

01,05,19

Влияние фононного и магнитного ангармонизма на тепловые и упругие свойства почти магнитного δ -плутония

© А.А. Повзнер, А.Г. Волков, А.Н. Филанович

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: povz@kf.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 18 января 2011 г.

В окончательной редакции 10 марта 2011 г.)

В рамках самосогласованной термодинамической модели рассчитаны температурные зависимости полной теплоемкости, а также решеточные составляющие модуля всестороннего сжатия, объемного коэффициента теплового расширения и среднеквадратичного отклонения атомов от положения равновесия почти магнитного δ -плутония (на примере $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$). При расчете электронной теплоемкости были использованы результаты, полученные в самосогласованной спин-флуктуационной теории, основанной на учете сильного магнитного ангармонизма, приводящего к расщеплению электронных спектров флуктуирующими обменными полями. На этой основе рассматривается влияние фононного ангармонизма не только на решеточную теплоемкость, но и на другие тепловые и упругие свойства.

1. Введение

Среди шести аллотропных модификаций плутония δ -фаза представляет наибольший фундаментальный и практический интерес. В чистом плутонии δ -фаза существует в температурном интервале 592–724 К [1], однако может быть стабилизирована вплоть до самых низких температур путем добавления малого количества примеси (как правило, галлия или алюминия). При этом разбавленные сплавы δ -плутония обладают рядом аномальных свойств, природа которых до сих пор остается предметом дискуссий. К ним можно отнести наблюдаемый инвариантный эффект на температурной зависимости коэффициента теплового расширения [2,3]. Кондо-подобную аномалию на температурной зависимости электросопротивления [4], а также обнаруженное в δ -плутонии с примесями галлия, который принято относить к почти магнитным металлам, температурное превращение Паули-подобной магнитной восприимчивости в кюри-вейссовскую [5–7]. Расчеты электронной структуры $\text{Pu}_{1-x}\text{Ga}_x$ недавно были выполнены в работе [7] путем самосогласования схемы LDA + U + SO (в методе FP-LAPW) и интерполяционной спин-флуктуационной теории, основанной на учете магнитного ангармонизма. Последний обусловлен сильным взаимодействием электронов с флуктуирующими обменными полями, приводящим к взаимодействию мод магнитных возбуждений (в сильном парамагнетике — парамагнонов) [8]. При этом в [7] было показано, что необычные температурные зависимости магнитной восприимчивости почти магнитного δ -плутония связаны с температурным ростом амплитуды поперечных спиновых флуктуаций (по сравнению с продольными). Последнее интерпретируется как формирование температурно-индуцированных локальных магнитных моментов (ЛММ) и приводит к кюри-вейссовской спиновой магнитной восприимчивости.

На эффект сильного магнитного ангармонизма также указывалось в работе [2] при анализе аномальных температурных зависимостей молярного объема разбавленных сплавов $\text{Pu}_{1-x}\text{Ga}_x$. Однако при оценке температурной зависимости объема авторы [2] применяли классическую модель Дебая–Грюнайзена и не учитывали важную роль фононного ангармонизма, на которую в случае δ -плутония с примесями алюминия было указано в работе [9]. Указанием на роль решеточного ангармонизма в сплавах $\text{Pu}_{1-x}\text{Ga}_x$ являются обнаруженные в эксперименте сильные температурные зависимости упругих модулей [10], а также размягчение некоторых мод его фононного спектра [11].

Таким образом, для адекватного анализа электронных и решеточных свойств плутония необходима самосогласованная термодинамическая модель, одновременно учитывающая эффекты магнитного и решеточного ангармонизма. Для оценки влияния решеточного ангармонизма на тепловые и упругие свойства металлов в настоящей работе используется рассмотренный в [12–14] термодинамический потенциал кристаллической решетки в расширенной модели Дебая, дополненный термодинамическим потенциалом электронной подсистемы почти магнитного металла, учитывающим расщепление электронных спектров во флуктуирующих обменных полях [15]. В рамках сформулированной для почти магнитного δ -плутония термодинамической модели осуществляются расчет температурной зависимости электронной теплоемкости с учетом магнитного ангармонизма и выделение решеточных вкладов, связанных с влиянием фононного ангармонизма. Одновременно рассматриваются температурные зависимости среднеквадратичного отклонения атомов от положения равновесия (СКО) $\langle U^2(T) \rangle$, а также решеточных составляющих объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) $O(T)$ и модуля всестороннего сжатия (МВС) $K(T)$. Последнее

позволяет выделить из экспериментальных данных вклады, связанные с влиянием электронной подсистемы на упругие свойства и тепловое расширение.

