость α -плутония. Вместе с примесным вкладом они хорошо описывают экспериментальные данные по восприимчивости данной фазы плутония до температур 300 К.

DOI: 10.7868/S0370274X14110095

1. Введение. На протяжении нескольких десятков лет плутоний является объектом активных исследований в физике конденсированного состояния [1], поскольку он демонстрирует необычно большое число фаз (шесть) в твердом состоянии, а также ряд аномальных физических свойств [1–3]. Практическое значение исследования плутония обусловлено стратегически важными сферами его применения. Наиболее обсуждаемыми являются дельта (δ) и альфа (α) фазы плутония. Чистый плутоний при комнатной температуре и ниже существует в виде α -фазы, которая обладает низкосимметричной моноклинной структурой с 16 атомами в элементарной ячейке [1]. Однако добавление небольшого количества примеси (галлия или алюминия) приводит к фазовому превращению плутония в ГЦК-фазу, изоструктурную δ -фазе. При этом молярный объем δ -фазы (и стабилизированной ГЦК-фазы) отличается от объема α -фазы на рекордные 30 %.

Электронная структура основного состояния δ -плутония наиболее последовательно изучалась в рамках метода LDA+U+SO [4], учитывающего кулоновские корреляции и спин-орбитальное взаимодействие в системе $5f$ -электронов в рамках единого подхода. При этом в согласии с экспериментом было показано, что его основное состояние является немагнитным. Далее в схеме LDA+DMFT [5, 6] было получено, что при конечной температуре вблизи

уровня Ферми появляются дополнительные особенности плотности состояний (локальный максимум), позволяющие объяснить причины возникновения пиков на фотоэмиссионных спектрах δ -плутония. Представления об электронной структуре δ -плутония дополняют спин-флуктуационные подходы, указывающие на сильный температурный спиновый ангармонизм, проявляющийся в наблюдаемом магнитообъемном эффекте и кондо-подобном поведении магнитной восприимчивости [7, 8].

В силу более сложной кристаллической структуры α -плутония при расчетах его электронных спектров возникают существенные вычислительные трудности. В работе [4] с помощью метода LDA+U+SO было показано, что здесь за счет меньшего объема и, как следствие, более сильной гибридизации подзоны $5f^{5/2}$ и $5f^{7/2}$ шире и сильнее смещены друг относительно друга, чем в случае δ -фазы. В [9] в рамках схемы совмещения приближения обобщенной градиентной поправки и теории динамического среднего поля (GGA+DMFT) был выполнен расчет электронной структуры α -плутония. Он показал, что на плотности электронных состояний α -плутония в области энергии Ферми формируется квазичастичный пик. Однако достоверные данные по фотоэмиссионным спектрам α -плутония, которые могли бы подтвердить данный результат, отсутствуют [9]. При этом в [4] и [9] использовались разные значения для параметра $U(f)$ внутриатомного кулоновского взаимодействия

¹⁾e-mail: a.a.povzner@urfu.ru

5*f*-электронов α -плутония, которое оказывает принципиальное влияние на плотность электронных состояний. В результате вопрос об электронной структуре основного состояния α -плутония остается открытым.

В настоящей работе выполнен первопринципный расчет электронной структуры α -плутония в рамках метода LDA+U+SO (в базе LMTO) для моноклинной кристаллической решетки. На основании рассчитанных плотностей состояний вычислена спиновая восприимчивость α -плутония, оценены орбитальный и примесный вклады в полную магнитную восприимчивость. Полученные результаты сопоставляются с экспериментальными данными по магнитной восприимчивости α -плутония.

2. Результаты и обсуждение. Электронная структура α -фазы плутония в моноклинной структуре рассчитывалась при помощи метода LDA+U+SO [4]. В данном подходе учитываются как полное кулоновское взаимодействие (одноузельное кулоновское отталкивание и обменное хундовское взаимодействие), так и спин-орбитальное взаимодействие в полной матричной форме, инвариантной относительно вращения в спиновом пространстве. Было показано, что магнитно-неупорядоченное основное состояние чистого металлического плутония в α - и δ -фазах определяется тонким балансом указанных взаимодействий [4]. Это позволяет моделировать в рамках метода LDA+U+SO свойства актиноидных элементов и их соединений [10–12].

