

# КОНДО-УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАСШТАБЫ И ПРОМЕЖУТОЧНАЯ ВАЛЕНТНОСТЬ В ПЛУТОНИИ

*Е. С. Клементьев<sup>a,b</sup>, А. В. Мирмельштейн<sup>a\*</sup>*

<sup>a</sup> *Российский федеральный ядерный центр –  
Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. Е. И. Забабахина  
456770, Снежинск, Челябинская обл., Россия*

<sup>b</sup> *Институт сверхпроводимости и физики твердого тела  
Российского научного центра «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 12 января 2009 г.

На основе представлений о режиме промежуточной валентности проведен анализ макроскопических свойств  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз плутония, а также нескольких модельных систем на основе редкоземельных элементов. В рамках одноузельного приближения сделаны оценки характерной энергии взаимодействия Кондо, числа заполнения  $f$ -электронной оболочки, эффективной кратности вырождения основного  $f$ -мультиплета и энергии расщепления в кристаллическом электрическом поле. Основное состояние в плутонии рассматривается как квантовомеханическая суперпозиция состояний с различными валентностями. Рассчитана температурная зависимость статической магнитной восприимчивости  $\delta$ -плутония. Показано, что в  $\delta$ -плутонии выполняются универсальные соотношения Вильсона и Кадоваки – Вудса, на основании чего он может быть отнесен к классу кондо-систем. В то же время, вопрос о месте  $\alpha$ -плутония в общей классификации твердых тел, так же как и проблема температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\delta$ -плутония, остаются открытыми. В качестве возможного пути решения этих проблем выдвинута концепция множественной промежуточной валентности, для которой характерны флуктуации из основной конфигурации  $3+$  в состояния  $4+$  и  $2+$ , что фундаментально отличает плутоний от электронных  $4f$ -систем на основе, например, самария.

PACS: 71.27.+a, 71.70.Ch, 75.30.Mb, 78.70.Nx

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Плутоний был синтезирован в 40-х годах XX века и с тех пор остается, пожалуй, самым загадочным элементом Периодической системы. Подчеркнем, что речь идет не о специфических ядерно-физических свойствах этого элемента, а об аномальных свойствах плутония как кристаллического материала. Проблема основного состояния металлического плутония является одной из самых значимых в современной фундаментальной физике твердого тела [1], вследствие чего в последние годы этот элемент находится в фокусе как теоретических, так и экспериментальных исследований в об-

ласти сильнокоррелированных электронных систем (СКЭС). Несмотря на это, место в общей классификации твердых тел для металлического плутония до сих пор не найдено. Плутоний имеет шесть аллотропных модификаций ниже точки плавления (рекордное число модификаций для элементов). Некоторые из них разделены необычными фазовыми превращениями, сопровождающимися большим скачком объема, обладают отрицательным коэффициентом теплового расширения или образуют нехарактерные для металлов низкосимметричные структуры [1]. Только две из шести модификаций стабильны при низких температурах и нормальном давлении: моноклинный  $\alpha$ -Pu и гранецентрированный кубический (ГЦК)  $\delta$ -Pu, стабилизированный галлием или алюминием. Именно эти две кристаллические моди-

\*E-mail: mirmelstein@mail.ru

фикации, наиболее важные для практических приложений, представляют особый интерес и для фундаментальной науки. Из-за высокой энергии термических флуктуаций изучать коллективные взаимодействия квантовомеханической природы в нелегированном  $\delta$ -Pu, стабильном в температурном интервале от 593 К до 736 К, невозможно. Поэтому далее, если не будет оговорено обратное, под  $\delta$ -Pu мы будем подразумевать стабилизированную трехвалентными примесями ГЦК-фазу плутония.

Экспериментальная информация о макроскопических свойствах плутония, особенно при низких температурах, далека от ясности и полноты. Приводимые в литературе данные, как правило, относятся к различным образцам. В связи со спецификой материала в большинстве случаев далеко не в полном объеме сообщаются данные, характеризующие качество образцов (фазовая чистота, содержание примесей, однородность их распределения). Кроме того, надо иметь в виду, что свойства образцов меняются со временем. Это связано с различной степенью дефектности, обусловленной альфа-распадом ядер плутония. Концентрация и распределение дефектов (пар Френкеля вакансия–атом плутония в междоузлии, радиогенного гелия и других продуктов распада, включая актиниды [1]), постоянно генерируемых распадом радиоактивных ядер, будут разными спустя несколько дней после синтеза и по прошествии нескольких недель, не говоря о месяцах и годах. Поэтому к сравнению результатов изучения плутония различными экспериментальными методами надо относиться с известной осторожностью, даже если измерения проводились на образцах из одного и того же исходного слитка.