2. Описание модели

Выражения для термодинамического потенциала Гиббса Φ (ТДП) и свободной энергии Гельмгольца (СЭ), как известно, можно записать в традиционном аддитивном виде

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_{ph} + \Phi_{el}. \quad (1)$$

Здесь $\Phi_0 = \Phi_0(P)$ — „постоянная“ часть ТДП, не зависящая от температуры и являющаяся функцией давления, $\Phi_{ph} = \Phi_{ph}(\Theta, T)$ — решеточная (фононная) часть ТДП, $\Phi_{el} = \Phi_{el}(T)$ — составляющая ТДП, связанная с электронной подсистемой.

Следует отметить, что аддитивная запись ТДП (1) справедлива в пренебрежении электрон-фононным взаимодействием. Согласно [16,9] вклад электрон-фононного взаимодействия в рассматриваемых сплавах существенен только при температурах, значительно меньших температуры Дебая.

Выражение для свободной энергии электронов формально получается из найденного в работе [15] для обобщенной sd -модели, после замены индекса зоны s на d и d на f , и имеет вид

$$\Phi_{el} = T \sum_{l=f,d} \ln \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha=\pm 1} g_0^{(l)}(\varepsilon + U^{(l)}n_l + \alpha\xi_l) \times \ln \left(1 - \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) \right) d\varepsilon + \Phi_m, \quad (2)$$

где $l = f, d$ — индекс зоны; $U^{(l)}$ — параметр хаббардовского отталкивания электронов l -й зоны; $g_0^{(l)}(\varepsilon)$ — одноэлектронная плотность состояний l -й зоны, рассчитываемая в схеме LDA + U + SO (в методе FP-LAPW); μ — химический потенциал электронов, определяемый из условия электронейтральности

$$2 \sum_l n_l = \sum_l \sum_{\alpha=\pm 1} \int g_0^{(l)}(\varepsilon + U^{(l)}m_l + \alpha\xi_l) f_{FD} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} \right) d\varepsilon;$$

f_{FD} — функция Ферми-Дирака, $\alpha = \pm 1$, T — температура, которая здесь и далее до формулы (5) включительно выражается в энергетических единицах (т.е. она умножается на постоянную Больцмана в eV, равную $0.8625 \cdot 10^{-4}$ eV/K), $2n_l$ — заполнение l -й зоны; $\xi_l^2 = \sum_{\gamma=\pm,z} \xi_{l,\gamma}^2$ — средний квадрат модуля случайного обменного поля на узле (см. [17]), выражающийся через среднеквадратичную флуктуацию магнитного момента на узле (определяемую по флуктуационно-диссипативной теореме) и среднеквадратичную флуктуацию энергии межузельного взаимодействия электронов

l -й зоны, определяемую в приближении эффективной массы (см., например, [18]), из системы уравнений [7]:

$$\xi_l^2 = B^{(l)}(D^{(l)}T)^2 \left\{ 1 + 4 \frac{I^2}{U^{(f)}U^{(d)}} \frac{D^{(l)}D^{(l')}}{1 - B^{(l')}D^{(l')}/B^{(l)}D^{(l)}} \times \left(2 + \frac{B^{(l')^3}D^{(l')^2}}{B^{(l)^3}D^{(l)^2}} \right) \right\}. \quad (3)$$

Здесь $l \neq l'$, $D^{(l)-1} = 1 - \frac{2}{3}U^{(l)}\chi_{\perp}^{(l)} - \frac{1}{3}U^{(l)}\chi_{\parallel}^{(l)}$ — фактор обменного усиления восприимчивости d - или f -электронов, I — однородная часть межузельного f - d -обменного взаимодействия, $\chi_{\parallel}^{(l)} = 2 \prod_{\alpha=\pm 1} g_0^{(l)}(\mu + U^{(l)}n_l + \alpha_1\xi_l) / \sum_{\alpha=\pm 1} g_0^{(l)}(\mu + U^{(l)}n_l + \alpha\xi_l)$ — продольная, и $\chi_{\perp}^{(l)} = \sum_{\alpha=\pm} \alpha \int d\varepsilon \times g_0^{(l)}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu - U^{(l)}n_l + \alpha\xi_l) / (2\xi_l)$ — поперечная компонента парамагнитной восприимчивости невзаимодействующих электронов ($l = f, d$), $B^{(l)}$ — коэффициент разложения паулиевской восприимчивости электронов в приближении эффективной массы,

$$\chi_l^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \begin{cases} \chi_l^{(0)}(0) + (2X^{(l)}/U^{(l)})(\mathbf{q}/q_c)^2 \\ - i \frac{B^{(l)}\omega}{(U^{(l)})^2|\mathbf{q}/q_c|}, & |\mathbf{q}| < q_c, \quad \omega < V_F q, \\ 0, & \text{в противном случае,} \end{cases}$$

где $q_c \approx (2k_F, V_F|\mathbf{q}|)$ [18], а k_F и V_F — квазиимпульс и скорость электронов на поверхности Ферми.