В расчетах методом LDA+U+SO для моноклинной кристаллической структуры [13] α -фазы плутония электронные корреляции в 5*f*-оболочке учитывались для величин параметров прямого ($U^{(f)} = 4$ эВ) и обменного ($J_H = 0.48$ эВ) взаимодействий, установленных ранее в [4]. Анализ парциальных плотностей α -плутония показал, что на уровне Ферми плотности состояний *f*- и *d*-электронов сопоставимы. Поэтому были проведены дополнительные расчеты методом LDA+U+SO, в которых наряду с учетом корреляций в 5*f*-оболочке была включена *U*-поправка для электронов частично заполненной 6*d*-оболочки α -плутония ($U^{(d)} = 2$ эВ). Это дает близкие результаты и незначительное изменение широкой 6*d*-полосы. Такие же значения $U^{(f)}$ и $U^{(d)}$ использовались и при расчете магнитной восприимчивости (см. ниже). Последнее обеспечивает согласование используемого подхода с экспериментом.

На рис. 1 показаны парциальные плотности 5*f*-состояний, суммированные для каждого из 8 неэквивалентных классов атомов плутония в элементарной ячейке α -фазы. Видно, что плотности электронных

состояний для различных классов атомов различаются. Это обусловлено их разным окружением в моноклинной решетке α -плутония и различием расстояний до ближайших соседей. Если судить по удаленности центров почти заполненных подзон ($j = 5/2$) от уровня Ферми, то можно выделить шесть из восьми классов атомов, которые имеют примерно одинаковые плотности состояний (1–6), и два класса атомов (7, 8) с отличными как относительно друг друга, так и относительно первых шести атомов плотностями состояний.

Рассчитанные парциальные плотности электронных состояний α -плутония, приходящиеся на атом, показаны на рис. 2. Плотность 5*f* электронных состояний имеет выраженное расщепление на почти заполненную подзону с $j = 5/2$ и практически незаполненные состояния широкой зоны с $j = 7/2$. Указанное расщепление напрямую определяется как сильным спин-орбитальным взаимодействием (вклад в расщепление порядка 2 эВ в α -фазе [4]), так и величиной параметра $U^{(f)}$, задавая положение незаполненных состояний с $j = 7/2$. Зона с $j = 5/2$ практически не смещается по шкале энергий. Кроме того, на всем интервале энергий, где присутствуют 5*f*-состояния, вклад в полную плотность состояний вносит и 6*d*-оболочка (см. рис. 2). Вблизи уровня Ферми плотности *d*- и *f*-состояний примерно одинаковы. Однако проведенные нами дополнительные расчеты, в которых наряду с 5*f*-оболочкой были учтены электронные корреляции в 6*d*-зоне, показали, что частично заполненные протяженные 6*d*-состояния имеют нелокальный характер. Как следствие включение *U*-поправки для них приводит к незначительным изменениям плотности 6*d*-состояний, а ее значение на уровне Ферми не изменяется. Полученное в конечном результате основное состояние с $S = L = J = 0$ всех ионов плутония в α -фазе подтверждается многочисленными экспериментами [14, 15].

На вставке к рис. 2 показаны парциальные плотности состояний α -плутония вблизи уровня Ферми. Для сравнения там же приведена плотность состояний 5*f*-электронов δ -фазы (пунктирная линия) [16]. Видно, что в случае δ -плутония плотность состояний 5*f*-электронов более чем в два раза выше, чем в случае α -плутония. Не менее важным является и то, что, в отличие от δ -плутония функция плотности состояний 5*f*-электронов α -плутония вблизи уровня Ферми является “плоской”, т.е. слабо изменяется с энергией.

Для оценки магнитной восприимчивости наряду со спиновой восприимчивостью χ_s учитывался орби-