Эффекты самооблучения (саморазогрев и наведенные дефекты) не только маскируют истинные свойства плутония, но и препятствуют проведению экспериментов при самых низких температурах, вплоть до долей кельвина. Это серьезно затрудняет решение проблемы основного состояния плутония, оставляя открытым вопрос о возможном (хотя и маловероятном) переходе плутония из парамагнитной фазы в новое когерентное состояние. Существенно подавить влияние этих факторов можно только в том случае, если работать с образцами, приготовленными из очищенного долгоживущего изотопа  $^{244}\text{Pu}$  (период полураспада 83 миллиона лет) с ничтожным содержанием изотопов  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{238}\text{Pu}$  (периоды полураспада соответственно 24 тысячи лет и 88 лет). Поскольку получение изотопа  $^{244}\text{Pu}$  в необходимых количествах представляет собой сложную и дорогостоящую задачу, компромиссным вариантом явля-

ются образцы на основе изотопа  $^{242}\text{Pu}$  с периодом полураспада 375 тысяч лет. До тех пор пока такого рода изотопно-чистые образцы не станут доступными, экспериментаторы лишены возможности получать информацию об истинных (или близких к ним) свойствах металлического плутония и вынуждены иметь дело только с сильно дефектными системами с подавленными когерентными эффектами.

Помимо дефектов, вызванных распадом ядер плутония,  $\delta$ -Pu как неупорядоченный раствор нескольких атомных процентов галлия или алюминия в ГЦК-решетке является системой с неизбежным различием локального окружения ионов плутония. Так, при координационном числе ГЦК-решетки 12 и концентрации галлия 4 % около 40 % ионов плутония имеют ближний порядок с нарушенной локальной симметрией с одним или более ионами галлия в ближнем окружении. Поэтому можно предположить, что определяющую роль в формировании основных свойств этого материала играют одноузельные физические механизмы. Это обстоятельство важно для дальнейшего изложения.

Информация о динамических свойствах плутония, спектрах его элементарных возбуждений, очень скупа. Экспериментально измерены дисперсия фононов в симметричных направлениях ГЦК Pu–Ga-сплава (6 вес. % Ga) при комнатной температуре [2], а также плотность фононных состояний ГЦК  $^{242}\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$  [3]. Данные о магнитных возбуждениях отсутствуют, лишая нас возможности судить об основном состоянии системы по динамическим корреляциям, в которых природа основного состояния может отчетливо проявиться даже при сравнительно высоких температурах.

Хотя в настоящее время неизвестно, переходит ли  $\alpha$ -Pu или  $\delta$ -Pu в сверхпроводящее или магнитоупорядоченное состояние при очень низких температурах, скорее всего, основное состояние металлического плутония отличается от такового в простых металлах. Одним из параметров, явно выделяющих плутоний среди всех элементов Периодической системы, является коэффициент линейного по температуре электронного вклада в теплоемкость  $\gamma$  (коэффициент Зоммерфельда). Согласно опубликованным данным, величина коэффициента Зоммерфельда составляет  $\gamma \approx 42\text{--}68$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) и  $\gamma \approx 17\text{--}22$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) соответственно в  $\delta$ -Pu и  $\alpha$ -Pu [4, 5]. Эти рекордные для металлических элементов величины, более чем на порядок превышающие значения коэффициента Зоммерфельда в простых металлах, позволяют предположить, что электронные состояния плутония вблизи поверхно-

сти Ферми формируются тяжелыми квазичастицами, а сам материал принадлежит к классу кондо-систем. Аргументами в пользу кондовского состояния являются сохранение парамагнетизма до самых низких доступных экспериментаторам температур, увеличенная паулиевская магнитная восприимчивость  $\delta$ - и  $\alpha$ -Pu [6–8], а также наличие участка с ростом электросопротивления при уменьшении температуры [9, 10], напоминающего кондо-максимум. В пользу кондо-режима говорят и результаты спектроскопических экспериментов, согласно которым в плутонии реализуется магнитная конфигурация  $5f$ -орбитали с числом  $f$ -электронов близким к 5 [11–13]. Атомный объем  $\alpha$ -фазы на 26 % меньше, чем  $\delta$ -фазы [1]. Такое резкое изменение объема напоминает переход  $\gamma \rightarrow \alpha$  со скачком объема в церии, который также является кондо-системой, причем в церии изменение объема даже меньше (около 15 % [14]), так что плутоний является рекордсменом среди всех известных твердых тел еще и по этому параметру. Не согласуется с кондо-сценарием то, что магнитная восприимчивость  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз плутония практически не зависит от температуры даже при нагреве выше 400–500 К [6, 7]. Поэтому не удивительна та точка зрения, согласно которой в плутонии вообще не существует ни локальных, ни флуктуирующих магнитных моментов [15].