Вклад в ТДП, обусловленный парамагнонами и их взаимодействием между собой, выглядит следующим образом:

$$\Phi_m = \sum_l \chi_{\parallel}^{(l)} \xi_l^2 + \sum_l \kappa_l \xi_l^4 / U^{(l)} + \sum_{\mathbf{q}, l, \gamma} \oint d\omega \text{th}(\omega/2T) \ln(D^{(l)-1} + X(\mathbf{q}, \omega)), \quad (4)$$

где

$$\kappa_l = \partial^2 \Phi_{el} / \partial \xi_l^2 = U^{(l)}(\chi_{\perp}^{(l)} - \chi_{\parallel}^{(l)}) / \xi_l^2 \quad (5)$$

— коэффициент спиновой жесткости, величина которого характеризует степень проявления магнитного ангармонизма, $X(\mathbf{q}, \omega)$ — функция Линдхарда.

Далее молярная решеточная (фононная) часть ТДП $\Phi_{ph} = \Phi_{ph}(\Theta, T)$ в (1), отражающая вклад акустических колебаний кристаллической решетки твердого тела, имеет вид

$$\Phi_{ph} = 3R \left(\frac{3}{8} \Theta + T\phi(z) \right), \quad (6)$$

где $z = \Theta/T$ — обратная приведенная температура, $\phi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - D(z)/3$ ($D(z)$ — стандартная табулированная функция Дебая). Пренебрежение оптическими модами колебаний кристаллической решетки разбавленных сплавов дельта-плутония подтверждается экспериментальными данными [19].

Однако при этом характеристическая температура Дебая Θ не является постоянной, а зависит от температуры и объема. Имея в виду известные соотношения,

связывающие температуру Дебая с упругими модулями [20], и выражая модуль сдвига G , который не имеет термодинамического определения, через коэффициент Пуассона σ , можно получить следующее выражение для Θ [12,13]:

$$\Theta = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 N_A^2)^{1/3} \sqrt{\frac{3}{\mu_0}} \Xi^{1/2} K^{1/2} V^{1/6}, \quad (7)$$

где μ_0 — молярная масса, K — модуль всестороннего сжатия, V — молярный объем, \hbar , k_B , N_A — постоянные Планка, Больцмана и Авогадро соответственно, Ξ — вспомогательная функция, зависящая от коэффициента Пуассона σ ,

$$\Xi = \left(\frac{3}{1/\Xi^{3/2} + 2/\Xi^{3/2}} \right)^{2/3}, \quad (8)$$

$$\Xi_l = \frac{1-\sigma}{1+\sigma}, \quad \Xi_t = \frac{1/2-\sigma}{1+\sigma}. \quad (9)$$

Тогда температура Дебая Θ , как следует из (6), определяется через соответствующие температурные зависимости МВС K , молярного объема V и Ξ -функции.

Как видно из (6), (7), температура Дебая Θ является функцией температуры и в то же время входит в определение фононной составляющей термодинамического потенциала $\Phi_{ph} = \Phi_{ph}(\Theta, T)$. Поскольку весь комплекс вычисляемых термодинамических и упругих свойств определяется через термодинамический потенциал $\Phi_{ph} = \Phi_{ph}(\Theta, T)$, температура Дебая Θ влияет на эти свойства. Изменение же свойств в свою очередь приводит к перенормировке температуры Дебая Θ . Поэтому, используя в качестве исходных данных ряд экспериментально определяемых параметров (молярная масса μ_0 , значения при температуре $T = 0$ К молярного объема V и МВС K), следуя [12,13], можно построить итерационную процедуру для самосогласованного расчета температурных зависимостей Θ , а также тепловых и упругих свойств. Обобщенные параметры Грюнайзена для произвольной термодинамической величины $f = f(T, V)$ при постоянных температуре и давлении определяются соотношениями

$$\gamma_f = \frac{V}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{TP}, \quad \gamma_f^* = \frac{V^2}{f} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial V^2} \right)_{TP}. \quad (10)$$

Нетрудно видеть, что обобщенный параметр Грюнайзена первого порядка для температуры Дебая γ_Θ с точностью до знака совпадает с известным параметром Грюнайзена твердого тела $\Gamma = -\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}$, характеризующим степень ангармоничности решеточных колебаний.

Производные от ТДП и СЭ различного порядка по различным параметрам позволяют вычислять весь комплекс наиболее важных термодинамических характеристик.

