

УДК 548 : 537.611.44

© 1990

ОДНОИОННАЯ АНИЗОТРОПИЯ В МОНОХАЛЬКОГЕНИДАХ УРАНА

Л. Г. Чачхуани, А. В. Калинин

Предлагается возможный механизм возникновения гигантской магнитной анизотропии в монохалькогенидах урана, связанный с несферичностью атома урана. Показано, что фазовый переход в упорядоченное состояние всегда I рода. Определена структура нижней части спектра иона урана в монохалькогенидах. Для каждого соединения получены аналитические выражения для температурной зависимости анизотропии магнитной восприимчивости.

1. Постановка задачи

Монохалькогениды урана (US, USe, UTe) имеют кристаллическую структуру типа NaCl и ниже температуры Кюри упорядочиваются ферромагнитно. Моносulfид урана US становится ферромагнетиком при $T_c=180$ К, а в парамагнитной фазе его восприимчивость подчиняется закону Кюри—Вейсса с $\Theta_p=180$ К и $\mu_{эф}=2.3\div 2.5 \mu_B [1^{-3}]$. Обратная магнитная восприимчивость моноселенида урана USe выше точки Кюри $T_c=185$ К зависит от температуры нелинейно [4]. В некотором приближении закон Кюри—Вейсса для USe можно считать выполняющимся на относительно небольших ($\sim 5\div 10$ К) температурных интервалах; при этом его параметры меняются от $\Theta_p=185$ К и $\mu_{эф}=1.85 \mu_B [4]$ до $\Theta_p=-170$ К и $\mu_{эф}=2.4 \mu_B$ при $T\approx 300$ К [5]. Соединение UTe упорядочивается при $T_c=103$ К, а в парамагнитной фазе $\chi^{-1}(T)$ линейна во всем интервале измерений и характеризуется $\mu_{эф}=2.8\div 2.9 \mu_B$; $\Theta_p=104$ К [6, 7]. В упорядоченном состоянии все эти соединения обладают гигантской магнитной анизотропией [8-10]. Легкая ось совпадает с направлением [111] кубической фазы. Насыщение вдоль нее не достигается даже в полях ~ 250 кЭ [11, 12], а исследования низкотемпературной фазы монохалькогенидов урана методами дифракции нейтронов показали, что магнитные моменты ионов урана не отклоняются от легкой оси в магнитном поле порядка 100 кЭ [9, 12]. Одновременно с появлением анизотропии наблюдается гигантская магнитострикция, искажающая кубическую структуру монохалькогенидов урана вдоль оси [111]. Константа стрикции максимальна для US и уменьшается при увеличении радиуса лиганда ($(c-a)/a=1.05\cdot 10^{-2}$, $0.81\cdot 10^{-2}$, и $0.67\cdot 10^{-2}$ для US, USe и UTe соответственно) [13].

Если описывать столь сильную анизотропию в рамках феноменологической теории, то необходимо предположить, что в потенциале Ландау анизотропные взаимодействия, описываемые суммой мономов четвертой и шестой степени по компонентам магнитного момента M , во много раз превосходят билинейные обменные взаимодействия. Цель работы — предложить возможный механизм, объясняющий такое соотношение между феноменологическими параметрами (энергиями анизотропии и обмена).

Гигантская величина магнитной анизотропии может быть следствием исключительно сильной анизотропии g -фактора в спин-гамильтониане.

В свою очередь анизотропия g -фактора обусловлена основным состоянием иона при низких температурах. При этом гигантские значения магнитной анизотропии могут быть получены только в том случае, если основным состоянием иона является дублет. Мы предлагаем механизм, объясняющий появление дублетов в энергетическом спектре атома урана за счет анизотропии поля собственных электронов несферичного атома. При этом предполагается, что такое поле намного сильнее и поля лигандов, и обменных взаимодействий между соседними ионами. Тогда анизотропия g -фактора будет вызвана штарковским расщеплением триплета (который, как будет показано ниже, является основным состоянием иона урана в монохалькогенидах) полем собственных электронов.

