

УДК 539.2 : 546.79

© 1991

## ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ НЕПТУНИЯ, ПЛУТОНИЯ И АМЕРИЦИЯ

А. В. Николаев, Г. В. Ионова

Релятивистским методом ЛППВ с гофрированным потенциалом и с учетом релаксации основных состояний проведено изучение зонной структуры актинидов от тория до америция в ГЦК и ОЦК решетке и получены значения плотности состояний на уровне Ферми. Обнаружено расхождение с экспериментальными данными по коэффициенту удельной электронной теплоемкости  $\gamma$  для нептуния и плутония. Предложена интерпретация этого факта, основанная на эффективной локализации  $f$ -состояний вследствие эффекта Кондо в этих элементах.

Как известно, в легких металлических актинидах от тория до плутония  $5f$ -состояния гибридизируются с  $d$ - и  $s$ -состояниями, образуя металлическую связь и формируя зонные блоховские состояния. Тем не менее при переходе от плутония к америцию неожиданно происходит локализация  $f$ -состояний. Это изменение природы  $f$ -состояний сопровождается значительным увеличением атомного объема у америция, а также фиксируется в данных по энергиям когезии, объемным модулям, энтропии и другим величинам [1]. В настоящее время локализация  $f$ -состояний на америции доказана посредством техники фотоэмиссионной спектроскопии [2]. Кроме того, оказалось, что америций под большим давлением переходит в новое фазовое состояние с меньшим объемом, сравнимым с атомным объемом плутония [3, 4]. Этот факт также говорит в пользу локализации  $f$ -состояний у америция при нормальных условиях.

Таким образом, если в плутонии  $f$ -состояния носят зонный характер, то в америции они образуют незаполненную  $5f$ -полуостовную оболочку, которая не участвует в формировании металлической связи. Налицо, следовательно, переход типа локализация — делокализация  $f$ -состояний. Этот переход имеет много общего с обычным моттовским переходом металл — изолятор [5] с тем отличием, что он относится только к  $f$ -подсистеме [6]. Для изучения зонной структуры металлических актинидов мы использовали метод ЛППВ с гофрированным потенциалом в области междоузлий — один из наиболее точных зонных методов. Важной особенностью проделанных вычислений является 1) полностью релятивистский расчет, причем спин-орбитальное взаимодействие учитывалось на каждой итерации в процессе самосогласования, что отличается от общепринятой процедуры учета спин-орбитального спаривания только на последнем этапе; 2) вычисления велись в приближении «незамороженного» остова, когда остова электронная плотность пересчитывалась на каждой итерации с учетом изменения валентной электронной плотности. Это особенно важно для расчетов с полуостовными локализованными  $f$ -электронами.

Вычисления были выполнены для всех легких металлических актинидов — от тория до америция — в ГЦК и ОЦК решетках. Данные о постоянных решетках приведены в табл. 1. Такие элементы, как протактиний и плутоний, рассчитывались с различными постоянными решетками, чтобы моделировать различные фазы —  $\alpha$ - и  $\beta$ -Pu,  $\alpha$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -Pu. Данные о плотности состояний мы получили методом тетраэдров [7], используя

Таблица 1

Постоянные решеток (ат. ед.) и плотность состояний на уровне Ферми  
(Рид<sup>-1</sup>·атом<sup>-1</sup>)

Тип	Th	Pa-1	Pa-2	U	Np	Pu-1	Pu-2	Am
<i>A</i>	9.7888	8.5942	9.4826	8.3826	8.1866	8.1510	8.7628	9.2484
ГЦК $N(E_F)$	19.17	22.71	34.39	47.87	123.74	14.61	42.26	92.71
<i>A</i>	7.7667	6.9485	—	6.6536	6.6518	6.3555	6.4695	7.3404
ОЦК $N(E_F)$	18.03	43.90	—	46.72	116.21	53.54	57.15	89.15

864 тетраэдра 1/48 части зоны Бриллюэна (ЗБ) в случае ГЦК решетки и 1024 тетраэдра 1/48 части ЗБ в случае ОЦК решетки.