Используя стандартное термодинамическое определение теплоемкости при постоянном давлении (см. [12,13])

и рассмотренные выше выражения для фононного и электронного вкладов в термодинамический потенциал, имеем

$$C(T) = 3R \left\{ C_{VR}(z) \left[1 - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial T} \right)_p \right]^2 - T \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial T^2} \right)_p \right\} + C_{el}(T), \quad (11)$$

где $C_{VR}(z)$ — стандартная дебаевская теплоемкость, нормированная на $3R$, а электронная теплоемкость $C_{el}(T)$ определяется через дифференцирование свободной энергии электронов (2) по температуре. Получаемое при этом выражение для электронной теплоемкости удобно представить в виде суммы трех слагаемых

$$C_{el}(T) = R \left(C_{elo} + \sum_{l=2,3} C_f^{(l)} + \sum_{l=2,3} C_{ef}^{(l)} \right), \quad (12)$$

где C_{elo} — „одноэлектронный“ вклад с учетом магнитного ангармонизма, приводящего к расщеплению электронных энергий во флуктуирующих обменных полях, C_f — „флуктуационный“, а C_{ef} — „электрон-флуктуационный“ вклад. Выражения для перечисленных составляющих теплоемкости выглядят следующим образом:

$$C_{elo} = \frac{\pi^2}{3} \sum_{l=0}^3 \sum_{\alpha=\pm 1} g_\alpha^{(l)} T, \quad (13)$$

$$C_f^l = U^{(l)} m^{(l)} \frac{dm^{(l)}}{dT} \left\{ 2 \left(1 - \frac{U^{(l)} \bar{g}^{(l)}}{3} \right) + \frac{U^{(l)}}{3} \left[\sum_\alpha g_\alpha^{(l)} - \sum_\alpha \alpha g_\alpha^{(l)} + \frac{\sum_\alpha \alpha g_\alpha^{(l)} \sum_\alpha g_\alpha^{(l')'} - (I/U^{(l)}) \sum_\alpha g_\alpha^{(l)} \sum_\alpha \alpha g_\alpha^{(l)'}}{S \sum_\alpha g_\alpha^{(l)} + \sum_\alpha g_\alpha^{(l)'}} \right] \right\}, \quad (14)$$

$$C_{ef}^{(l)} = \frac{dm^{(l)}}{dT} \left(T \sum_\alpha g_\alpha^{(l)} \right) \times \left((I - U^{(l)}) \frac{\sum_\alpha \alpha g_\alpha^{(l)'}}{\sum_\alpha g_\alpha^{(l)'}} + S \frac{U^{(l)} \sum_\alpha \alpha g_\alpha^{(l)} - I \sum_\alpha g_\alpha^{(l)} \frac{\sum_\alpha \alpha g_\alpha^{(l)'}}{\sum_\alpha g_\alpha^{(l)'}}}{S \sum_\alpha g_\alpha^{(l)} + \sum_\alpha g_\alpha^{(l)'}} \right), \quad (15)$$

где $l \neq l'$, $g_\alpha^{(l)} = g_0^{(l)} \left(\mu + \frac{1}{2} U^{(l)} n_l + \alpha U^{(l)} m^{(l)} \right)$, $g_\alpha^{(l')} = g_0^{(l')} \times \left(\mu + \alpha I m^{(l')} \right)$, $S^{-1} = 1 - U^{(l)} \sum_\alpha g_\alpha^{(l)'}/2$.

Необходимо отметить, что в формулах (13)–(15), как и в формулах (2)–(5), температура измеряется в энергетических единицах.

При расчете молярного объема, объемного коэффициента теплового расширения и модуля всестороннего

сжатия будем учитывать только „нулевую“ и решеточную части термодинамического потенциала с целью последующей оценки вкладов электронной подсистемы в перечисленные свойства. Тогда для молярного объема $V(T)$ имеем следующее выражение:

$$V(T) = V_0 + V_{ph} = V_0 - \frac{3R\Theta\gamma_\Theta}{K} \left(\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right). \quad (16)$$

В соответствии с последней формулой фононный вклад $O_{ph}(T)$ в объемный коэффициент теплового расширения определяется как

$$O_{ph}(T) = -\frac{3R\Theta\gamma_\Theta}{VK} \left\{ C_{VR}(z) \left[1 - \frac{T}{\Theta} \left(\frac{\partial\Theta}{\partial T} \right)_p \right] \frac{1}{\Theta} + \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left[\frac{1}{\Theta} \left(\frac{\partial\Theta}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{\gamma_\Theta} \left(\frac{\partial\gamma_\Theta}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_p \right] \right\}. \quad (17)$$

Модуль всестороннего сжатия $K(T)$, определяемый через решеточную часть термодинамического потенциала, имеет вид

$$K(T) = K_0 + \frac{3R}{V} \times \left\{ \frac{3}{8} \gamma_\Theta^* \Theta - T [\gamma_\Theta^* C_{VR}(\Theta/T) - \gamma_\Theta^* D(\Theta/T)] \right\}. \quad (18)$$