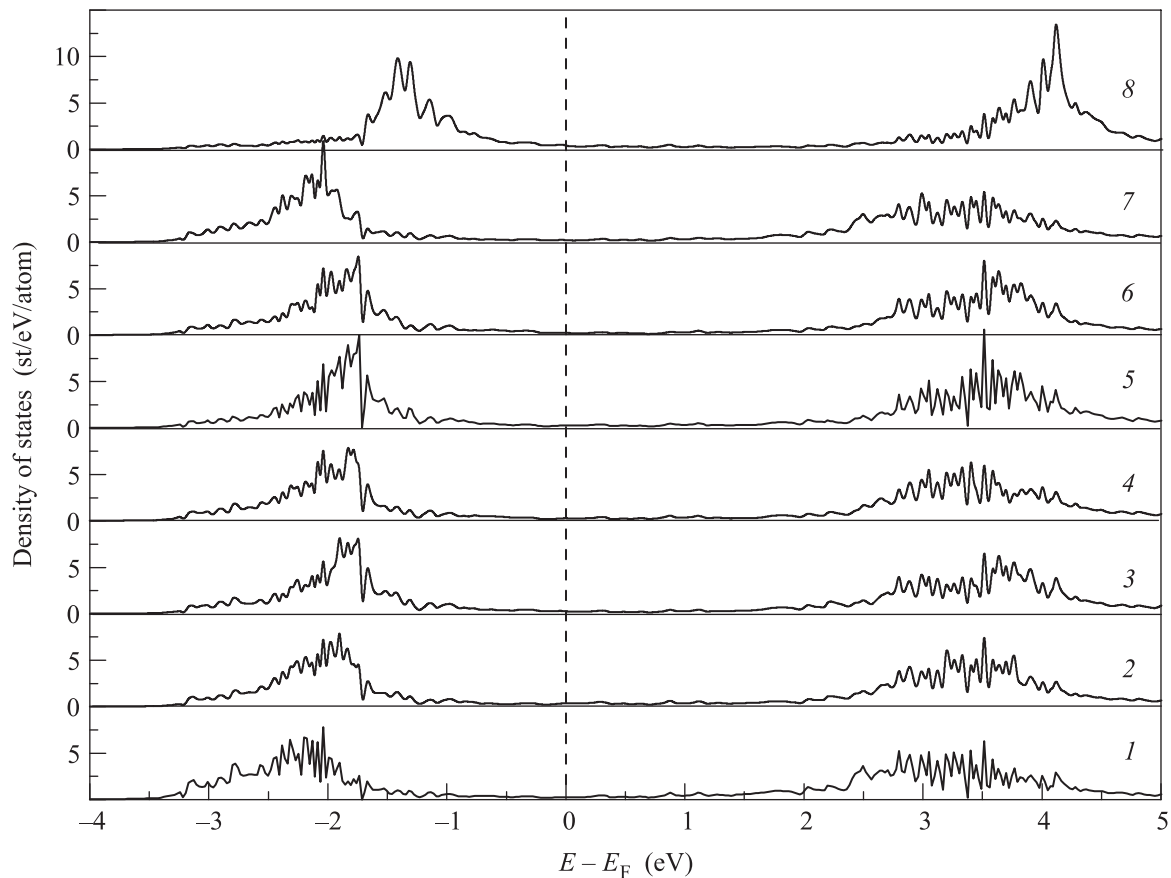


Рис. 1. Парциальные плотности $5f$ электронных состояний, суммированные для каждого из 8 неэквивалентных классов атомов в элементарной ячейке α -плутония

тальный вклад χ_{orb} ван-флековского типа (см., например, [17]):

$$\chi = \chi_s + \chi_{\text{orb}}. \quad (1)$$

Как показал выполненный анализ, ввиду достаточно слабого изменения плотности электронных состояний с энергией вблизи уровня Ферми как в случае f -, так и в случае d -электронов (см. рис. 2) температурной зависимостью спиновой магнитной восприимчивости α -плутония, обусловленной спин-флуктуационными эффектами, можно пренебречь. Поэтому для оценки спиновой восприимчивости α -плутония использовались простые соотношения для обменно-усиленной паулиевской парамагнитной восприимчивости f - и d -электронов, а также паулиевской восприимчивости $s(p)$ электронов:

$$\chi_s = \chi^{(f)} + \chi^{(sp)} + I\chi^{(f)}\chi^{(d)}, \quad (2)$$

где

$$\chi^{(l)} = 2g^{(l)}(\mu)D^{(l)}, \quad (3)$$

$$D^{(l)} = [1 - U^{(l)}g^{(l)}(\mu)]^{-1} \quad (4)$$

есть фактор обменного усиления (для $s(p)$ -электронов он равен единице), $g^{(l)}(\mu)$ – плотность электронных состояний для l -й зоны на уровне химического потенциала (рассчитанная в рамках метода LDA+U+SO), I – параметр межузельного f - d -обменного взаимодействия ($I = 0.1U$).