2. Форма атома урана

Идею о том, что атом урана не может рассматриваться как сферический, впервые высказали Гекстра и Кац [14]. Они исходили из структуры α -фазы урана. Эта структура отличается от гексагональной плотноупакованной ровно настолько, что если считать атомы урана овалоидами вращения, плотно заполняющими объем кристалла, то при развороте их в базисной плоскости на $\pi/2$ возникает также плотноупакованная структура γ -фазы. Иванов с сотрудниками [15] привел ряд химических аргументов, подтверждающих это предположение. Они сводятся в основном к тому, что на фазовых T - c диаграммах урана с водородом, азотом и другими элементами, имеющими малый атомный объем, практически нет областей гомогенных твердых растворов. В то же время если бы атомы были сферическими, то структура α -фазы урана должна была бы способствовать существованию таких гомогенных растворов. В пользу несферичности атома урана говорят и особенности анизотропии теплового расширения металлического урана в разных фазах [16].

3. Модель

Предположим в соответствии со структурой NaCl и правилами перекрытия связывающих орбиталей [17], что в кубической фазе монохалькогенидов урана длинные оси несферических атомов урана могут с равной вероятностью располагаться параллельно четырем пространственным диагоналям куба (рис. 1). Такое направление «легкой» ориентации следует из того, что в этих соединениях преобладает ковалентная связь и лепестки связывающих орбит электронной плотности должны быть направлены на лиганд. При «быстрых» динамических переходах между четырьмя

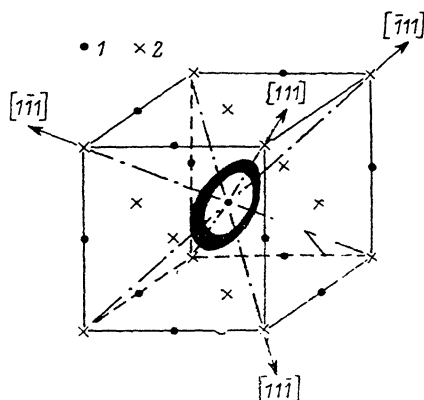


Рис. 1. Одна из четырех возможных ориентаций овалоида в структуре NaCl.
1 — атомы урана, 2 — атомы халькогена.

возможными состояниями симметрия позиции атома урана остается кубической. Взаимодействие между соседними ионами урана осуществляется за счет упругости кристаллической решетки халькогенов и обменных взаимодействий. С понижением температуры энергетически более выгодным становится такое состояние системы, при котором четыре возможные «легкие» ориентации уже не являются равновероятными. Это приводит к понижению симметрии позиции урана и расщеплению основного мультиплета иона. Такое расщепление обязательно приведет к образованию дублетов

в спектре иона урана. Как известно [18], если основным состоянием иона является дублет, то это может быть причиной гигантской анизотропии g -фактора спин-гамильтониана системы. При макроскопических низкотемпературных измерениях анизотропия g -фактора приводит к анизотропии магнитных свойств, в частности магнитной восприимчивости.

4. Феноменологическая теория в приближении Горского—Брэгга—Вильямса [19]

Для описания упорядоченных состояний введем вероятности p_1, p_2, p_3, p_4 ориентации длинной оси иона урана вдоль каждого из возможных направлений, соответствующих четырем осям третьего порядка $[111], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}11]$ (рис. 1). Вероятность некоторого состояния можно представить в виде вектора в четырехмерном пространстве с координатами (p_1, p_2, p_3, p_4) . Действуя на этот вектор элементами группы симметрии куба, получим четырехмерное представление, по которому будут преобразовываться компоненты вектора. Учитывая условие нормировки $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + p_4^2 = 1$ и переходя к симметрическим независимым переменным

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{1}{2}(p_1 + p_2 - p_3 - p_4), & \eta_2 &= \frac{1}{2}(-p_1 + p_2 + p_3 - p_4), \\ \eta_3 &= \frac{1}{2}(p_1 - p_2 + p_3 - p_4), \end{aligned} \quad (1)$$

получаем, что функции (1) образуют базис трехмерного неприводимого представления, по которому преобразуются компоненты параметра порядка η . Это представление изоморфно векторному представлению точечной группы T_d [20]. Целый рациональный базис векторных инвариантов группы T_d включает в себя три полинома