В работе [21] было показано, что значение коэффициента Пуассона σ существенно влияет на результаты расчета решеточных составляющих термодинамических свойств, поэтому свободное варьирование этого параметра может привести к неверной оценке других параметров решеточного ангармонизма и результатов расчета в целом. Поэтому в работе [9] было предложено извлекать σ из экспериментальных данных по упругим модулям. Этот подход может быть использован в случае слабой температурной зависимости σ и наличия корректных данных по упругим модулям во всем исследуемом температурном интервале. В случае $Pu_{0.96}Ga_{0.04}$ экспериментальные данные по упругим модулям доступны лишь в ограниченном интервале температур, поэтому в настоящей работе предлагается другой подход к оценке коэффициента Пуассона — с помощью получения наилучшего согласия между расчетной и экспериментальной температурными зависимостями среднеквадратичного отклонения атомов кристаллической решетки от их положения равновесия. Поскольку в данной работе используется модель, основанная на дебаевском приближении, воспользуемся выражением для СКО $\langle U^2(T) \rangle$, полученным в рамках дебаевской функции для плотности фононных состояний [22],

$$\langle U^2(T) \rangle = \frac{3}{4} \frac{h^2 N_A T}{\pi^2 k \mu_0 \Theta(T)^2} \left\{ \frac{1}{z} \int_0^z \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} + \frac{z}{4} \right\}. \quad (19)$$

Из (19) видно, что в отличие от других свойств, рассматриваемых в настоящей работе, $\langle U^2(T) \rangle$ не име-

ет явной зависимости от варьируемых параметров $\gamma_K, \gamma_K^*, \gamma_\sigma, \gamma_\sigma^*$, характеризующих ангармонизм кристаллической решетки. В то же время ангармонизм решеточных колебаний учтен в (19) через неявную температурную зависимость температуры Дебая, значения которой при низких температурах ($T < \Theta$) также практически не зависит от $\gamma_K, \gamma_K^*, \gamma_\sigma, \gamma_\sigma^*$, а определяются коэффициентом Пуассона σ и физическими постоянными, что и позволяет использовать экспериментальные значения $\langle U^2(T) \rangle$ для осуществления корректной оценки σ . При высоких же температурах на степень ангармоничности решеточных колебаний влияют как коэффициент Пуассона σ , так и параметры $\gamma_K, \gamma_K^*, \gamma_\sigma, \gamma_\sigma^*$. Поэтому с целью получения последовательной оценки упомянутых выше параметров предлагается следующая схема: сначала осуществляется оценка σ из сопоставления расчетной и экспериментальной температурных зависимостей $\langle U^2(T) \rangle$ при $T < \Theta$, и только после этого осуществляется последующая оценка $\gamma_K, \gamma_K^*, \gamma_\sigma, \gamma_\sigma^*$ из условия максимального согласия расчетных и экспериментальных данных по СКО и другим теплофизическим и упругим свойствам. В результате проведения такой процедуры для $Pu_{0.96}Ga_{0.04}$ были получены следующие значения параметров: $\sigma = 0.281, \gamma_K = 1.25, \gamma_K^* = 1.65, \gamma_\sigma = 1.89, \gamma_\sigma^* = 2.80$.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты расчетов теплоемкости $Pu_{0.96}Ga_{0.04}$ как функции температуры в сопостав-

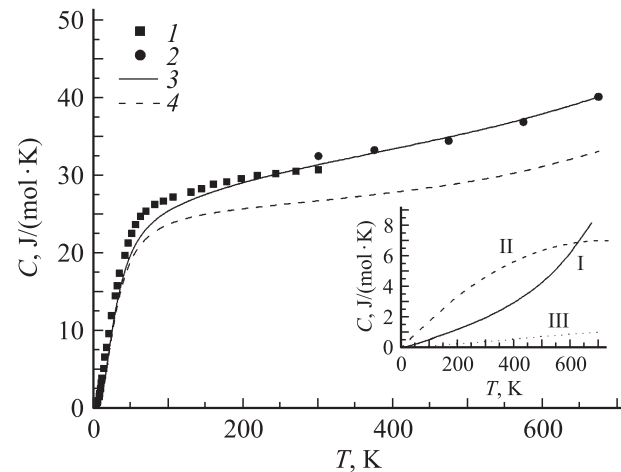


Рис. 1. Температурная зависимость молярной теплоемкости $C(T)$ δ -плутония $Pu_{0.96}Ga_{0.04}$. 1 — экспериментальные данные [24], 2 — экспериментальные данные [23], 3 — полная теплоемкость (расчет настоящей работы), 4 — решеточная составляющая (расчет настоящей работы). На вставке — температурные зависимости рассчитанных составляющих теплоемкости $Pu_{0.96}Ga_{0.04}$: I — вклад, связанный с фононным ангармонизмом, II — электронный вклад с учетом влияния спиновых флуктуаций в условиях сильного магнитного ангармонизма, III — одноэлектронный вклад.

лении с экспериментальными данными [23] по теплоемкости $\text{Pu}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ и данными [24] для сплава $\text{Pu}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$ (низкотемпературные данные по теплоемкости сплавов $\text{Pu}_{1-x}\text{Ga}_x$ в литературе отсутствуют). Из рис. 1 видно, что расчет в рамках рассматриваемой модели (кривая 3) в целом обеспечивает хорошее согласие с экспериментом, за исключением некоторых расхождений в области средних температур.

