

06

## Электронная теплоемкость и решеточные свойства америция

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

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: a.a.povzner@ustu.ru

(Поступило в Редакцию 21 февраля 2013 г.)

В рамках развитых ранее представлений об электронной структуре и магнитных свойствах америция выполнен расчет температурной зависимости его электронной теплоемкости. На основе полученных результатов и экспериментальных данных о теплоемкости найдены температуры Дебая, коэффициент теплового расширения и модуль всестороннего сжатия америция.

Выяснение природы аномальных теплофизических свойств америция имеет исключительно важное научное и практическое значение. С одной стороны, эти знания необходимы для определения концентрации и типов дефектов, возникающих вследствие радиоактивного распада [1]. С другой стороны, в сильно коррелированной электронной подсистеме америция возникают концентрационно- температурные неустойчивости к сверхпроводимости и магнитному упорядочению [2], а параметры взаимодействия коллективизированных электронов близки к значениям, при которых реализуется переход металл–изолятор [2].

Скудны и противоречивы сведения о решеточных свойствах изотопов америция [3–7]. Экспериментальные данные о коэффициенте теплового расширения и модуле всестороннего сжатия ограничены по значениям температуры и известны только для изотопа  $^{243}\text{Am}$ . Расчеты фононного спектра сделаны для ГЦК-фазы AmII [8], которая наблюдается только при достаточно большом внешнем давлении [2], тогда как в нормальных условиях реализуется кристаллическая структура AmI. В [9] проведено полуэмпирическое моделирование теплоемкости америция, однако анализ проведен только для высоких температур в предположении, что решеточная теплоемкость при постоянном объеме описывается законом Дюлонга–Пти. Кроме того, выполненный в [9] анализ ограничивается теплоемкостью, в то время как более достоверное рассмотрение требует выполнения расчетов комплекса свойств в рамках единой модели.

В настоящей работе выполнен самосогласованный анализ термодинамических свойств америция с учетом не только решеточного ангармонизма, но и особенностей его сильно коррелированной электронной подсистемы. Как было показано ранее, в расчетах электронной структуры и спиновой магнитной восприимчивости в сильно коррелированной подсистеме  $d, f$ -электронов америция возникают заметные спинфлуктуационные эффекты [10], которые должны внести значительный вклад в формирование его электронной теплоемкости.

Молярный термодинамический потенциал Гиббса в рамках рассматриваемой модели представляется в виде суммы  $\Phi = \Phi_0 + \Phi_{ph} + \Phi_{el}$ , где  $\Phi_0 = \Phi_0(P)$  — не

зависящая от температуры, но зависящая от давления часть термодинамического потенциала; фононная часть потенциала описывается выражением

$$\Phi_{ph} = 3R(3/8\theta + T\phi(z)), \quad (1)$$

в котором  $T$  — температура,  $\theta$  — температура Дебая,  $z = \theta/T$ ,  $\phi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - D(z)/3$ , а  $D(z)$  — стандартная функция Дебая. Электронная часть термодинамического потенциала [11] записывается в виде

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

где  $l = f, d$  — индекс зоны,  $U^{(l)}$  — параметр хаббардовского отталкивания электронов  $l$ -ой зоны,  $g_0^{(l)}(\varepsilon)$  — плотность состояний  $l$ -й зоны, рассчитываемая в схеме LDA + U + SO (в методе FP-LAPW),  $\mu$  — химический потенциал электронов, определяемый из условия электронейтральности  $2 \sum_l n_l = \sum_l \sum_{\alpha=\pm 1} \int g_0^{(l)}(\varepsilon + U^{(l)}n_l + \alpha\xi_l) f_{\text{ФД}}(\varepsilon - \mu/T) d\varepsilon$ ;  $f_{\text{ФД}}$  — функция Ферми–Дирака,  $\alpha = \pm 1$ ,  $T$  — температура, которая здесь и в (3) выражается в энергетических единицах (т.е. она умножается на постоянную Больцмана в эВ/К, равную  $0.8625 \cdot 10^{-4}$  эВ/К),  $2n_l$  — заполнение  $l$ -й зоны,  $\xi_l^2 = \sum_{\gamma=\pm z} \xi_{l,\gamma}^2$  — средний квадрат модуля случайного обменного поля на узле (см. [10,11]).