Принципиальные трудности в объяснении необычных свойств плутония связаны с тем, что его  $5f$ -электронные состояния — основной ингредиент актинидов — находятся в переходном режиме между локализованным и делокализованным (коллективизированным) поведением. Теория успешно описывает как коллективизированный, так и локализованный режимы, но испытывает серьезные трудности в переходной области, поскольку вследствие электронных корреляций простая интерполяция между двумя режимами невозможна.

Основные свойства легких актинидов полностью объясняются релятивистскими зонными теориями, корректно предсказывающими низкую симметрию кристаллической структуры и отсутствие магнитного порядка в этих материалах. В какой-то степени релятивистская зонная теория объясняет и свойства низкотемпературной  $\alpha$ -фазы плутония. Поскольку атомный объем плутония в  $\alpha$ -фазе мал, считается, что  $5f$ -электроны коллективизированы и участвуют в химической связи. Но так как зона уже достаточно узкая по энергии, то, согласно теории функционала плотности (DFT), при дальнейшем ее сужении на плутонии неизбежно возникают магнитные

моменты<sup>1)</sup> порядка нескольких магнетонов Бора на атом [16, 17], причем в менее плотных и более симметричных фазах магнитные моменты больше, чем в плотных низкосимметричных фазах<sup>2)</sup>. Предсказываемые расчетами электронной структуры магнитные моменты указывают на то, что в качественном отношении физическая картина в плутонии должна быть похожа на то, что наблюдается в СКЭС на основе редкоземельных  $4f$ -элементов Ce, Sm и Yb. Таким образом, на первом плане вновь оказывается проблема магнитных свойств металлического плутония.

Поскольку и в плутонии, и в СКЭС ключевую роль играют  $f$ -электроны, совместный количественный анализ свойств плутония и родственных ему  $4f$ -систем может быть очень полезен. Используя это очевидное соображение и выбрав в качестве родственной для системы  $\delta$ -Pu интерметаллическое соединение с промежуточной валентностью  $\text{CeNi}^3$ , можно показать [21], что в рамках ферми-жидкостного подхода к задаче о кондо-системе в одноузельном приближении экспериментальные значения коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma \approx 65$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) [5] и магнитной восприимчивости при низких температурах  $\chi(0) \approx 550 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль [7] соответствуют характерному масштабу энергии Кондо около 30 мэВ. Отсюда можно сделать вывод, что основным состоянием  $\delta$ -Pu является многочастичный кондо-синглет, а сам материал может быть классифицирован как система с промежуточной валентностью.

Роль кондо-экранирования как одного из основных факторов, определяющих свойства металлического плутония, во все большей степени подтверждается теоретическими расчетами. В работе [22] электронная структура  $\delta$ -Pu рассчитана в приближении локальной плотности с учетом потенциала Хаббарда ( $LDA + U$ -приближение). Расчет приводит к согла-

<sup>1)</sup> Обычно в таких расчетах число  $5f$ -электронов в плутонии принимается равным пяти. Следовательно, основным состоянием является крамерсовский дублет.

<sup>2)</sup> Отметим, что релятивистские DFT-расчеты электронной структуры плутония воспроизводят не только равновесные объемы всех шести фаз плутония, но и правильную последовательность их появления в соответствии с увеличением полной энергии относительно энергии низкотемпературной  $\alpha$ -фазы, которая оказывается минимальной [17].

<sup>3)</sup> Выбор  $\text{CeNi}$  обусловлен одинаковым значением коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma \approx 65$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) [18] в обоих материалах, а также тем, что динамический магнитный отклик  $\text{CeNi}$  известен из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [19]. Кроме того,  $\text{CeNi}$  испытывает индуцированный давлением фазовый переход со скачком объема [20].

сующемуся с экспериментом равновесному объему  $\delta$ -фазы при значении  $U \sim 4$  эВ, а также предсказывает  $5f^5$ -электронную конфигурацию со значениями орбитального, спинового и полного моментов соответственно  $L = 5$ ,  $S = 5/2$  и  $J = 5/2$  ( $LS$ -связь). Взаимодействие  $f$ -электронов в этой конфигурации с электронами  $spd$ -зоны должно приводить к эффекту Кондо, следствием которого является высокое значение электронной теплоемкости и температурная зависимость электросопротивления в  $\delta$ -Pu. Однако само по себе  $LDA + U$ -приближение, являясь одноэлектронным, не может учесть многочастичных эффектов и, следовательно, не в состоянии воспроизвести кондовский пик вблизи энергии Ферми.