С целью более детального анализа влияния различных факторов на теплоемкость $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ на вставке рис. 1 приведены температурные зависимости ангармонического и электронного вкладов, полученных в различных приближениях. Полная электронная теплоемкость (кривая 3) была рассчитана по формуле (12) с учетом результатов расчета плотности электронных состояний, выполненных ранее в [7]. Следует отметить, что основной вклад в электронную теплоемкость вносит подсистема f -электронов, плотность состояний которой значительно больше, чем для d -электронов.

Ангармонический вклад был получен путем вычитания решеточной теплоемкости C_V , рассчитанной в гармоническом приближении при постоянной температуре Дебая $\Theta = 123.7 \text{ K}$, из решеточной теплоемкости C_P , рассчитанной с помощью рассматриваемой модели. Из приведенного на вставке рис. 1 сопоставления видно, что вклад в теплоемкость электронной подсистемы и вклад, связанный с ангармоничностью колебаний, сопоставимы.

Также на вставке к рис. 1 пунктирной линией III показан одноэлектронный вклад, который был рассчитан по стандартной формуле $\frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(\epsilon_F) T$, где $g(\epsilon_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, откуда видно, что этот вклад на порядок меньше электронной теплоемкости, рассчитанной по формуле (12). При этом, если использовать этот одноэлектронный вклад для расчета полной теплоемкости, не удастся получить даже удовлетворительное согласие с экспериментальной температурной зависимостью, поскольку вследствие малости одноэлектронного вклада полная теплоемкость практически совпадает с решеточной. Это свидетельствует о существенном влиянии на тепловые свойства $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ спиновых флуктуаций, формируемых в условиях сильного магнитного ангармонизма.

На рис. 2 приведена температурная зависимость коэффициента электронной теплоемкости, равного отношению электронной теплоемкости, рассчитанной по формуле (12), к температуре. Температурные зависимости коэффициента спиновой жесткости (см. (5)), приведенные на вставке к рис. 2, свидетельствуют об изменении с температурой влияния магнитного ангармонизма на электронные свойства $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$. Полученный температурный максимум коэффициента спиновой жесткости f -электронов коррелирует с изломом на температурных зависимостях коэффициента электронной теплоемкости и обратной восприимчивости (см. также [7]). Полученные достаточно большие значения коэффициентов спиновой жесткости согласуются с тем, что основным

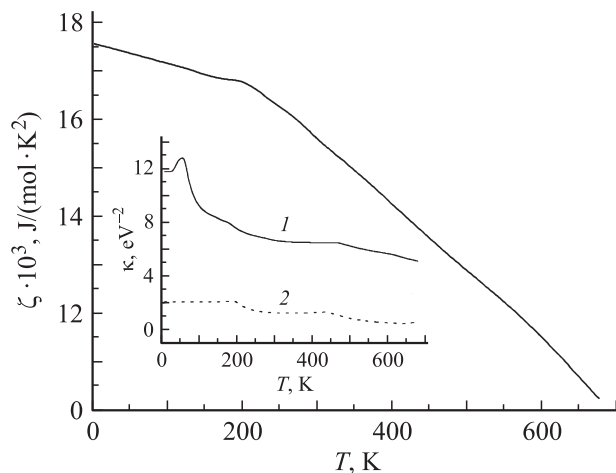


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента электронной теплоемкости $\zeta(T)$ δ -плутония $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$. На вставке — температурная зависимость коэффициентов спиновой жесткости $\kappa(T)$ $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$: 1 — f -электронов, 2 — d -электронов.

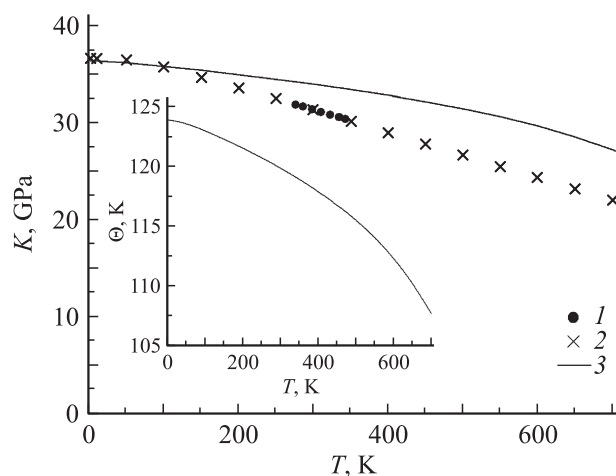


Рис. 3. Температурная зависимость МВС $K(T)$ δ -плутония $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$. 1 — экспериментальные данные [10]; 2 — экстраполированные экспериментальные данные [10], полученные путем аппроксимации экспоненциальной функцией [25]; 3 — расчет настоящей работы. На вставке — температурная зависимость температуры Дебая $\Theta(T)$ $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$.