Электронная структура тория, протактиния и урана как в ГЦК, так и в ОЦК решетках характеризуется высоким узким пиком плотности состояний при энергиях выше уровня Ферми. Этот пик обусловлен главным образом парциальным вкладом зонных незаполненных *f*-состояний

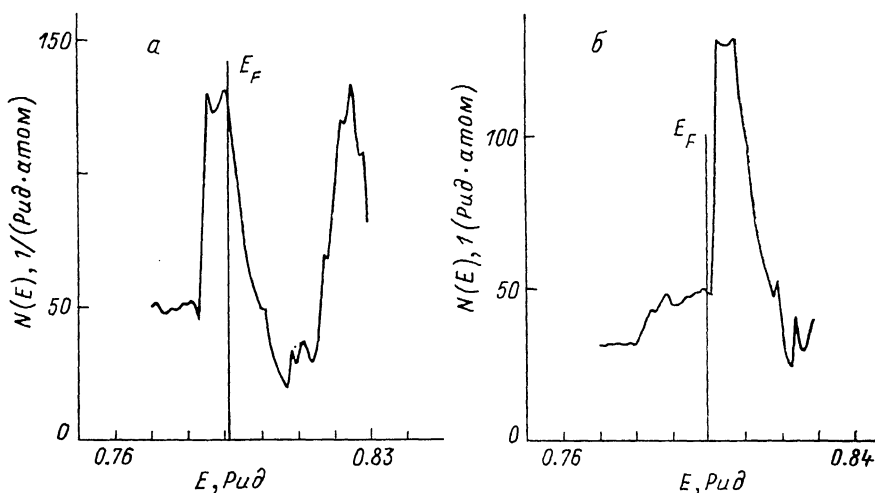


Рис. 1. Плотность состояний вблизи уровня Ферми нептуния в ГЦК решетке.  
а — стандартный расчет, б — расчет с одним локализованным *f*-электроном.

с моментом  $J=5/2$ . При переходе от тория к протактинию и урану этот пик приближается к уровню Ферми и вследствие этого наблюдается рост рассчитанных величин  $N(E_F)$  (табл. 1). У нептуния уровень Ферми попадает на вершину этого пика (рис. 1, а) для ГЦК структуры. Поэтому нептуний характеризуется наибольшим значением  $N(E_F)$ . У плутония пик *f*-состояний оказывается втянутым в область занятых состояний, поэтому уровень Ферми попадает на спад пика и величина  $N(E_F)$  оказывается небольшой по сравнению с тем же значением для нептуния (см. рис. 2, а для ГЦК структуры, а также табл. 1).

Погружение *f*-зоны от тория до америция сопровождается почти линейным ростом парциального заряда или числа заполнения  $n_f$  от незначительной величины в 0.39 у ГЦК-тория и 0.30 у ОЦК-тория до значения 6.47 у ГЦК-америция и 6.43 у ОЦК-америция. Отметим, что столь значительный рост *f*-парциального заряда происходит на фоне практически постоянного значения парциальных зарядов другой симметрии. Важный вывод расчетов — приблизительное постоянство ширины металлической зоны у всех легких актиноидов. У ГЦК структур это значение составляет приблизительно 0.35 Рид, у ОЦК структур немного меньше — 0.34 Рид.

Это тем более удивительно, если учесть, что количество валентных электронов возрастает более чем в два раза. Так, у тория на металлический центр приходится 4 электрона проводимости, а у америция уже 9. Данный факт можно легко проинтерпретировать, учитывая погружение  $f$ -состояний в металлическую зону. Это погружение, как мы знаем, сопровождается втягиванием  $f$ -пика плотности состояний под уровень Ферми. Наличие же этого пика в заполненной зоне означает, что большая доля  $f$ -состояний сосредоточена в узком энергетическом интервале, соответствующем этому пику. Как показали расчеты, у америция с девятью валентными электронами на центр на долю шести  $f$ -электронов приходится энергетический интервал всего в 0.077 Рид в ГЦК структуре и 0.075 Рид в ОЦК структуре, тогда как на оставшиеся 3 электрона приходится энергетический интервал в 0.282 Рид (ГЦК) или 0.294 Рид (ОЦК), т. е. в четыре раза больший.