Вклад в ТДП, обусловленный парамагнонами и их взаимодействием между собой, имеет вид

$$\Phi_m = \sum_l \chi_{\parallel}^{(l)} \xi_l^2 + \sum_l k_l \xi_l^4 / U^{(l)} + \sum_{\mathbf{q}, l, \gamma} \int d\omega \text{th}(\omega/2T) \ln(D^{(l)-1} + X(\mathbf{q}, \omega)), \quad (3)$$

где  $k^{(l)} = \partial^2 \Phi_{el} / \partial \xi_l^2 = U^{(l)} (\chi_{\perp}^{(l)} - \chi_{\parallel}^{(l)}) / \xi_l^2$  — коэффициент спиновой жесткости, величина которого характеризует степень проявления магнитного ангармонизма,  $X(\mathbf{q}, \omega)$  — функция Линдхарда.

Электронная теплоемкость  $C_{el}(T)$  определяется через вторую производную по температуре от свободной энергии электронов (2) и имеет вид

$$C_{el}(T) = R \left( C_{elo} + \sum_{l=2,3} C_f^{(l)} + \sum_{l=2,3} C_{eff}^{(l)} \right) \quad (4)$$

где „одноэлектронный“ вклад с учетом магнитного ангармонизма, приводящего к расщеплению электронных энергий во флуктуирующих обменных полях  $C_{elo} = \frac{\pi^2}{3} \sum_{l=0}^3 \sum_{\alpha=\pm 1} g_{\alpha}^{(l)} T$ , а „флуктуационный“ и „электрон-флуктуационный“ вклады  $C_f^{(l)} \sim U^{(k)} m^{(l)} \frac{dm^{(l)}}{dT}$  и  $C_{ef}^{(l)} \sim U^{(l)} \frac{dm^{(l)}}{dT} \left( T \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{(l)} \right)$  с  $l \neq l'$  соответственно,  $g_{\alpha}^{(l)} = g_0^{(l)} \left( \mu + \frac{1}{2} U^{(l)} n_l + \alpha U^{(l)} m^{(l)} \right)$ ,  $g_{\alpha}^{(l')} = g_0^{(l')} \left( \mu + \alpha l m^{(l')} \right)$ ,  $m^{(l')}$  — квадрат амплитуды спиновых флуктуаций, рассчитываемый с помощью флуктуационно-диссипативной теоремы [10,11].

Согласно выполненным ранее расчетам магнитной восприимчивости америция [10], радиус корреляции спиновой плотности  $f$ - и  $d$ -электронов:  $R_C^{(l)} = (a^{(l)} D^{(l)})^{1/2}$  (где  $a_l (\sim 0.1)$  — параметр пространственной неоднородности функции Линдхарда) выше  $T_{fl}^{(f)} = 75$  К и  $T_{fl}^{(d)} = 45$  К соответственно оказывается не больше межатомного расстояния. В результате при  $T > T_{fl}^{(f)}$ , а затем при  $T > T_{fl}^{(d)}$  можно пренебречь межзельными корреляциями спиновой плотности в системе  $f$ -, а затем  $d$ -электронов, а слагаемое  $C_f^{(l)}$  в (4), обусловленное парамагнетными возбуждениями, исчезает пропорционально  $1/T$ .

Кроме того, в соответствии с (1) имеем следующее выражение для решеточной составляющей теплоемкости:

$$C(T) = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = 3R \left\{ C_{VR}(z) \left[ 1 - \frac{1}{z} \left( \frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_P \right]^2 - T \left[ \frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial T^2} \right)_P \right\}, \quad (5)$$

где  $C_{VR}(z)$  — стандартная дебаевская теплоемкость, нормированная на  $3R$ ,  $D(z)$  — функция Дебая, а температура Дебая, вообще говоря, зависит от внешней температуры.

Выражения для объемного коэффициента  $O$  теплового расширения (ОКТР) и модуля  $K$  всестороннего сжатия (МВС), получаемые в таком подходе на основе фононного вклада ТДП (1), имеют вид

$$O = -\frac{3R\theta\gamma_{\theta}}{VK} \left\{ C_{VR}(z) \left[ 1 - \frac{T}{\theta} \left( \frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_P \right] \frac{1}{\theta} + \left[ \frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \cdot \left[ \frac{1}{\theta} \left( \frac{\partial \theta}{\partial T} \right) + \frac{1}{\gamma_{\theta}} \left( \frac{\partial \gamma_{\theta}}{\partial T} \right)_P - \frac{1}{B} \left( \frac{\partial K}{\partial T} \right)_P \right] \right\}, \quad (6)$$