Сделать это удастся в рамках динамической теории среднего поля (DMFT) [23]. Согласно этой работе, в  $\delta$ -фазе  $f$ -электроны плутония оказываются на слегка локализованной стороне индуцированного электронными взаимодействиями перехода между локализованными и делокализованными состояниями. Фаза  $\alpha$  является более металлической, т.е. она имеет больший спектральный вес в области квазичастичного пика и меньший — в области хаббардовских зон, и, как следствие, будет иметь меньший объем, чем  $\delta$ -фаза. Однако это вовсе не означает, что корреляции в  $\alpha$ -фазе слабы. Согласно работе [23],  $\alpha$ -фаза лежит на слегка делокализованной стороне перехода локализация–делокализация. Качественно это согласуется с аномальными транспортными свойствами (электросопротивление, термоэдс)  $\alpha$ -фазы, наблюдаемыми экспериментально [9, 10, 24].

Дальнейшее развитие метод DMFT применительно к металлическому плутонию получил в работах [25–27]. Согласно наиболее последовательной версии DMFT-расчета электронного спектра,  $\delta$ -Pu является кондо-системой со смешанной валентностью, флуктуирующей между электронными конфигурациями  $5f^5$  и  $5f^6$ , средней заселенностью  $f$ -оболочки  $N_f \approx 5.2$  и температурой Кондо около 800 К [27]. Важно подчеркнуть, что аналогичные расчеты для ГЦК-кюрия приводят к локализованной (магнитной)  $5f^7$ -электронной конфигурации, что согласуется с экспериментальными данными [28, 29].

Хотя, в связи со сложностью проблемы, в дискуссии об основном состоянии плутония высказываются разные мнения, включая предположение о близости плутония к квантовой критической точке, или предлагаются экзотические сценарии, например, «паутинного металла» («gossamer metal») [30], «кондовский сценарий» представляется наиболее перспективным, по крайней мере, для  $\delta$ -фазы. Вме-

сте с тем, в литературе практически отсутствует количественный анализ экспериментальных данных о плутонии в рамках существующих теоретических представлений о кондо-системах. Не описаны температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости. Отсутствуют или нуждаются в уточнении такие важные характеристики, как энергия Кондо, потенциал кристаллического электрического поля, величина спин-орбитального и косвенно-обменного РККИ-взаимодействия.

В настоящей работе показано, что некоторые макроскопические свойства плутония могут быть непротиворечиво описаны в рамках теоретических представлений о кондо-системах в одноузельном приближении, выполнен количественный анализ некоторых ключевых взаимодействий, а также проведено сравнение свойств низкотемпературных фаз плутония и родственных ему систем на основе  $4f$ -элементов. Поскольку, на наш взгляд, ключ к пониманию плутония лежит в области кондо-физики, а точнее, промежуточно-валентного кондо-режима, мы анализируем свойства низкотемпературных фаз этого элемента через призму явления промежуточной валентности (ПВ).

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Промежуточная валентность в системах на основе $5f$ - и $4f$ -электронных элементов. Случай двух электронных конфигураций

Кондо-системы принято разделять на системы с тяжелыми фермионами (ТФ),  $\gamma > 400$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>), умеренно ТФ-соединения  $200$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>)  $< \gamma < 400$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) и ПВ-системы с  $\gamma < 200$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>). Границы между классами носят условный характер, тем не менее существуют явные качественные различия между ТФ- и ПВ-режимами. А именно, если в ТФ-системах могут наблюдаться сверхпроводимость, скорее всего, не связанная с фононным механизмом, дальний магнитный порядок, либо сосуществование магнетизма и сверхпроводимости, то ПВ-системы всегда остаются парамагнитными вплоть до предельно низких температур. Кроме того, для ПВ-режима характерна значительная степень делокализации  $f$ -электронов, в то время как в ТФ-системах эти электроны близки к хорошо локализованному состоянию (как в свободном ионе), валентность элементов и заселенность  $f$ -оболочки почти целочисленны. Величины коэффициента Зоммерфельда в  $\delta$ -Pu и  $\alpha$ -Pu, если они действительно

**Таблица 1.** Электронные конфигурации плутония и его  $4f$ -гомологов, выраженные через параметр  $\varepsilon_f$

Ион	Ce	Sm	Pu
Базовая конфигурация	$Ce^{3+}: 4f^1 (\varepsilon_f = 0)$	$Sm^{3+}: 4f^5 (\varepsilon_f = 0)$	$Pu^{3+}: 5f^5 (\varepsilon_f = 0)$
Альтернативная конфигурация	$Ce^{4+}: 4f^0 (\varepsilon_f = 1)$	$Sm^{2+}: 4f^6 (\varepsilon_f = -1)$	$Pu^{2+}: 5f^6 (\varepsilon_f = -1)$
Среднее число $f$ -электронов $N_f$	$1 - \varepsilon_f$	$5 - \varepsilon_f$	$5 - \varepsilon_f$
Валентность $\nu$	$3 + \varepsilon_f$	$3 + \varepsilon_f$	$3 + \varepsilon_f$
Эффективная заселенность базовой конфигурации $f$ -оболочки	$\langle n_f \rangle = 1 -  \varepsilon_f $	$\langle n_f \rangle = 1 -  \varepsilon_f $	$\langle n_f \rangle = 1 -  \varepsilon_f $

являются кондо-системами, позволяют однозначно классифицировать их в рамках ПВ-режима, далекого от ТФ-случая.