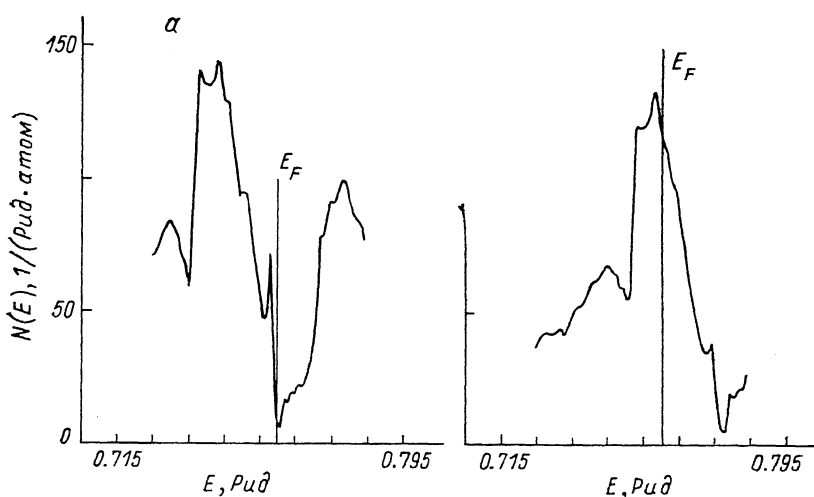


Рис. 2. Плотность состояний вблизи уровня Ферми плутония в ГЦК решетке. а — стандартный расчет, б — расчет с одним локализованным  $f$ -электроном.

Конечно, отмеченное различие в поведении, с одной стороны,  $s$ - и  $d$ -электронов, а с другой стороны,  $f$ -электронов указывает на то, что часто лучше их рассматривать как две разные электронные подсистемы, которые взаимодействуют друг с другом. Это различие между электронными подсистемами и приводит в конце концов к локализации  $f$ -состояний на америции.

Кроме того, для актинидов можно ввести величину эффективного отталкивания  $f$ -электронов  $U^*(f-f)$  [8], используемую в модели Хаббарда. Данные для  $U^*(f-f)$  представлены на рис. 3. Видно, что эта величина возрастает строго монотонно как для ГЦК, так и для ОЦК решетки. В то же время величина  $U^*(f-f)$  — одноэлектронный параметр и ее рост не связан напрямую с ростом парциального заряда  $f$ -типа. На рис. 3 значение энергии, соответствующее ширине зоны  $B = E_F - E_{\text{bot}}$ , отмечено горизонтальной линией. Заметим, что эффективная энергия отталкивания  $f$ -электронов  $U^*(f-f)$  превышает ширину зоны  $B$  у нептуния, плутония и америция, а уран лежит вблизи этой линии.

Как следует из рассуждений Мотта, локализация  $f$ -электронной подсистемы приводит к выигрышу полной энергии системы за счет уменьшения электростатической энергии отталкивания на величину порядка  $U^*(f-f)$ . Одновременно проигрыш полной энергии за счет уменьшения кинетической энергии движения  $f$ -электронов можно оценить величиной порядка ширины зоны  $B$ . Это означает, что пока величина  $U^*(f-f)$  меньше  $B$ , т. е. у тория, протактиния и урана,  $f$ -состояния ничем не отли-

чаются от других зонных состояний. Но начиная с урана эти величины становятся сравнимыми, резко возрастает тенденция к локализации  $f$ -состояний, за счет чего электронная система стремится понизить полную энергию.

Таким образом, хотя зонные расчеты приводят к необходимости учитывать тенденцию  $f$ -состояний к локализации, они не дают автоматически локализацию этих состояний.

