

01:05

## Магнитообъемные эффекты в сильно коррелированных фазах плутония

© А.А. Повзнер, А.Г. Волков

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург,  
Россия

E-mail: a.a.povzner@urfu.ru

Поступило в Редакцию 17 января 2018 г.

Рассматриваются термодинамические спиновые флуктуации в сильно коррелированных фазах плутония с обменным и спин-орбитальным взаимодействиями. В  $\alpha$ - и  $\delta$ -плутонии спиновые флуктуации приводят к отрицательному магнитообъемному эффекту, определяемому параметром межмодовой связи и зависящему от особенностей электронной структуры. Показано, что отрицательный коэффициент теплового расширения  $\delta$ -плутония обусловлен аномально сильным взаимодействием мод спиновых флуктуаций.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.16.46480.17217

Для фундаментальных и прикладных исследований важно знать, какие свойства плутония связаны с его электронной структурой, а какие обусловлены ядерно-физическими эффектами, в частности процессами старения.

Важная особенность диаграммы изменения объема в зависимости от температуры для фаз плутония связана с возникновением отрицательного теплового расширения в его  $\delta$ -фазе (которая существует в температурном интервале от 593 до 736 К), причем при переходе между  $\alpha$ - и  $\delta$ -фазами плутония имеет место аномально большое (примерно на 27%) увеличение объема [1]. До сих пор не удается понять, почему коэффициент теплового расширения (КТР)  $\alpha$ -фазы является положительным, а КТР  $\delta$ -фазы — отрицательным. Отметим, что для  $\delta$ -сплавов плутония с Ga и Al наблюдаемый в эксперименте КТР хотя и положителен, но значительно меньше по величине, чем в  $\alpha$ -фазе.

В рамках спин-флуктуационного подхода [2] было получено, что КТР сплавов плутония имеет достаточно большой отрицательный

нерешеточный парамагнетонный вклад. Однако этот подход неприменим к  $\alpha$ - и  $\delta$ -фазам плутония, в основном состоянии которых имеет место компенсация спиновых и орбитальных магнитных моментов вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия [3,4]. В  $\delta$ -сплавах Pu такая компенсация нарушается [3].

Из *ab initio* исследований электронных спектров ОЦК- и ГЦК-кристаллических структур  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз следует, что плотность  $f$ -состояний вблизи уровня Ферми заметно возрастает, а ширина зоны соответственно уменьшается при переходе от  $\alpha$ - к  $\delta$ -Pu [3,4]. Хотя это служит указанием на усиление корреляционных эффектов, данные результаты относятся к основному состоянию плутония и, строго говоря, непригодны для определения объемов и тем более КТР конечно-температурных термодинамических фаз.

Задачей настоящей работы является исследование спин-флуктуационного механизма магнитообъемных эффектов в сильно коррелированных фазах плутония с учетом ранее развитых представлений о влиянии спин-орбитального взаимодействия на их электронную структуру и магнитное состояние.

Для исследования объемных эффектов в системе сильно коррелированных коллективизированных  $f$ -электронов Pu с хаббардовским, хундовским и спин-орбитальным взаимодействиями будем учитывать зависимости интегралов электронных перескоков от объема ( $V$ ) в модели соответствующих состояний Хейне [5]. При этом результаты *ab initio* расчетов [3,4] спектров  $f$ -электронов плутония приближенно будем описывать соотношением

$$\varepsilon_{\mathbf{k},m,\sigma}^{(f)} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(f)}(V) - (1 - m\sigma/|m|)\Delta_0,$$

в котором  $\Delta_0$  — спин-орбитальное расщепление электронных состояний с ненулевыми значениями орбитального магнитного квантового числа ( $m$ ),  $\sigma = \pm 1$  — спиновое квантовое число.

Можно показать, что вследствие значительных орбитально-зависимых эффектов кулоновских корреляций [3], несмотря на баланс спин-орбитального и обменного взаимодействий, возможно упорядочение спиновых магнитных моментов и возникновение температурных спиновых флуктуаций, отнесенных к отдельным орбитам. При этом свободная энергия рассматриваемой электрон-решеточной системы может быть представлена в виде суммы энергий электронной и магнитной

подсистем с учетом изменения объема ( $\Delta V$ ) и упругой деформации решетки

$$F = F_{el}(V, T) + F_{mag}(V, T) + K(\Delta V)^2/2, \quad (1)$$

где  $K$  — изотермическая сжимаемость.