фактором, определяющим температурную зависимость электронной теплоемкости $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$, является зависящее от температуры расщепление электронных энергий во флуктуирующих обменных полях.

Расчетная температурная зависимость модуля всестороннего сжатия в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными показана на рис. 3: достаточно сильное изменение МВС $K(T)$ $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ с температурой свидетельствует о существенном ангармонизме решеточных колебаний δ -плутония. В то же время можно видеть, что расчетная кривая, отвечающая за решеточную составляющую МВС, проходит выше экспериментальной кривой, что, вероятно, свидетельствует о

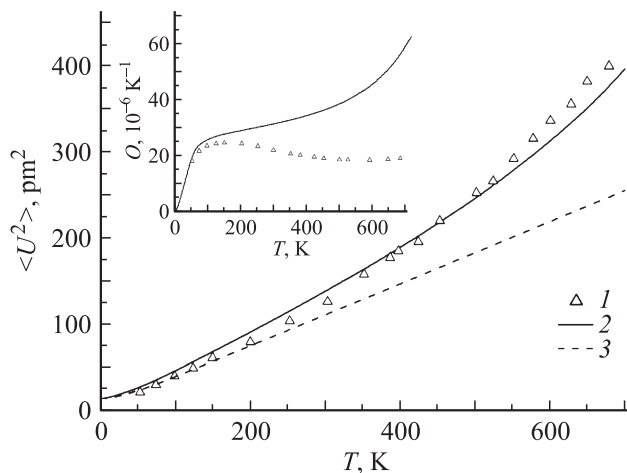


Рис. 4. Температурная зависимость среднеквадратичных отклонений атомов от положения равновесия $\langle U^2(T) \rangle$ δ -плутония $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$. 1 — экспериментальные данные [26], 2 — расчет настоящей работы, 3 — расчет в гармоническом приближении. На вставке — температурная зависимость ОКТР δ -плутония $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$. Точки — экспериментальные данные [3], сплошная линия — расчет настоящей работы.

достаточно большом отрицательном электронном вкладе в МВС δ -плутония. На вставке к рис. 3 показаны результаты расчета температуры Дебая в рамках рассматриваемой модели.

На рис. 4 изображены расчетные температурные зависимости среднеквадратичного отклонения атомов от положения равновесия $\langle U^2(T) \rangle$ $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными. Видно, что в рамках рассматриваемой модели удается объяснить экспериментальную температурную зависимость $\langle U^2(T) \rangle$ $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ в широком интервале температур. Также из рис. 4 следует, что температурная зависимость, рассчитанная в рамках гармонического приближения (при постоянной температуре Дебая $\Theta = 123.7$ К), существенно отклоняется от экспериментальной зависимости, особенно в области высоких температур, что подтверждает наличие сильного ангармонизма решеточных колебаний $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$. На вставке к рис. 4 приводятся сопоставление экспериментальной и расчетной решеточной температурных зависимостей ОКТР $O(T)$ $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$. Видно, что, несмотря на хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных по $\langle U^2(T) \rangle$, полученные для ОКТР результаты, свидетельствуют о существенном влиянии электронной подсистемы на тепловое расширение $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$, что интенсивно обсуждалось ранее, в частности, в [2,3].

В настоящей работе также была осуществлена оценка температурной зависимости параметра Грюнайсена $\Gamma = -\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}$, который характеризует объемную зависимость температуры Дебая, а в более широком смысле дает представление об объемных зависимостях дисперсионных кривых фононного спектра $\omega(\mathbf{q})$ [10]. Для $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ было получено, что Γ меняется от 4.10

при $T = 0$ К до 8.86 при $T = 700$ К, что согласуется с оценкой $\Gamma = 5.1$ для альфа-плутония [25], полученной путем аппроксимации температурной зависимости МВС. Следует отметить, что такие значения Γ являются очень большими по сравнению со значениями для других металлов (например, в случае меди Γ меняется в пределах от 2 до 3), что также подтверждает факт сильного решеточного ангармонизма в δ -плутонии.