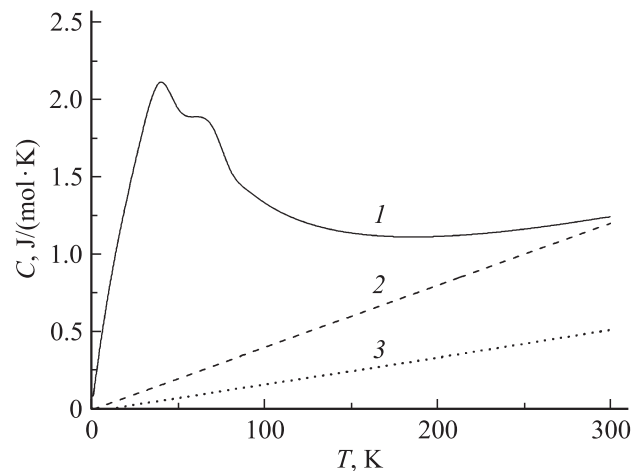


Рис. 1. Температурная зависимость различных вкладов в теплоемкость америция (результат расчета в настоящей работе): 1 — электронный вклад, 2 — „одноэлектронный“ вклад, перенормированный спиновыми флуктуациями, 3 — вклад фононного ангармонизма.

$$K = K_0 + K_p$$

$$= K_0 + \frac{3R}{V} \left\{ \frac{3}{8} \gamma_{\theta}^* \theta - T \left[ \gamma_{\theta}^2 C_{VR}(\theta/T) - \gamma_{\theta}^* D(\theta/T) \right] \right\}. \quad (7)$$

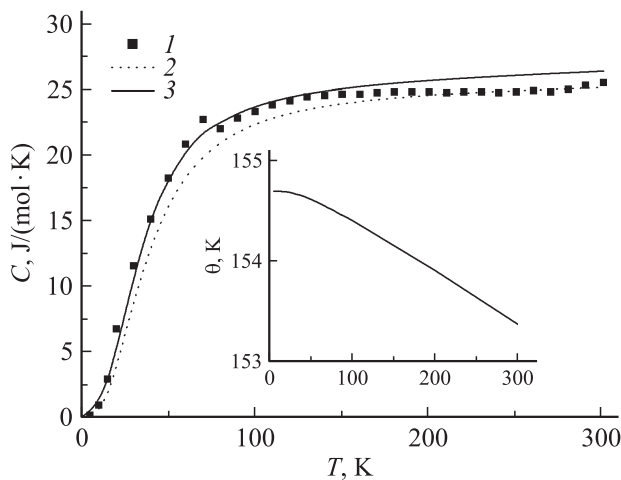
Входящие в (6) и (7) параметры  $\gamma_{\theta}$  и  $\gamma_{\theta}^*$  представляют собой обобщенные параметры Грюнайсена [12], а температура Дебая рассчитывается по формуле

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 N_A^2)^{1/3} \sqrt{\frac{3}{\mu}} \Theta^{1/2} K^{1/2} V^{1/6}, \quad (8)$$

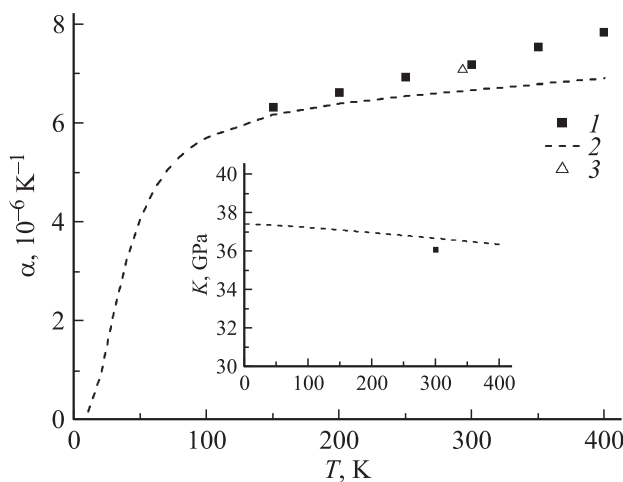
где  $\mu$  — молярная масса,  $K$  — МВС,  $V$  — молярный объем,  $\hbar$ ,  $k_B$ ,  $N_A$  — постоянные Планка, Больцмана и Авогадро, а  $\Theta$  — вспомогательная функция, зависящая от коэффициента Пуассона  $\sigma$ , который характеризует отношение модуля сдвига  $G$  к модулю всестороннего сжатия  $K$ .