Для оценки орбитального вклада в (1) нами была использована формула Ван-Флека (см., например, [17]), модифицированная учетом спин-флуктуационной перенормировки электронных энергий [16]:

$$\chi_{\text{orb}}^{(l)} = 2 \sum_{\alpha, \alpha'} n_l [N_l - n_l] / \{N_l [\Delta_l + U^{(l)}m^{(l)}(\alpha - \alpha')]\}. \quad (5)$$

Здесь N_l – величина орбитального вырождения состояний l -й зоны ($l = f, d$), $2n_l$ – заполнение l -й зоны, Δ_l – среднее энергетическое расстояние между энергиями мультиплетов l -й зоны.

Оценки амплитуды спиновых флуктуаций по флуктуационно-диссипативной теореме в статическом пределе $m^{(l)} = (T\chi^{(l)})^{1/2}$ дают величину спин-флуктуационного расщепления $U^{(l)}m^{(l)}$, не превы-

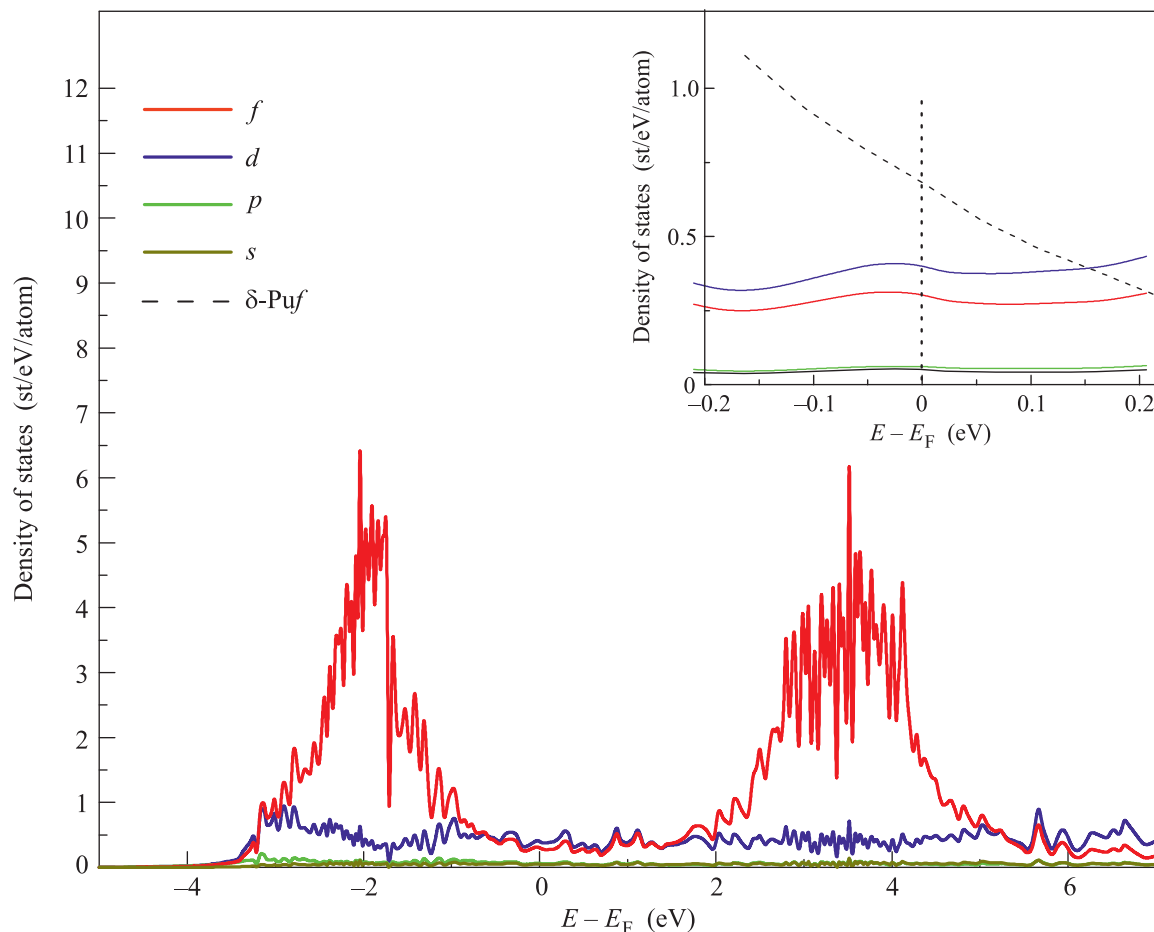


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний α -плутония. На вставке приведены вид вблизи уровня Ферми и (для сравнения) парциальная $5f$ -плотность δ -плутония [16]

шающую 0.15 и 0.04 эВ для f - и d -электронов соответственно. Это во много раз меньше среднего энергетического расстояния между мультиплетами. В результате этого орбитальный и, как отмечалось выше, спиновый вклады в магнитную восприимчивость оказываются практически не зависящими от температуры.