Явление промежуточной валентности наблюдается в системах с «почти пустыми» и «почти заполненными»  $f$ -электронными конфигурациями. Простым физическим обоснованием валентных флуктуаций, приводящим к ПВ-режиму, как раз и является близость таких конфигураций к энергетически более выгодным пустым, наполовину заполненным и полностью заполненным  $f$ -электронным конфигурациям. Для описания ПВ-состояний можно ввести параметр  $\varepsilon_f$  ( $-1 \leq \varepsilon_f \leq 1$ ), характеризующий фракцию электрона, перешедшего с  $f$ -оболочки в зону проводимости ( $\varepsilon_f > 0$ ), или фракцию электрона, перешедшую из зоны проводимости на  $f$ -уровень ( $\varepsilon_f < 0$ ). В  $4f$ -ПВ-системах случаю почти пустой конфигурации ( $\varepsilon_f > 0$ ), условно называемой также «электронной», соответствует церий, в котором происходят флуктуации между состоянием  $Ce^{3+}$  и пустым состоянием  $Ce^{4+}$ . Почти заполненные, или дырочные, конфигурации ( $\varepsilon_f < 0$ ) реализуются в таких валентно-нестабильных ионах, как Sm и Yb, флуктуирующих между состояниями  $3+$  и (наполовину или полностью заполненным)  $2+$ .

Величина  $|\varepsilon_f|$  есть мера отклонения валентности иона от целочисленного значения, соответствующего магнитной конфигурации иона. Эту конфигурацию назовем базовой. Тогда валентность иона  $\nu$  может быть выражена как  $\nu = 3 + \varepsilon_f$ . Фракционная (эффективная) заселенность базовой конфигурации  $\langle n_f \rangle = 1 - |\varepsilon_f|$  является важным параметром, определяющим состояние ПВ-системы и характеризующим ее магнитные свойства (табл. 1).

Волновую функцию  $4f$ -ПВ-системы, отражающую квантово-механическую суперпозицию состояний с целочисленной валентностью, схематически можно записать в виде

$$|\psi\rangle = (1 - |\varepsilon_f|) |4f^n\rangle + |\varepsilon_f| |4f^{n-1}k\rangle \quad (1a)$$

для случая почти пустой конфигурации ( $\varepsilon_f > 0$ ) и

$$|\psi\rangle = (1 - |\varepsilon_f|) |4f^n k\rangle + |\varepsilon_f| |4f^{n+1}\rangle \quad (1b)$$

для случая почти заполненной конфигурации ( $\varepsilon_f < 0$ ). Здесь  $|4f^n\rangle$  обозначает волновую функцию базовой, т.е. магнитной, конфигурации иона, а  $|4f^{n\mp 1}\rangle$  — волновую функцию альтернативной немагнитной конфигурации. Индексом « $k$ » обозначены состояния электронов зоны проводимости. Для ПВ-систем на основе актинидов в соотношениях (1a) и (1b) « $4f$ » надо заменить на « $5f$ ». Поскольку, как отмечалось в предыдущем разделе, электронная конфигурация в плутонии близка к  $5f^5$ , т.е. она является почти заполненной, независимо от того, реализуется ли в плутонии случай слабой  $LS$  ( $L = 3, S = 5/2, J = 5/2, 2J + 1 = 6$ ), сильной  $j-j$  (электронная конфигурация  $5f_{5/2}$ ) или промежуточной спин-орбитальной связи, состояние плутония должно описываться волновой функцией вида (1b), как самария и иттербия. Поэтому скорее самарий является гомологом плутония среди редкоземельных металлов, чем церий, рассматриваемый в качестве такового в рамках концепции сдвинутой гомологии [31]. Однако церий, самарий и плутоний описываются одинаковым образом в рамках одноузельных моделей кондо-режима, если для них совпадает величина  $|\varepsilon_f|$ . Это свойство отражает электрон-дырочную симметрию волновых функций  $f^n$  и  $f^{6-n}$  ионов с  $j = 5/2$  в случае  $j-j$ -связи [32].