На рис. 1 показана электронная теплоемкость, полученная на основе самосогласованного расчета плотности электронных состояний и спиновой магнитной восприимчивости [10]. Можно видеть, что в области низких температур имеет место достаточно значительный парамагнетный вклад, который растет в спин-флуктуационной области температур, что обуславливает максимум на электронной теплоемкости. После достижения температур  $T_{fl}^{(d)}$  и  $T_{fl}^{(f)}$  — теплоемкость америция становится обусловленной преимущественно „одноэлектронным“ вкладом, при расчете которого учтена перенормировка плотности состояний спиновыми флуктуациями ( $\gamma = 4$  мДж/(моль·К)) и который показан на рис. 1 штриховой линией.

С использованием полученной температурной зависимости электронной теплоемкости из условия наилучшего согласия между данными эксперимента и расчета бы-



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости америция: 1 — экспериментальные данные [3], 2 — решеточная составляющая (расчет в настоящей работе), 3 — полная теплоемкость (расчет в настоящей работе); на вставке — температура Дебая америция (расчет в настоящей работе).



**Рис. 3.** Температурная зависимость ЛКТР америция: 1 — экспериментальные данные [5], 2 — решеточная составляющая (расчет в настоящей работе), 3 — экспериментальные данные [6], на вставке — температурная зависимость МВС америция: 1 — экспериментальные данные [7], 2 — решеточная составляющая (расчет в настоящей работе).

ла определена температурная зависимость решеточной теплоемкости (точки на рис. 2). Это, в свою очередь, позволило определить параметры, характеризующие фоновый ангармонизм америция и его температуру Дебая. Вклад фоновый ангармонизма в теплоемкость америция также показан на рис. 1, откуда можно видеть, что во всем исследуемом интервале температур электронная подсистема оказывает большее влияние на теплоемкость америция, чем фоновый ангармонизм. На рис. 2 представлено сопоставление результатов расчета полной теплоемкости америция с имеющимися экспериментальными данными [3], откуда можно видеть, что

в рамках рассматриваемой модели удастся достаточно точно описать экспериментальные данные в исследуемом интервале температур. Важно отметить, что полученные значения для температуры Дебая (показанные на вставке к рис. 2) выше значений, полученных в [3], которые изменяются в пределах от 100 до 130 К. Это объясняется тем, что в [3] не был корректным образом учтена низкотемпературная электронная теплоемкость америция, что привело к завышению решеточного вклада и соответственно занижению температуры Дебая.

На основе полученных значений для решеточных параметров америция выполнены расчеты температурных зависимостей решеточных составляющих его линейного коэффициента теплового расширения (ЛКТР)  $\alpha$  и МВС К, которые представлены на рис. 3.

Согласно проведенным оценкам температурных зависимостей ЛКТР и МВС, для америция характерен относительно слабый (по сравнению с нептунием и плутонием [13]) решеточный ангармонизм, что согласуется с наблюдаемым вкладом фоновый ангармонизма в теплоемкость и подтверждается достаточно низким значением решеточного параметра Грюнрайzena  $\Gamma = -\frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V}$  америция, который, согласно выполненным в настоящей работе расчетам в интервале температур до 400 К не превышает 0.54.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.A18.21.0737.

### Список литературы

- [1] Фундаментальные свойства плутония: Сб. тез. XI Междунар. семинара 12–16 сентября, 2011. Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2011. 242 с.
- [2] Moore K.T., van der Laan G. // Rev. Mod. Phys. 2009. Vol. 81. N. 1. P. 235.
- [3] Hall R.O.A., Lee J.A., Mortimer M.J. et al. // J. Low Temp. Phys. 1980. Vol. 41. P. 397.
- [4] Muller W., Schenkel R., Schmidt H.E. et al. // J. Low Temp. Phys. 1978. Vol. 30. P. 561.
- [5] McWhan D.B., Cunningham B.B. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24. P. 1025.
- [6] Селезнев А.Г., Косулин Н.С., Костенков В.М. // ФММ. 1977. Т. 44. Вып. 3. С. 654.
- [7] Stephens D.R., Stromberg H.D., Lilley D.M. // J. Phys. Chem. Sol. 1968. Vol. 29. P. 815.
- [8] Wang J., Ma L., Ray A.K. // Phys. Lett. A. 2010. Vol. 374. P. 4704.
- [9] Konings R.J.M. // J. of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 348. P. 38.
- [10] Volkov A.G., Povzner A.A., Filanovich A.N. // J. Supercond. Nov. Magn. 2013. Vol. 1.
- [11] Повзнер А.А., Волков А.Г., Филанович А.Н. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 9. С. 1672.
- [12] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Сафонов И.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 2. С. 69.
- [13] Филанович А.Н., Повзнер А.А. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 149.