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad I_2 = \eta_1\eta_2\eta_3, \quad I_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4. \quad (2)$$

Модель термодинамического потенциала, содержащего инварианты (2), подробно исследована в [21]. На фазовой диаграмме вблизи трикритической точки на линии переходов первого рода возможно существование трех низкосимметричных фаз, две из которых антиструктурны. Антиструктурные фазы ($\pm \eta, \eta, \eta$) имеют симметрию C_{3v} (для них $p_1 = p_2 = p_3 < p_4$ или $p_1 = p_2 = p_3 > p_4$). Фаза $(\eta, 0, 0)$ имеет орторомбическую симметрию C_{2v} ($p_1 = p_2, p_3 = p_4$). Фазовый переход в низкосимметричные фазы должен быть непременно первого рода, что является следствием наличия инварианта I_2 .

Ограничиваясь приближением парных взаимодействий и конфигурационной энтропии, пренебрегая корреляционными эффектами, получим следующее выражение для неравновесной свободной энергии Ландау:

$$f = F/T = -w(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \sum_{i=1}^4 p_i \ln p_i, \quad (3)$$

$w = a/T$; a — феноменологический параметр парных взаимодействий.

Уравнения состояния модели (3) имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \eta_1} &= -2w\eta_1 + \frac{1}{2} \ln \frac{p_1 p_2}{p_3 p_4} = 0, & \frac{\partial f}{\partial \eta_2} &= -2w\eta_2 + \frac{1}{2} \ln \frac{p_2 p_3}{p_1 p_4} = 0, \\ \frac{\partial f}{\partial \eta_3} &= -2w\eta_3 + \frac{1}{2} \ln \frac{p_1 p_3}{p_2 p_4} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Система (4) в принципе допускает нетривиальные решения (η, η, η) и $(\eta, 0, 0)$, т. е. те же, что были получены в феноменологической теории вблизи критической точки перехода второго рода [22]. Однако проверка условий устойчивости показывает, что фаза $(\eta, 0, 0)$ в модели (3) всегда лабильна. Это хорошо согласуется с теоремой Нернста, согласно которой

при $T \rightarrow 0$ энтропия должна обращаться в нуль. Условия устойчивости фазы (η, η, η) имеют следующий вид:

$$w \leq \frac{1}{2p}, \quad w \leq \frac{1}{8p(1-3p)}, \quad (5)$$

где $p = p_1 = p_2 = p_3$ определяется из уравнения состояния фазы

$$-w(4p-1) + \frac{1}{2} \ln \frac{p}{1-3p} = 0. \quad (6)$$

Исследование уравнения (6) совместно с условиями (5) показывает, что область существования фазы ограничена значениями $w \geq w_{кр} = 1.609$, $p \leq p_{кр} = 0.123$. Для высокосимметричной фазы $(0, 0, 0)$ условие устой-

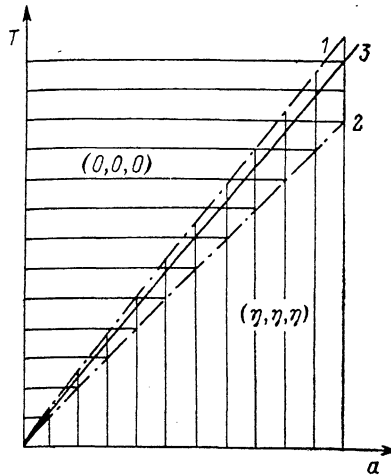


Рис. 2. Фазовая диаграмма модели (3) на плоскости (a, T) .

T : 1 — $0.62a$, 2 — $0.5a$, 3 — $0.607a$.

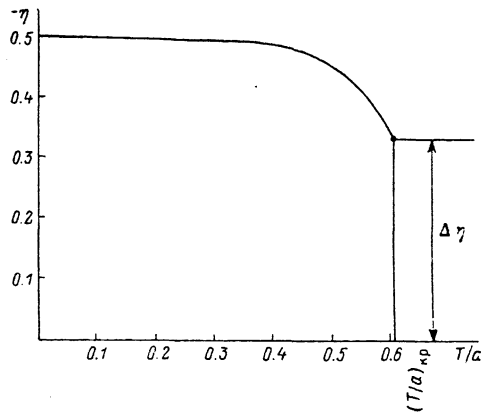


Рис. 3. Зависимость параметра порядка от приведенной температуры в модели (3).