## 2.2. Кондо-универсальность и энергетические масштабы в плутонии

Чтобы показать, что при низких температурах  $\delta$ -Pu ведет себя как типичная ПВ-система, воспользуемся ферми-жидкостными выражениями для ко-

**Таблица 2.** Экспериментальные значения коэффициентов Зоммерфельда  $\gamma$ , магнитной восприимчивости при низких температурах  $\chi(0)$  и соответствующие им значения отношения Вильсона  $R$ , рассчитанные по соотношению (4), для  $\alpha$ - и  $\delta$ -Pu. Для сравнения приведены аналогичные данные для сплава  $\alpha$ -Ce<sub>0.74</sub>Th<sub>0.26</sub> (плотная ГЦК-фаза) и интерметаллида CeNi. Указаны также значения характерной энергии Кондо  $E_0$  и параметра  $\varepsilon_f$ , введенного в п. 2.1. В квадратных скобках указан источник данных;  $R_{calc}$  — ожидаемое значение отношения Вильсона для магнитного вырождения  $N = 6$ . Для  $\alpha$ -Ce<sub>0.74</sub>Th<sub>0.26</sub> значения  $\gamma$  и  $\chi(0)$  рассчитаны на один моль Ce

	$\alpha$ -Ce <sub>0.74</sub> Th <sub>0.26</sub>	CeNi	$\alpha$ -Pu	$\delta$ -Pu
$\gamma$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>	17.4 [35]	65 [18]	17 [5]	65 [5]
$\chi(0)$ , 10 <sup>-3</sup> см <sup>3</sup> /моль	0.54 [35]	2.0 [20]	0.51 [8]	0.55 [8]
$E_0$ , мэВ	138 [35]	25.6 [19]	—	25.6 [*]
$\varepsilon_f$	0.24 [35]	0.15 [36]	-0.15 [*]	-0.15 [*]
$R_{exp}$	1.06	1.05	4.3	1.22
$R_{calc}$ ( $N = 6$ )	1.2			

Примечание. [\*] — данная работа.

эффицента электронной теплоемкости  $\gamma$  и статической магнитной восприимчивости при низких температурах  $\chi(0)$  для кондо-системы в одноузельном приближении<sup>4)</sup> [33, 34]:

$$\gamma = N_A \pi^2 k_B^2 \langle n_f \rangle \frac{1}{3E_0} \frac{N-1}{N}, \quad (2)$$

$$\chi(0) = N_A \mu_{eff}^2 \langle n_f \rangle \frac{1}{3E_0}, \quad \mu_{eff}^2 = g^2 \mu_B^2 J(J+1). \quad (3)$$

Параметрами в этой простой модели являются характерный масштаб (энергия) Кондо  $E_0$ , эффективная заселенность базовой конфигурации  $f$ -оболочки  $\langle n_f \rangle$  и магнитная кратность вырождения основного  $f$ -мультиплета  $N$ . Для конфигурации с полным угловым моментом  $J = 5/2$  (крамерсовский ион с тремя дублетами)  $N$  как эффективный параметр может принимать любые значения между 2 и 6.

Отношение магнитной восприимчивости (нормированной на квадрат эффективного магнитного момента) к теплоемкости называют отношением Вильсона  $R$ :

$$R = \frac{\chi/\mu_{eff}^2}{\gamma/\pi^2 k_B^2} = \frac{N}{N-1}. \quad (4)$$

<sup>4)</sup> В  $\delta$ -Pu когерентные эффекты могут быть существенно подавлены беспорядком, вносимым стабилизирующим ГЦК-структуру элементом (см. Введение). В  $\alpha$ -Pu наличие неэквивалентных кристаллографических позиций делает картину  $f$ - $spd$ -взаимодействий очень сложной.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения коэффициента  $\gamma$  и статической магнитной восприимчивости при низких температурах  $\chi(0)$  для  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз плутония, а также рассчитанные по этим данным значения отношения Вильсона. Для сравнения указаны аналогичные параметры для двух ПВ-систем на основе церия. Выбор этих систем обусловлен тем, что пары  $\alpha$ -Pu и  $\alpha$ -Ce<sub>0.74</sub>Th<sub>0.26</sub> и  $\delta$ -Pu и CeNi имеют близкие значения  $\gamma$ , а величины  $E_0$  для систем на основе церия известны из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов. Кроме того, исходя из близких значений  $\gamma$  и параметра  $|\varepsilon_f|$ , можно предположить, что степень делокализации  $f$ -электронов и величины  $E_0$  в  $\delta$ -Pu и CeNi [21] примерно одинаковы. В  $\alpha$ -Pu степень делокализации  $f$ -электронов выше, чем в  $\delta$ -Pu. В  $\alpha$ -Ce<sub>0.74</sub>Th<sub>0.26</sub>  $f$ -электроны, видимо, тоже существенно делокализуются; во всяком случае, этот материал известен как классическая ПВ-система с высоким значением характерной энергии Кондо  $E_0 \approx 138$  мэВ (порядка 1600 К) [35]. Данные табл. 2 показывают, что в  $\delta$ -Pu и в обеих цериевых системах значения отношения Вильсона близки к ожидаемой для  $N = 6$  величине 1.2, тогда как в  $\alpha$ -Pu величина  $R > 4$  более чем в 2 раза превышает максимальное ожидаемое для кондо-систем значение  $R = 2$  ( $N = 2$ ).