4. Заключение

В настоящей работе в рамках самосогласованной термодинамической модели с использованием результатов расчета электронного спектра $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$, полученных в самосогласованной спин-флуктуационной теории, основанной на учете сильного магнитного ангармонизма, приводящего к расщеплению электронных спектров флуктуирующими обменными полями, была рассчитана температурная зависимость полной молярной теплоемкости $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$. Такой подход позволил осуществить корректную оценку параметров решеточного ангармонизма рассматриваемого сплава и выполнить расчет температурных зависимостей решеточных составляющих различных термодинамических свойств. На основе анализа теплоемкости можно заключить, что вклад электронной подсистемы и вклад, связанный с решеточным ангармонизмом, сопоставимы по величине. Для таких величин, как МВС и ОКТР, из согласования расчетов с экспериментальными данными следует наличие существенного электронного вклада в эти свойства. При этом конкретный механизм температурных зависимостей МВС и ОКТР, скорее всего, связан со спиновыми флуктуациями и эффектами расщепления электронных d, f -спектров внутренними обменными полями. Таким образом, как показало исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ [7], а также выполненный здесь анализ электронного вклада в теплоемкость, спин-флуктуационные эффекты следует рассматривать в условиях сильного магнитного ангармонизма, характеризуемого возникновением температурно-индуцированных локальных магнитных моментов. Последнее до сих пор не принималось во внимание при анализе магнитных вкладов в МВС и ОКТР (см., например, работу [2]), хотя имеет принципиальное значение с точки зрения возможности возникновения локальных магнитных моментов, возникающих вблизи дефектов и примесей.

Список литературы

- [1] K.T. Moore, G. van der Laan. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 235 (2009).
- [2] A. Solontsov, V.P. Antropov. *Phys. Rev. B* **81**, 214 402 (2010).
- [3] A.C. Lawson, J.A. Roberts, B. Martinez, G.W. Richardson. *Phil. Mag.* **86**, 2713 (2006).
- [4] S. Meot-Reymond, J.M. Fournier. *J. Alloys Comp.* **232**, 119 (1996).

- [5] S.K. McCall, M.J. Fluss, B.W. Chung, M.W. McElfresh, D.D. Jackson, G.F. Chapline. PNAS **103**, 17 179 (2006).
- [6] С.В. Верховский, В.Е. Архипов, Ю.Н. Зуев, Ю.В. Пискунов, К.Н. Михалев, А.В. Королев, И.Л. Святов, А.В. Погудин, В.В. Оглобличев, А.Л. Бузлуков. Письма в ЖЭТФ **82**, 154 (2005).
- [7] А.А. Повзнер, А.Г. Волков, А.Н. Филанович. Письма в ЖТФ **36**, 23, 47 (2010).
- [8] A. Solontsov. Int. J. Mod. Phys. B **19**, 3631 (2005).
- [9] А.Н. Филанович, А.А. Повзнер, В.Ю. Бордяков, Ю.Ю. Циовкин, В.В. Дремов. Письма в ЖТФ **35**, 20, 1 (2009).
- [10] P. Soderlind, A. Landa, J.E. Klepeis, Y. Suzuki, A. Migliori. Phys. Rev. B **81**, 224 110 (2010).
- [11] R.J. McQueeney, A.C. Lawson, A. Migliori, T.M. Kelley, B. Fultz, M. Ramos, B. Martinez, J.C. Lashley, S.C. Vogel. Phys. Rev. Lett. **92**, 146 401 (2004).
- [12] В.Ю. Бордяков, А.А. Повзнер. ФТТ **45**, 1196 (2003).
- [13] В.Ю. Бордяков, А.А. Повзнер, И.В. Сафонов. ЖТФ **76**, 2, 69 (2006).
- [14] А.А. Повзнер, А.Н. Филанович, Е.С. Конева. ТВТ **48**, 3, 1 (2010).
- [15] А.А. Повзнер, А.Г. Волков, А.Н. Филанович. ФТТ **52**, 1879 (2010).
- [16] M.J. Graf, T. Lookman, J.M. Wills, D.C. Wallace, J.C. Lashley. Phys. Rev. B **72**, 045 135 (2005).
- [17] К.А. Шумихина, А.Г. Волков, А.А. Повзнер. ФТТ **45**, 006 (2003).
- [18] И.У. Дзялошинский, П.С. Кондратенко. ЖЭТФ **70**, 1987 (1976).
- [19] J. Wong, M. Krisch, D.L. Farber, F. Occelli, A.J. Schwartz, T.-C. Chiang, M. Wall, C. Boro, R. Xu. Science **301**, 1078 (2003).
- [20] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Наук. думка, Киев (1982), 287 с.
- [21] В.Ю. Бордяков. Комплексное исследование влияния решеточного и магнитного ангармонизма на термодинамические свойства твердых тел. Автореф. докт. дис. Изд-во УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2005).
- [22] R.W. James. Optical principles of the diffraction of X-rays. G. Bell and Sons. Ltd, London (1962). 623 p.
- [23] M. Boivineau. J. Nucl. Mater. **392**, 568 (2009).
- [24] J.C. Lashley, J. Singleton, A. Migliori, J.B. Betts, R.A. Fisher, J.L. Smith, R.J. McQueeney. Phys. Rev. Lett. **91**, 205 901 (2003).
- [25] H. Ledbetter, A. Migliori, J. Betts, S. Harrington, S.El-Khatib. Phys. Rev. B **71**, 172 101 (2005).
- [26] M.I. Baskes, A.C. Lawson, S.M. Valone. Phys. Rev. B **72**, 014 129 (2005).