чивости имеет вид $w \leq 2$. Таким образом, имеется область гистерезиса между фазами (η, η, η) и $(0, 0, 0)$. Перейдя от параметра w к параметрам a и T , получим границы фаз в следующем виде: $T \leq 0.62a$ и $T \geq 0.5a$. Фазовая диаграмма на плоскости (a, T) изображена на рис. 2. Эта диаграмма, соответствующая модели (3), сильно отличается от полученной в феноменологической теории [21]. Так, трикритическая точка перехода второго рода возможна только при $T=0$, нет антиизоструктурной фазы и т. д. Линия фазового перехода первого рода между двумя возможными в модели (3) фазами определяется из условия равенства равновесных свободных энергий и описывается уравнением $T_c = 0.607a$. Получена также численная зависимость параметра порядка η от приведенной температуры (рис. 3). На линии фазового перехода в фазу (η, η, η) из неупорядоченной фазы параметр порядка испытывает скачок $\Delta \eta = 0.33$, при этом вероятность p изменяется от $p=1/4$ до $p=1/12$.

5. Основное состояние и магнитная анизотропия

Для того чтобы можно было вести речь о магнитных свойствах урановых соединений ниже точки Кюри, необходимо прежде всего выяснить вопрос об основном состоянии иона урана в этих соединениях, т. е. какие из уровней, образующихся при расщеплении основного мультиплетта кристаллическим полем, определяют магнитные характеристики иона урана в высокотемпературной фазе. После того как нижний уровень известен, можно описать и магнитные характеристики иона в низкотемпературной фазе.

В парамагнитной фазе гамильтониан кубического кристаллического поля имеет вид (ось квантования выбрана вдоль оси третьего порядка)

$$\hat{H}_{кр} = a_4 B_4^0 (O_2^0 + \sqrt{40/7} O_4^0) + a_6 B_6^0 (O_6^0 + \sqrt{35/24} O_6^2 + \sqrt{77/48} O_6^4). \quad (7)$$

Здесь \hat{O}_n^m — эквивалентные операторы Стивенса [23], α_n — коэффициенты Стивенса, B_n^0 — феноменологические коэффициенты.

Волновые функции основного мультиплета 3H_4 иона U^{4+} в кристаллическом поле, описываемом гамильтонианом (7),¹ разбиваются по неприводимым представлениям $\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ группы O_h

$$\Gamma_1: \psi_1 = \sqrt{7/27} |0\rangle + \sqrt{10/27} (|3\rangle - |-3\rangle),$$

$$\Gamma_3: \psi_2 = \sqrt{7/27} |4\rangle + \sqrt{4/27} |1\rangle + \sqrt{16/27} |-2\rangle,$$

$$\psi_3 = \sqrt{7/27} |-4\rangle - \sqrt{4/27} |-1\rangle + \sqrt{16/27} |2\rangle,$$

$$\Gamma_4: \psi_4 = \sqrt{2/9} |4\rangle + \sqrt{7/18} |1\rangle - \sqrt{7/18} |-2\rangle, \quad \psi_5 = -\sqrt{2/9} |-4\rangle + \sqrt{7/18} |-1\rangle + \sqrt{7/18} |2\rangle, \quad \psi_6 = \sqrt{1/2} (|3\rangle + |-3\rangle),$$

$$\Gamma_5: \psi_7 = -\sqrt{14/27} |4\rangle + \sqrt{25/54} |1\rangle + \sqrt{1/54} |-2\rangle, \quad \psi_8 = -\sqrt{14/27} |-4\rangle - \sqrt{25/54} |-1\rangle + \sqrt{1/54} |2\rangle, \quad \psi_9 = \sqrt{20/27} |0\rangle - \sqrt{7/54} (|3\rangle - |-3\rangle), \quad (8)$$

где обозначено: $|M\rangle \equiv |J=4; M_J=M\rangle$.