Чтобы изучить, как будет меняться общая плотность состояний, когда парциальный вклад  $f$ -типа будет исключен из нее вследствие локализации, мы провели серию расчетов в так называемом приближении слабого взаимодействия. Локализованные  $f$ -состояния относятся к остову и обрабатываются в процессе вычислений как атомоподобные, причем в полной мере учитывается их кулоновское и обменное взаимодействие с электронами проводимости [8]. Хотя такие вычисления с искусственно локализованными  $f$ -состояниями проводились для всех актинидов, мы сформулируем основные результаты на примере америция (рис. 4, б, в).

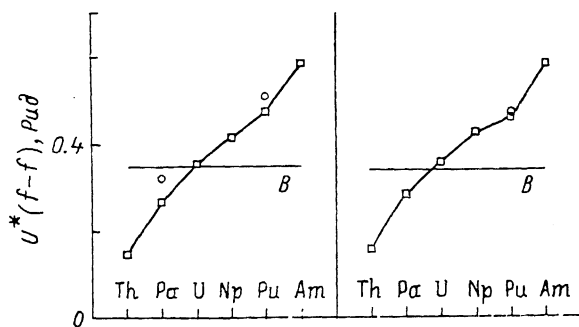


Рис. 3. Эффективная энергия отталкивания  $f$ -электронов  $U^*(f-f)$ , в Ридбергах. Слева — данные по ГЦК, справа — по ОЦК решетке.

На рис. 4, а представлен стандартный расчет америция в ГЦК структуре. Сравнивая рис. 4, а с рис. 4, б, когда локализован один  $f$ -электрон, и с рис. 4, в, когда локализованы все шесть  $f$ -электронов, можно увидеть, что высокий зонный  $f$ -пик сдвигается вправо по отношению к уровню Ферми, т. е. происходит «выталкивание» пика  $f$ -состояний из заполненной зоны. Этот процесс сопровождается соответствующим уменьшением парциального зонного заряда  $f$ -типа, уменьшением эффективного параметра  $f-f$  отталкивания и небольшим увеличением среднего радиуса  $f$ -оболочки  $\langle R_f \rangle$ . Такой же эффект выталкивания наблюдается для нептуния и плутония (рис. 1, 2).

Проанализируем рассчитанные данные по плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . Эта величина связана с коэффициентом удельного электронного сопротивления  $\gamma$  следующим образом:

$$\gamma = (\pi^2/3) k_B^2 (1 + \lambda) N(E_F). \quad (1)$$

Величина  $\lambda$ , характеризующая электрон-фононное взаимодействие, представляет собой данные как теории, так и эксперимента, поскольку она определялась из формулы (1), где слева подставлялось экспериментальное значение  $\gamma$  [9], а справа — рассчитанные значения  $N(E_F)$ . Поскольку величина  $\gamma$  дается с некоторой экспериментальной ошибкой, то и определенная по формуле (1) величина  $\lambda$  также лежит в некотором численном интервале. Хорошее совпадение между теорией и экспериментом наблюдается для тория, протактиния и урана. Величина  $\lambda$  лежит в пределах от 0.1 до 0.2. В этих элементах  $f$ -состояния не отличаются от других заполненных состояний и их тенденция к локализации очень мала.

Что касается нептуния и плутония, то расхождение между рассчитанными величинами  $N(E_F)$  и данными по  $\gamma$  наиболее велико, неправильно

описывается даже тенденция изменения этой величины. Экспериментальные данные [9] говорят о том, что максимальное значение постоянной Зоммерфельда  $\gamma$  достигает у плутония, в то время как из расчетов следует, что наибольшее значение  $N(E_F)$  должно быть у непутия, а у плутония,