Более конкретное выражение для свободной энергии электронной и магнитной подсистем записывается на основе данных [6]. При этом сильно коррелированная электронная система рассматривается как система  $f$ -мультиплетов, расщепленных вследствие спин-орбитального взаимодействия. Последнее осуществляется путем использования результатов расчета плотности  $f$ -электронных состояний  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз плутония в методе LDA +  $U$  + SO [3,4].

Из условий минимума свободной энергии следует, что спин-орбитальная энергетическая раздвигка электронных спектров мультиплетов 5/2 и 7/2 вследствие расщепления электронных термов во флуктуирующих обменных полях зависит от температуры из-за тепловых спиновых флуктуаций

$$\Delta = \Delta_0 \left( 1 - A^{-1} \kappa \left( (R_C/a_0)^{-2} + 1 \right)^{-1} \langle \mathbf{M}^2 \rangle_T / 3 \right). \quad (2)$$

Здесь  $\langle \mathbf{M}^2 \rangle_T = B(T/AU)^2 (m^*/m) \left( (R_C/a_0)^{-2} + 1 \right)^{-2}$ ,  $m$  и  $m^*$  — масса и эффективная масса  $5f$ -электронов,  $B \approx \pi/4$  и  $A \approx 1/12$  — параметры функции Линдхарда,  $R_C \sim (U\chi)^{1/2}$  — радиус спиновых корреляций,  $\kappa$  — параметр мода-мода  $m$ -й орбитали, который определяется через вторую полную производную свободной энергии ( $\kappa = \mathbf{M}_m^{-2} d^2 F / (d\mathbf{M}_m)^2$ ) по среднеквадратичному спиновому моменту орбитали на узле:  $\mathbf{M}_m^2 = N_0^{-1} \sum_v \left( (\Delta/U)^2 + \langle \mathbf{M}^2 \rangle_T \right)$ . При этом плотности электронных состояний для одинаковых значений энергии, противоположные по знаку индекса  $m$ , различаются только по спиновому квантовому числу [3,4].

Условие минимума свободной энергии приводит к ненулевому значению  $\mathbf{M}_m^2$ . Однако, суммируя (3) по  $m$ , получаем аналогично [3,4] равенство нулю спинового ( $\sum_m \langle S_{0,m}^{(z)} \rangle = -\sum_m (m/|m|) \Delta/U = 0$ ) и орбитального момента на узле. В орбитальных состояниях с локальной намагниченностью возникают спиновые флуктуации с амплитудой  $\langle \mathbf{M}^2 \rangle_T$ , величина которой определяется флуктуационно-диссипативной теоремой.

Далее, используя термодинамическую связь давления и объема, а также соотношений (1), (2), получаем, что орбитальная зависимость спиновых флуктуаций и намагниченностей орбиталей ведет к магнитообъемному эффекту, который в условиях сильных кулоновских корреляций ( $U\chi \gg 1$ ) описывается соотношением

$$\Delta V_M/V = -\frac{4l}{K}\Gamma_e \sum_m ((\Delta/U)^2 + \langle \mathbf{M}^2 \rangle_T), \quad (3)$$

в котором  $l = 3$  ( $f$ -электроны),  $\Gamma_e \partial \ln \varepsilon(\mathbf{k}, V)/\partial \ln V$  — электронная константа Грюнайзена. При нарушении эффектов компенсации возникает антиферро-, ферро- или сильно парамагнитное состояние (см. работу [3] и ссылки в ней). При этом решающий вклад в магнитообусловленное изменение объема описывается парамагнетонным слагаемым [2]

$$\Delta V_{pm}/V = \frac{1}{K}\Gamma_{pm}(U\chi)^{-1}\langle \mathbf{M}^2 \rangle_T, \quad (4)$$

малость которого определяется величиной фактора обменного усиления восприимчивости. Вследствие отрицательности парамагнетонной константы Грюнайзена  $\Gamma_{pm} = \partial \ln X(\mathbf{q}, \omega)/\partial \ln V$  для  $\delta$ -фазы сплавов Pu, как было показано в [2] ( $\Gamma_{pm} = -1.78$ ), возникает отрицательный магнитный вклад.

Поскольку флуктуации спиновой плотности каждой орбитали возрастают с увеличением температуры, локальная намагниченность каждой орбитали убывает (см. (3)). Это ведет к перемешиванию состояний с  $j = 5/2$  и  $7/2$  и убыванию среднеквадратичного спинового момента оболочки, что обуславливает отрицательный магнитообъемный эффект (см. (2), (3)).