Характер расщепления уровней Γ_i в кристаллическом поле зависит от знаков и величин параметров B_n^0 , входящих в (7). Если это расщепление таково, что один или несколько основных уровней отделены от вышележащих энергетической щелью Δ , превышающей тот температурный интервал, в котором проводятся измерения ($\Delta \gg kT$), то поведение магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе будет полностью определяться низколежащими энергетическими уровнями. Явный вид волновых функций (8) позволяет определить численное значение константы Кюри, определяющей поведение обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в парамагнитной фазе. Сравнивая возможные значения констант Кюри (эффективных магнитных моментов), полученных в результате расчета, с экспериментальными данными, можно определить эффективное (в указанном выше смысле) основное состояние иона урана в данном соединении.

Парамагнитная восприимчивость моносульфида урана характеризуется величиной $\mu_{\text{эф}} = 2.3 \div 2.5 \mu_B$, что соответствует основному магнитному состоянию $\Gamma_1 + \Gamma_5$ ($\mu_{\text{эф}}^{\text{расч}} = 2.4 \mu_B$). Теллурид урана в парамагнитной фазе имеет $\mu_{\text{эф}} = 2.8 \div 2.9 \mu_B$, что близко к значению, полученному для основного состояния Γ_5 ($\mu_{\text{эф}}^{\text{расч}} = 2.83 \mu_B$). Что же касается моноселенида урана, то, как уже отмечалось выше, температурная зависимость обратной восприимчивости для этого соединения нелинейна и характеризуется величиной $\mu_{\text{эф}} = 2.4 \mu_B$ при $T \approx 300$ К и $\mu_{\text{эф}} = 1.85 \mu_B$ при $T \approx T_c$. Экспериментальный график, полученный в [4], лучше всего аппроксимируется расчетной кривой, если в качестве основного уровня выбрать триплет Γ_4 , а в качестве первого возбужденного — синглет Γ_1 . При этом величина энергетической щели, полученная при аппроксимации, оказалась равной $\Delta \approx 330$ К. Расчетные значения эффективного магнитного момента при $T = T_c$ и 300 К равны соответственно $1.9 \mu_B$ и $2.3 \mu_B$.

Переход в упорядоченное состояние сопровождается изменением симметрии исходного одночастичного гамильтониана (7). Появление выделенной оси третьего порядка описывается слагаемым $\alpha_2 B_2^0 O_2^0$. Параметр B_2^0 пропорционален параметру порядка η и величине отклонения отношения длинной и короткой осей овалоида от единицы, т. е. количественной характеристике отклонения формы атома урана от сферической (по оценкам [16], это отклонение составляет $\approx 13\%$). Кроме того, вклад в B_2^0 дают возникающие при фазовом переходе структурные искажения, имеющие порядок $1-2\%$ [13]. Все эти величины малы по сравнению с параметрами B_4^0 ,

¹ Здесь мы пренебрегаем влиянием возбужденных мультиплетов иона U^{4+} . Результаты расчетов, проведенных авторами [24], говорят о том, что поправки, вносимые в спектр собственных функций оператора (7) за счет возбужденных мультиплетов, не должны превышать нескольких процентов, что вполне укладывается в рамки погрешности проводимых макроскопических измерений.

B_2^0 , определяющими распределение основного мультиплетта. Поэтому оператор $\hat{V} = \alpha_2 B_2^0 O_2^0$ можно считать возмущением по сравнению с (7), а отношение $\alpha_2 B_2^0 / \Delta_{ij} \ll 1$ (где $\Delta_{ij} = E(\Gamma_i) - E(\Gamma_j)$).