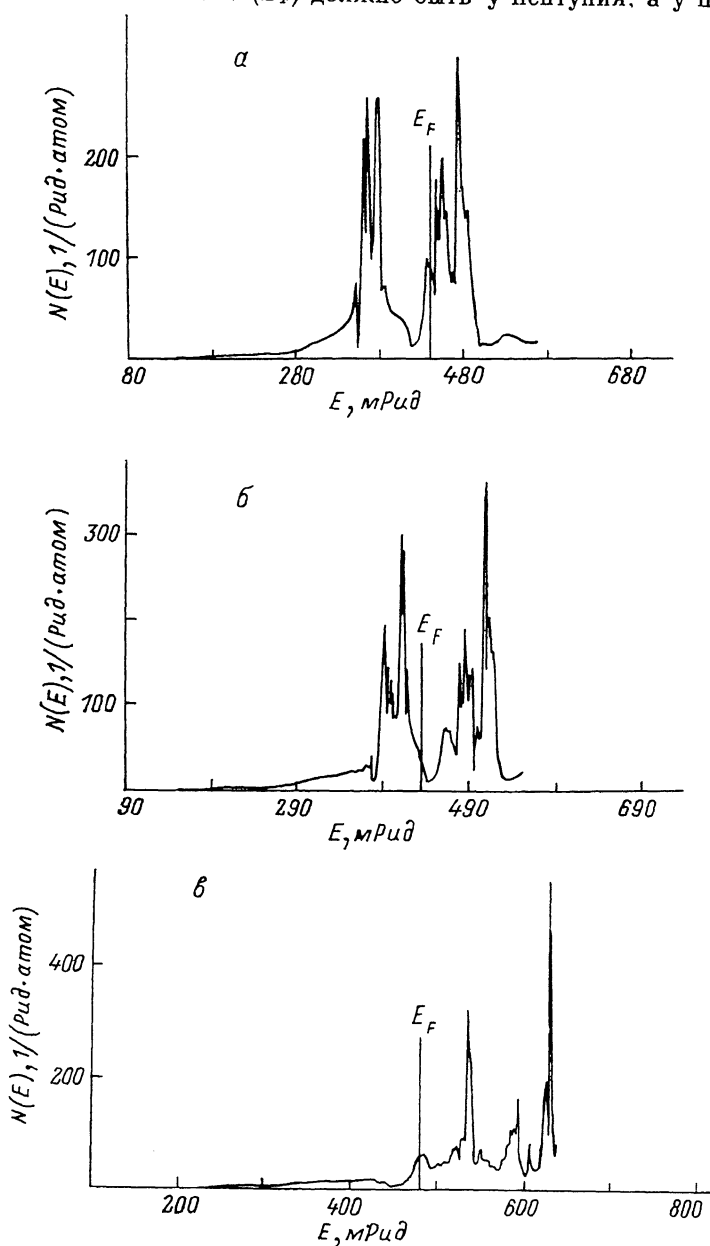


Рис. 4. Плотность состояний америция в ГЦК решетке.

*а* — стандартный расчет, *б* — расчет с одним локализованным *f*-электроном, *в* — расчет с шестью локализованными *f*-электронами.

напротив, рассчитанная величина  $N(E_F)$  очень мала (табл. 1). Выше-сказанное относится как к ГЦК, так и к ОЦК структурам, поэтому указанную аномалию нельзя отнести за счет экзотической кристаллической структуры непутия или плутония.

Эти расхождения можно интерпретировать, учитывая тенденцию *f*-электронов к локализации. Если рассматривать электронную структуру этих металлов в динамике, то стремление *f*-электронов понизить свою

Таблица 2

Плотность состояний ( $\text{Рид}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$ ) и увеличение электронной массы  $\lambda$  у нептуния при локализации  $f$ -состояний

Число локализованных $f$ -электронов	ГЦК решетка		ОЦК решетка	
	$N(E_F)$	$\lambda$	$N(E_F)$	$\lambda$
0	123.74	$-0.39 \div -0.33$	116.21	$-0.36 \div -0.29$
1	49.01	$0.53 \div 0.70$	70.94	$0.06 \div 0.17$
3	17.52	$3.3 \div 3.7$	—	—
4	24.93	$2.0 \div 2.3$	—	—

энергию путем локализации будет проявляться в интенсификации процессов типа Кондо, в флуктуациях спина и других эффектах, которые не учитываются обычной зонной теорией. Главное следствие, вытекающее из наличия таких процессов: теория металлов завышает зонный вклад  $f$ -электронов и не учитывает надлежащим образом их тенденцию к локализации. В основном это сказывается вблизи перехода локализация—делокализация  $f$ -состояний и имеет отношение к нептунью, плутонию и америцию.