Далее, используя приведенные в табл. 2 значения  $E_0$  и  $\varepsilon_f$ , по соотношениям (2) и (3) можно рассчитать величины  $\gamma$  и  $\chi(0)$ . Полученные значения ( $\alpha$ -Ce<sub>0.74</sub>Th<sub>0.26</sub>:  $\gamma = 11$  мДж/(моль Ce·К<sup>2</sup>),

$\chi(0) = 380 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/(\text{моль Ce})$ ; CeNi:  $\gamma = 65 \text{ мДж}/(\text{моль Ce} \cdot \text{K}^2)$ ,  $\chi(0) = 2300 \times 10^{-6} \text{ см}^3/(\text{моль Ce})$ ;  $\delta$ -Pu:  $\gamma = 65 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ ,  $\chi(0) = 540 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/(\text{моль})$ , в целом, согласуются с экспериментальными данными (табл. 2). Поскольку для  $\alpha$ -Pu данные о  $E_0$  отсутствуют, эту величину можно оценить по соотношению (2), считая, что  $\gamma$  и  $\varepsilon_f$  известны. Полагая  $\gamma = 17 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$  и  $\varepsilon_f = -0.15$ , как и для  $\delta$ -Pu (табл. 2), получим  $E_0 \approx 98 \text{ мэВ}$  (около 1140 К). Но тогда, по соотношению (4), величина магнитной восприимчивости должна быть порядка  $\chi(0) \sim 140 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/(\text{моль})$ , примерно в 3.5 раза меньше экспериментального значения. Другими словами, восприимчивость  $\alpha$ -Pu слишком велика по сравнению с тем значением, которое можно ожидать, исходя из данных о его низкотемпературной теплоемкости.

Помимо отношения Вильсона, для большого числа кондо-систем на основе Ce, Eu, Sm, Yb и U выполняется еще одно универсальное соотношение, называемое отношением Кадоваки–Вудса, которое связывает величину коэффициента  $A$  при квадратичном по температуре вкладе в электросопротивление,  $\rho(T) = AT^2$ , и  $\gamma$  [37]. На рис. 1 видно, что точка, соответствующая  $\delta$ -Pu, лежит в пределах общего массива данных. Что касается  $\alpha$ -Pu, то его положение довольно сильно отклоняется от универсальной зависимости вследствие большой величины  $A$  при относительно низком значении  $\gamma$ .

Таким образом, проведенный нами анализ показывает, что для  $\delta$ -Pu выполняются универсальные для кондо-систем соотношения Вильсона и Кадоваки–Вудса. Более того, не только соотношения между экспериментальными значениями теплоемкости и восприимчивости  $\delta$ -Pu при низких температурах, но и их абсолютные величины хорошо воспроизводятся в рамках одноузельного ферми-жидкостного описания кондо-систем. Следовательно, при низких температурах  $\delta$ -Pu может быть классифицирован как кондо-система, основным состоянием которой является многочастичный кондо-синглет. В то же время, для описания низкотемпературных свойств  $\alpha$ -фазы необходимо привлекать новые физические идеи, хотя у нас нет достаточных оснований, чтобы полностью исключить кондо-синглет в качестве основного состояния и этой фазы.

Из сказанного выше видно, что и величины макроскопических характеристик кондо-систем, и соотношения между ними зависят от кратности вырождения  $N$ . Между тем, выбор этой величины не является тривиальным. В твердых телах величина  $N$  зависит от соотношения между энергией Кондо  $E_0$