6. Моносульфид урана

Рассмотрим основное состояние $\Gamma_1 + \Gamma_5$ моносульфида урана, которое под действием оператора \hat{V} расщепляется на дублет и два синглета с волновыми функциями

$$\begin{aligned} \Gamma_{T_3}^{(1)}: \varphi_1 &= a_1 |4\rangle + b_1 |1\rangle + c_1 |-2\rangle, \quad \varphi_2 = a_1 |-4\rangle - b_1 |-1\rangle + c_1 |2\rangle, \\ \Gamma_{T_2}^{(1)}: \varphi_3 &= a_2 |0\rangle + \sqrt{1/2} b_2 (|3\rangle - |-3\rangle), \\ \Gamma_{T_2}^{(2)}: \varphi_4 &= b_2 |0\rangle - \sqrt{1/2} a_2 (|3\rangle - |-3\rangle), \end{aligned} \quad (9)$$

где (в первом порядке теории возмущений)

$$\begin{aligned} a_1 &= -\sqrt{\frac{14}{27}} \left(1 + \left(\frac{11}{\Delta_{53}} + \frac{21}{\Delta_{54}} \right) \alpha_2 B_2^0 \right), \quad b_1 = \sqrt{\frac{25}{54}} \left(1 - \left(\frac{44}{5\Delta_{53}} + \frac{147}{10\Delta_{54}} \right) \alpha_2 B_2^0 \right), \\ c_1 &= \sqrt{\frac{1}{54}} \left(1 - \left(\frac{88}{\Delta_{53}} - \frac{147}{2\Delta_{54}} \right) \alpha_2 B_2^0 \right), \quad a_2 = \sqrt{\frac{7}{27}} \left(1 + \frac{20}{\Delta_{51}} \alpha_2 B_2^0 \right), \\ b_2 &= \sqrt{\frac{20}{27}} \left(1 - \frac{7}{\Delta_{51}} \alpha_2 B_2^0 \right). \end{aligned}$$

Вычисляя на базисных функциях (9) матричные элементы гамильтониана

$$\hat{H} = \hat{H}_{sp} + \hat{V} + \mu_B (\hat{J} + \hat{S}) H, \quad (10)$$

получим следующее секулярное уравнение для определения спектра системы функций (9):

$$\begin{aligned} \epsilon^2 (\Delta_1 - \epsilon) (\Delta_2 - \epsilon) - A_1^2 (\Delta_1 - \epsilon) (\Delta_2 - \epsilon) H_x^2 + 2\epsilon [K_1^2 (\Delta_1 - \epsilon) + \\ + C_1^2 (\Delta_2 - \epsilon)] H_x^2 = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= E(\Gamma_{T_2}^{(1)}) - E(\Gamma_{T_3}^{(1)}) = 13\alpha_2 B_2^0 - \Delta_{51}, \quad \Delta_2 = E(\Gamma_{T_2}^{(1)}) - E(\Gamma_{T_3}^{(2)}) = \frac{13}{2} \alpha_2 B_2^0, \\ H_x^2 &= H_x^2 + H_y^2, \quad A_1 = g \left(\frac{5}{2} + \left(\frac{44}{\Delta_{53}} + \frac{49}{2\Delta_{54}} \right) \alpha_2 B_2^0 \right), \\ K_1 &= g \left(\frac{5\sqrt{70}}{2\Delta_{51}} - \frac{7\sqrt{70}}{2\Delta_{54}} \right) \alpha_2 B_2^0, \quad C_1 = g \left(\frac{5}{2\sqrt{2}} - \left(\frac{22}{\sqrt{2}\Delta_{53}} - \frac{49}{2\sqrt{2}\Delta_{54}} \right) \alpha_2 B_2^0 \right), \end{aligned} \quad (12)$$

$g=4/5$ — фактор Ланде. Уравнение (11) позволяет найти разложение i -го уровня энергии по степеням компонент внешнего магнитного поля H : $\epsilon_i = \epsilon_i^{(0)} + \epsilon_i^{(1)} H + \epsilon_i^{(2)} H^2 + \dots$. Подставляя коэффициенты $\epsilon_i^{(k)}$ в выражение для восприимчивости [25]

$$\chi = N \sum_i [\beta (\epsilon_i^{(1)})^2 - 2\epsilon_i^{(2)}] \exp(-\beta \epsilon_i^{(0)}) / \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i^{(0)}), \quad (13)$$