Расчет по формуле (1) приводит к величине $\chi_s \approx 0.33 \cdot 10^{-4}$ эме/моль, которая составляет около 6% от полной величины восприимчивости α -плутония при $T = 300$ К. Следует отметить, что f - и d -электроны вносят практически одинаковые вклады в формирование χ_s . Соответственно спиновая восприимчивость в δ -плутонии играет более существенную роль. Наряду с наличием ее температурной зависимости это показывает, что спин-флуктуационные эффекты в δ -фазе плутония выражены значительно сильнее по сравнению с α -фазой. Флуктуации обменной энергии $U(T\chi_s)^{1/2}$ α -плутония значительно меньше энергетических расстояний от уровня Фер-

ми до энергий, соответствующих резкому возрастанию плотностей d - и f -состояний.

Оценка величины орбитального вклада χ_{orb} в восприимчивость по формуле (5) со средними значениями энергетических расстояний между мультиплетами в f - и d -зонах $\Delta_f = 4$ эВ и $\Delta_d = 15$ эВ дает $\chi_{orb} \approx 4.77 \cdot 10^{-4}$ ЭМЕ/моль во всем рассмотренном интервале температур (рис. 3). Следует отметить, что в [18] приводилась оценка для температурно-независимой части магнитной восприимчивости α -плутония в $5.11 \cdot 10^{-4}$ ЭМЕ/моль. Однако не было установлено, каково соотношение вкладов в формирование этого значения орбитальной и спиновой составляющих. Выполненная в настоящей работе оценка χ_{orb} показывает, что орбитальный вклад в восприимчивость α -плутония существенно превышает относительную величину орбитального вклада в магнитную восприимчивость δ -плутония [16].

Как упоминалось в [18], экспериментально наблюдаемое при низких температурах возрастание

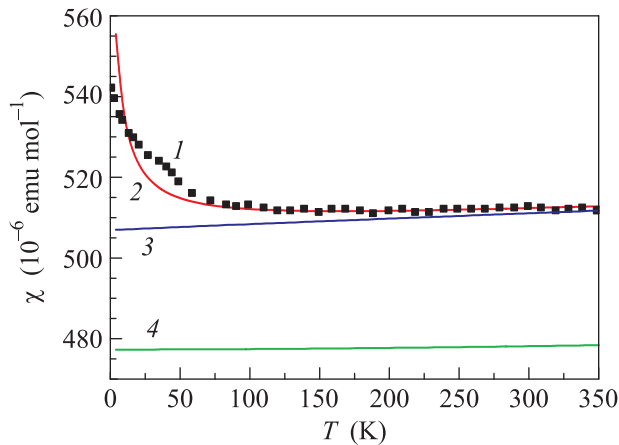


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости α -плутония: 1 – экспериментальные данные [18], 2 – расчет с учетом влияния примесей, 3 – восприимчивость “чистого” α -плутония, 4 – орбитальный вклад

магнитной восприимчивости α -плутония было обусловлено наличием в исследуемом образце примеси железа в количестве ~ 200 ppm. Поэтому к спиновой восприимчивости была добавлена восприимчивость примеси, рассчитываемая по закону Кюри–Вейсса: $\chi_{\text{imp}} = C/(T - \theta)$, где $C = \mu_{\text{eff}}^2/3k_B$, $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ – эффективный магнитный момент, $\theta = -4$ K – парамагнитная температура Вейсса, k_B – постоянная Больцмана, S – спин ($S = 3/2$), g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора.