Смоделировать эти процессы в ходе зонных расчетов можно эффективной локализацией части  $f$ -электронов, как это уже обсуждалось выше. Результаты расчетов с разным числом локализованных  $f$ -электронов для нептуния и плутония представлены в табл. 2, 3.

Таблица 3

Плотность состояний на уровне Ферми ( $\text{Рид}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$ ) и увеличение массы  $\lambda$  у плутония при локализации  $f$ -состояний

Тип	Параметр	Число локализованных $f$ -электронов			
		—	1	4	5
ГЦК	$N(E_F)_{\text{Pu-1}}$	14.61	117.11	22.61	28.21
	$\lambda$	7.7—8.9	0.08—0.23	4.6—5.4	3.5—4.1
ГЦК	$N(E_F)_{\text{Pu-5}}$	42.26	173.44	33.23	35.20
	$\lambda$	4.9—7.6	0.43—1.10	6.5—9.9	6.0—9.3
ОЦК	$N(E_F)_{\text{Pu-1}}$	53.54	90.69	27.89	52.81
	$\lambda$	1.37—1.69	0.40—0.59	3.55—4.17	1.33—1.66
ОЦК	$N(E_F)_{\text{Pu-5}}$	57.15	112.05	—	—
	$\lambda$	1.2—1.5	0.13—0.29	—	—

Хорошее соответствие между вычислениями и экспериментом получается для вариантов расчета с одним локализованным  $f$ -электроном. Это видно и на примере величины  $\lambda$ , и на примере величины  $N(E_F)$  — она принимает большее значение для плутония, а не для нептуния. Тем самым восстанавливается качественное поведение постоянной Зоммерфельда  $\gamma$ , полученное на основе экспериментальных данных. Это справедливо как для ГЦК, так и для ОЦК решетки и связано с эффектом выталкивания  $f$ -пика на графике плотности состояний.

В заключение отметим, что у нептуния и плутония наблюдаются максимумы на графике сопротивления от температуры, которые традиционно объясняются эффектом Кондо [10]. Температурные аномалии содержат и данные по магнитной восприимчивости этих элементов [11].

#### Список литературы

- [1] Brooks M. S. S., Johansson B., Skriver H. L. // Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides / Ed. A. J. Freeman and G. H. Lander. North-Holland, Amsterdam, 1984. V. 1. P. 153—269.

- [2] Naegele J. R., Manes L., Spirlet J. C., Müller W. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. N 20. P. 1834—1837.
- [3] Roof R. B., Haire R. G., Schiferl D., Schwalbe L. A., Kmetko E. A., Smith J. L. // *Science*. 1980. V. 207. N 4437. P. 1353—1355.
- [4] Roof R. B. // *Zeitschrift für Kristallogr.* 1982. V. 158. N 3/4. P. 307—312.
- [5] Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
- [6] Skriver H. L., Andersen O. K., Johansson B. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 41. N 1. P. 42—45.
- [7] Lehmann G., Taut M. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1972. V. 54. N 2. P. 469—476.
- [8] Ionova G. V., Nikolaev A. V. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1990. V. 162. N 2. P. 1—10.
- [9] Ward J. W., Kleinschmidt P. D., Peterson D. E. // *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*. North—Holland, Amsterdam, Elsevier Sci. Publ. co., 1986. V. 4. P. 309—412.
- [10] Müller W., Schenkel R., Schmidt H. E., Spirlet D. L., McElroy, Hall R. O. A., Mortimer M. J. // *J. Low Temp. Phys.* 1978. V. 30. N 5/6. P. 561—578.
- [11] Gordon J. E., Hall R. O. A., Lee J. A., Mortimer M. J. // *Proc. Roy. Soc. A*. 1976. V. 351. N 1665. P. 179—196.

Институт физической химии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
28 декабря 1990 г.