получим температурную зависимость продольной и поперечной компонент тензора восприимчивости для данной системы уровней. Так, набор функций (9) приводит к выражению

$$\frac{\chi_{||}}{\chi_{\perp}} = \frac{\beta A_1^2}{(2K_1^2/\Delta_1) [1 - \exp(-\beta \Delta_1)] + (2C_1^2/\Delta_2) [1 - \exp(-\beta \Delta_2)]}. \quad (14)$$

Пренебрегая квадратичными по (B_2^0/Δ_{ij}) слагаемыми, можно переписать (14) в виде

$$\frac{\chi_{||}}{\chi_{\perp}} = \frac{\beta \Delta_2}{1 - \exp(-\beta \Delta_2)} \left[\left(\frac{25}{4} + \left(\frac{220}{\Delta_{53}} + \frac{245}{\Delta_{54}} \right) \alpha_2 B_2^0 \right) / \left(\frac{25}{4} - \left(\frac{110}{\Delta_{53}} + \frac{245}{\Delta_{54}} \right) \alpha_2 B_2^0 \right) \right]. \quad (15)$$

Из (15) видно, что при $T \rightarrow T_c$ (когда $B_2^0 \rightarrow 0$ и, поскольку $\chi^{-1}(T)$ линейна, $\Delta \ll T_c$) восприимчивость изотропна: $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}=1$. В другом пределе $T \rightarrow 0$ получаем $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} \rightarrow \infty$, т. е. магнитные моменты замораживаются в направлении [111].

7. Моноселенид и монотеллурид урана

Для двух других соединений урана анизотропия восприимчивости вычисляется аналогично. Основное состояние $\Gamma_1 + \Gamma_4$ моноселенида урана, расщепляющееся в низкосимметричной фазе на дублет $\Gamma_{T_3}^{(1)}$ и два синглета Γ_{T_1} и $\Gamma_{T_2}^{(1)}$, приводит к следующему виду отношения $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$:

$$\frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}} = \frac{A_2^2 \beta + K_2^2 / (\delta_2 - \delta_1) [\exp(-\beta \delta_1) - \exp(-\beta \delta_2)]}{(2D_2^2 / \delta_1) [1 - \exp(-\beta \delta_1)] + (2C_2^2 / \delta_2) [1 - \exp(-\beta \delta_2)]}, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \frac{21}{2} a_2 B_2^0, & \delta_2 &= \Delta_{14} - \frac{7}{2} a_2 B_2^0, & A_2 &= g \left(\frac{1}{2} + \left(\frac{49}{2\Delta_{45}} + \frac{28}{2\Delta_{43}} \right) a_2 B_2^0 \right), \\ K_2 &= g \sqrt{\frac{20}{3}} \left(1 - \frac{7}{\Delta_{51}} a_2 B_2^0 \right), & C_2 &= g \left(\sqrt{\frac{10}{3}} + \frac{7\sqrt{5}}{\sqrt{6}\Delta_{51}} a_2 B_2^0 \right), \\ D_2 &= g \left(-\frac{1}{2\sqrt{2}} + \left(\frac{49}{2\sqrt{2}\Delta_{45}} + \frac{14}{\sqrt{2}\Delta_{43}} \right) a_2 B_2^0 \right). \end{aligned}$$

Здесь величина Δ_{14} уже определена ($\Delta_{14}=330$ К).

Триплет Γ_5 , являющийся основным состоянием монотеллурида урана, при переходе в низкосимметричную фазу расщепляется на дублет и синглет $\Gamma_{T_3}^{(1)} + \Gamma_{T_2}^{(1)}$. Эта комбинация уровней приводит к следующему выражению для восприимчивости:

$$\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = \beta A_3^2 / (2C_3 / \Delta_0) [1 - \exp(-\beta \Delta_0)], \quad (17)$$

где $A_3 = A_1$; $C_3 = C_1$. Подстановка в (17) значений A_3 и C_3 приводит к (15). Этого и следовало ожидать при низких температурах, когда триплет Γ_5 становится основным как в US, так и в UTe.

1. Возможным механизмом возникновения гигантской магнитной анизотропии вдоль оси [111] в монокалькогенидах урана может быть механизм, связанный с несферичностью иона урана. Упорядочение вытянутых атомов в кристалле приводит к появлению состояния с выделенной осью третьего порядка.