Поскольку локальная спиновая намагниченность мультиплетов по модулю с температурой убывает, возрастают орбитально обусловленные спиновые флуктуации. При этом, согласно нашим оценкам, температурный рост  $\langle \mathbf{M}^2 \rangle_T$  ведет к уменьшению спин-орбитального расщепления и возникновению отрицательного магнитного вклада в КТР ( $\Gamma_e = -7/3$  [5])

$$\alpha(T) = \frac{4}{K}|\Gamma_e|(\Delta_0^2/U)\chi\kappa d\langle \mathbf{M}^2 \rangle_T/dT. \quad (5)$$

В соответствии с (5) отрицательная составляющая коэффициента теплового расширения тем больше, чем больше значение параметра

межмодовой связи. Расчеты по формуле (5), основанные на использовании результатов *ab initio* моделирования электронной структуры, показывают, что в случае  $\alpha$ -Pu магнитообъемный эффект должен быть значительно слабее, чем в случае  $\delta$ -Pu. Согласно нашим оценкам на основе данных *ab initio* расчетов, отношение параметров межмодовой связи для  $\delta$ - и  $\alpha$ -Pu  $\kappa_\delta/\kappa_\alpha \sim 100$ . При этом получаем, что величина магнитного вклада в КТР  $\delta$ -Pu составляет  $\sim 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ , а для  $\alpha$ -Pu она равна  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Согласно зонным расчетам, химический потенциал  $\delta$ -Pu расположен за пределами псевдощели в области энергий, отвечающих состояниям  $5/2$  мультиплета, а химический потенциал  $\alpha$ -Pu расположен в псевдощели, и поэтому имеет место заполнение не только состояний  $5/2$ , но и состояний  $7/2$ . Поэтому намагниченность каждой орбитали  $f$ -состояний  $\delta$ -Pu оказывается больше намагниченности каждой орбитали  $f$ -состояний  $\alpha$ -Pu. Последнее ведет к различию на 21% значений (магнитообусловленных) объемов основного состояния ( $T = 0$ ) этих фаз плутония.

Рассмотренные эффекты относятся к так называемым „свежим“ образцам плутония, когда влиянием радиационных эффектов можно пренебречь. В противном случае, скорее всего, происходит нарушение эффектов компенсации магнитных моментов вследствие спин-орбитального взаимодействия. Условия, при которых это происходит, требуют отдельных исследований. Кроме того, представляет интерес анализ КТР и магнитообъемных эффектов на основе самосогласованного термодинамического моделирования решеточного ангармонизма и *ab initio* вычислений начальных объемов в основном состоянии  $\delta$ - и других фаз плутония [7,8]. Это позволит более адекватно оценить значения решеточных параметров Грюнайзена и уточнить соотношение величин вкладов магнитной и решеточной подсистем в формирование объемных эффектов и теплового расширения. Представляет также интерес изучение корреляций температурного изменения магнитообъемного эффекта и спин-орбитального расщепления, что требует дополнительных фотоэмиссионных исследований.

Исследования выполнены в рамках задания Министерства образования и науки РФ (контракт 3.9521.2017/8.9).

**Список литературы**

- [1] *Lanata N., Yao Y., Wang C.-Z., Ho K.-M., Kotliar G.* // Phys. Rev. X. 2015. V. 5. P. 011008.
- [2] *Solontsov A., Antropov V.P.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 214402.
- [3] *Shorikov A.O., Lukoyanov A.V., Korotin M.A., Anisimov V.I.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 024458.
- [4] *Повзнер А.А., Филанович А.Н., Шориков А.О., Лукоянов А.В., Волков А.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. В. 11. С. 760–765.
- [5] *Heine V.* // Phys. Rev. 1967. V. 153. P. 673–682.
- [6] *Повзнер А.А., Волков А.Г., Ноговицына Т.А.* // ФТТ. 2017. Т. 59. В. 7. С. 1261–1266.
- [7] *Yin Z.P., Deng X., Basu K., Yin Q., Kotliar G.* // Phil. Mag. Lett. 2014. V. 94. P. 620–628.
- [8] *Ríos-Ramírez J.J., Rivas-Silva J.F., Flores-Riveros A.* // Comput. Mater. Sci. 2017. V. 126. P. 12–21.