Суммируя орбитальный, спиновый и примесный вклады, получаем полную магнитную восприимчивость α -плутония, которая в сопоставлении с экспериментальными данными [18] представлена на рис. 3. Там же отдельно приведена восприимчивость без учета примесей, которая наблюдалась бы при исследовании беспримесного (“чистого”) α -плутония. Следует отметить, что если для расчета магнитной восприимчивости α -плутония воспользоваться результатами работы [9], то из-за наличия острого пика вблизи уровня Ферми получится, что фактор обменного усиления (4) отрицателен. Следовательно, экспериментально наблюдаемая магнитная восприимчивость α -плутония не может быть объяснена в рамках такой модели электронной структуры.

3. Выводы. Итак, в настоящей работе были выполнены первопринципные расчеты электронной структуры α -плутония с учетом спин-орбитального взаимодействия и кулоновских корреляций в полной матричной форме. В полученных плотностях электронных состояний присутствует сильное расщепление под действием спин-орбитального взаимодей-

ствия в $5f$ -оболочке. Вместе с тем на уровне Ферми полная плотность состояний определяется в равной степени вкладами парциальных плотностей как $5f$ -, так и $6d$ -состояний. С использованием результатов первопринципных расчетов найдены орбитальный и спиновый вклады в магнитную восприимчивость α -фазы плутония. Полученная магнитная восприимчивость “чистого” α -плутония хорошо описывает экспериментальные данные для температур выше 100 K. Показано, что низкотемпературный рост магнитной восприимчивости α -плутония может быть объяснен примесным вкладом.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ # 13-02-00050а, УрО РАН # 13-02-006-ЯЦ, СП-506.2012.2, а также фонда “Династия”.

1. K. T. Moore and G. van der Laan, Rev. Mod. Phys. **81**, 235 (2009).
2. R. J. McQueeney, A. C. Lawson, A. Migliori, M. Kelley, B. Fultz, M. Ramos, B. Martinez, J. C. Lashley, and S. C. Vogel, Phys. Rev. Lett. **92**, 146401 (2004).
3. A. C. Lawson, J. A. Roberts, B. Martinez, M. Ramos, G. Kotliar, F. W. Trouw, M. R. Fitzsimmons, M. P. Hehlen, J. C. Lashley, H. Ledbetter, R. J. McQueeney, and A. Migliori, Phil. Mag. **82**, 1837 (2002).
4. A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **72**, 024458 (2005).
5. C. A. Marianetti, K. Haule, G. Kotliar, and M. J. Fluss, Phys. Rev. Lett. **101**, 056403 (2008).
6. A. B. Shick, J. Kolorenč, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **80**, 085106 (2009).
7. A. Solontsov and V. P. Antropov, Phys. Rev. B **81**, 214402 (2010).
8. Е. С. Клементьев, А. В. Мирмельштейн, ЖЭТФ **136**, 148 (2009).
9. X. Zhu et al., Nat. Commun. **4**, 2644 (2013).
10. A. O. Shorikov, J. E. Medvedeva, A. I. Poteryaev, V. V. Mazurenko, and V. I. Anisimov, Pis'ma v ZhETF **91**(9), 532 (2010).
11. A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov, V. B. Bystrushkin, A. A. Dyachenko, L. R. Kabirova, Yu. Yu. Tsiovkin, A. A. Povzner, V. V. Dremov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, J. Phys.: Cond. Matt. **22**, 495501 (2010).
12. А. В. Лукоянов, А. О. Шориков, В. И. Анисимов, В. В. Дремов, Письма в ЖЭТФ **96**, 499 (2012).
13. F. J. Espinosa, P. Vilella, J. C. Lashley, S. D. Conradson, L. E. Cox, R. Martinez, B. Martinez, L. Morales, J. Terry, and R. A. Pereyra, Phys. Rev. B **63**, 174111 (2001).
14. J. C. Lashley, A. Lawson, R. J. McQueeney, and G. H. Lander, Phys. Rev. B **72**, 054416 (2005).

15. R. H. Heffner, G. D. Morris, M. J. Fluss, B. Chung, S. McCall, D. E. MacLaughlin, L. Shu, K. Ohishi, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, W. Higemoto, and T. U. Ito, *Phys. Rev. B* **73**, 094453 (2006).
16. А. А. Повзнер, А. Г. Волков, А. Н. Филанович, Письма в ЖТФ **36**, 47 (2010).
17. Э. В. Галошина, УФН **113**(1), 105 (1975).
18. S. K. McCall, M. J. Fluss, B. W. Chung, M. W. McElfresh, D. D. Jackson, and G. F. Chapline, *PNAS* **103**, 17179 (2006).