2. Фазовый переход между парамагнитной кубической и ферромагнитной тригональной фазами всегда первого рода. Он связан с изменением вероятности распределения «легкой» оси атома урана по четырем возможным направлениям.

3. По данным магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе установлено, что нижним уровнем иона урана в US является триплет Γ_5 с близко расположенным синглетом Γ_1 . Нижний уровень USe — триплет Γ_4 ; синглет Γ_1 отделен от него щелью $\Delta \approx 330$ К. Основным уровнем в UTe является триплет Γ_5 .

4. Анизотропия восприимчивости и намагниченности в низкотемпературной фазе является следствием расщепления основного триплета иона урана (изотропно намагничивающегося в парафазе) на дублет и синглет. Получены аналитические выражения для зависимости анизотропии восприимчивости монокалькогенидов урана от температуры с малым числом феноменологических параметров, многие из которых можно определить по спектроскопическим данным.

Список литературы

- [1] Didchenko R., Gortsena F. P. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. N 5. P. 1079—1080.
- [2] Чечерников В. И., Шавишвили Т. М., Плетюшкин В. А., Словянских В. К. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 1715—1720.

- [3] Matsui H., Katori K., Tamaki M., Kirihaka T. // *J. Less-Comm. Met.* 1986. V. 121. N 1. P. 307—311.
- [4] Чачхиани Л. Г., Нугубидзе П. В. и др. // Тез. докл. Всес. совещ. «Электронные свойства оксидов, фторидов и халькогенидов *d*- и *f*-элементов». Одесса, 1987.
- [5] Урсу И. Магнитный резонанс в соединениях урана. М., 1983. 216 с.
- [6] Tkzebiatowski W., Sepichowska A. // *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* 1960. V. 8. N 9. P. 457—460.
- [7] Vogt O. // *Physica.* 1980. V. 102B. N 2. P. 206—211.
- [8] Makples J. A. C. // *Phys. Chem. Sol.* 1970. V. 31. N 11. P. 2431—2439.
- [9] Suski W., Rao V. U. S., Troc R., Wallace W. E. // *J. Sol. St. Chem.* 1972. V. 4. N 2. P. 223—225.
- [10] Buch G., Vogt O., Delapalme A., Lander G. H. // *J. Phys. C.* 1979. V. 12. N 7. P. 1391—1401.
- [11] Wedgwood F. A. // *F. Phys. C.* 1972. V. 5. N 17. P. 2427—2444.
- [12] Wedgwood F. A., Kuznietz M. // *J. Phys. C.* 1972. V. 5. N 21. P. 3012—3020.
- [13] Knott H. W., Lander G. H., Mueller M. H., Vogt O. // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 21. N 9. P. 4159—4165.
- [14] Гекстра Г., Кац Дж. // *Актиниды* / Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. М., 1955. С. 111—162.
- [15] Иванов О. С. // *Диаграммы состояния и фазовые превращения сплавов урана.* М., 1972. С. 6—17.
- [16] Чеботарев И. Т. // *Атомная энергия.* 1961. Т. 10. № 1. С. 43—46.
- [17] Глинка Н. Л. *Общая химия.* Л., 1983. 704 с.
- [18] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. М. *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах.* М., 1985. 296 с.
- [19] Р. Браун. *Фазовые переходы.* М., 1967. 288 с.
- [20] Гуфан Ю. М. *Структурные фазовые переходы.* М., 1982. 304 с.
- [21] Ивлиев М. П., Сахненко В. П. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1979. Т. 43. № 8. С. 1606—1610.
- [22] Вигман П. Б., Ларкин А. И., Филев В. М. // *ЖЭТФ.* 1975. Т. 68. № 5. С. 1883—1884.
- [23] Стивенс К. // *Симметрия в твердом теле* / Под ред. Р. Нокс. А. Голд. М., 1970. С. 322—332.
- [24] Ионова Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И. *Электронное строение актинидов.* М., 1986. 232 с.
- [25] Карлин Р. *Магнетохимия.* М., 1989. 400 с.

Инженерно-строительный институт
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
9 ноября 1989 г.
В окончательной редакции
11 апреля 1990 г.