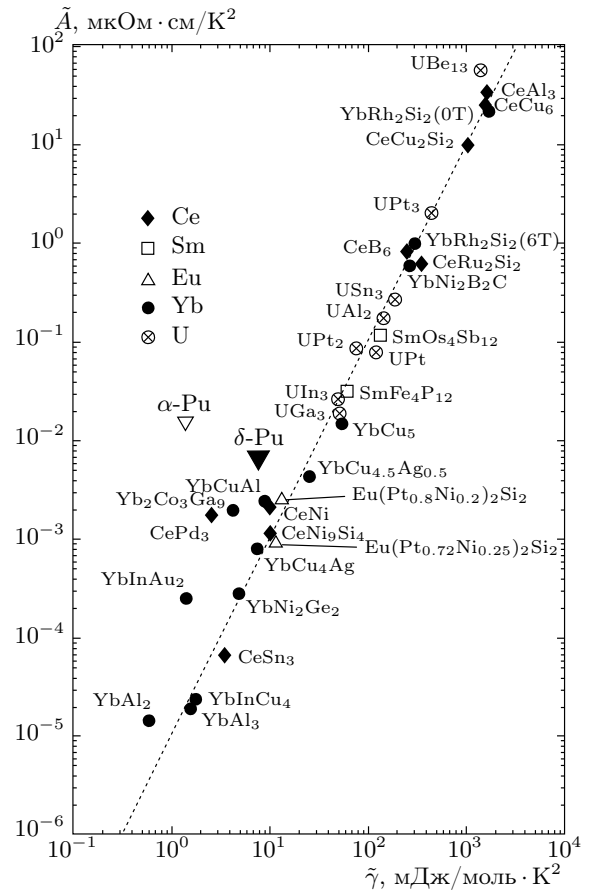


Рис. 1. Зависимость приведенной величины коэффициента при квадратичном по температуре вкладе в электросопротивление  $\tilde{A} = A/[1/2N(N-1)]$  от приведенного значения коэффициента электронной теплоемкости  $\tilde{\gamma} = \gamma/[1/2N(N-1)]$  для кондо-систем на основе редкоземельных элементов и урана (график воспроизведен из работы [37]). Положение точек для плутония соответствует значениям  $A = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ мкОм} \cdot \text{см} \cdot \text{K}^{-2}$  [9, 10],  $\gamma = 17 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$  для  $\alpha$ -Pu и  $A = 0.8 \times 10^{-2} \text{ мкОм} \cdot \text{см} \cdot \text{K}^{-2}$  [38],  $\gamma = 65 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$  для  $\delta$ -Pu. Кратность вырождения для обеих фаз  $N = 4$  (как и для CeNi). Пунктирная линия соответствует «большому» соотношению Кадоваки–Вудса  $\tilde{A}/\tilde{\gamma}^2 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ мкОм} \cdot \text{см} (\text{K} \cdot \text{моль}/\text{мДж})^2$  [37]

и энергетическим масштабам расщепления уровней  $f$ -мультиплета кристаллическим электрическим полем  $\Delta_{CF}$ . Если  $E_0 \gg \Delta_{CF}$ , то эффективный вклад в физические свойства кондо-системы дают все компоненты мультиплета. В этом случае для  $J = 5/2$   $N = 6$ . Если  $E_0 \ll \Delta_{CF}$ , то важен только основной дублет крамерсовского иона, и  $N = 2$ . При сопоставимых энергетических масштабах возможны любые промежуточные значения  $N$ .

К сожалению, в настоящее время нет ни прямых (определенных, например, по спектрам неупругого рассеяния нейтронов), ни косвенных экспериментальных данных об эффектах расщепления в  $\alpha$ -Pu и  $\delta$ -Pu. В такой ситуации обсуждать кристаллическое электрическое поле в плутонии в количественном аспекте весьма проблематично. Единственное, что можно сделать в такой ситуации, это попытаться оценить средний масштаб расщепления в кристаллическом поле  $\langle \Delta_{CF} \rangle$ , сопоставив имеющиеся в литературе сведения о соединениях плутония с данными для редкоземельных ионов, находящихся в таком же, как плутоний, окружении. Подчеркнем, что мы будем обсуждать именно средний масштаб расщепления, а не спектр расщепления и даже не полный масштаб расщепления. Конечно, в ГЦК-решетке с кубическим потенциалом кристаллического поля средний и полный масштабы расщепления для ионов с полным угловым моментом  $J = 5/2$  совпадают, поскольку основной мультиплет расщепляется на квартет (два вырожденных дублета) и дублет. Однако в  $\delta$ -Pu беспорядок, вносимый стабилизирующим элементом (галлием или алюминием), неизбежно приводит к понижению симметрии потенциала поля, вследствие чего средний и полный масштабы расщепления будут различаться. В  $\alpha$ -Pu наличие неэквивалентных кристаллографических позиций для атомов плутония в решетке делает картину распределения уровней кристаллического поля по энергии очень сложной. Поэтому обсуждать спектр расщепления в фазах плутония сейчас явно преждевременно и мы будем говорить о среднем масштабе расщепления  $\langle \Delta_{CF} \rangle$ .

В подавляющем большинстве интерметаллидов на основе церия  $\langle \Delta_{CF} \rangle$  находится в пределах 10–30 мэВ. Для интерметаллидов плутония данных очень мало. Например, в кондо-системе  $\text{PuPd}_2\text{Sn}$   $\langle \Delta_{CF} \rangle \approx 9.5$  мэВ [39]. Из имеющихся в литературе данных о кристаллическом поле в трихлоридах актиноидов и редкоземельных элементов ([40] и ссылки в этой работе), в которых все ионы демонстрируют хорошо определенную целочисленную валентность  $3+$ , можно заключить, что средний масштаб расщепления для ионов  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  различается не очень сильно. Например, в одной и той же матрице  $\langle \Delta_{CF} \rangle$  для  $\text{Pu}^{3+}$  составляет около 60% от  $\langle \Delta_{CF} \rangle$  для  $\text{Ce}^{3+}$  и около 80% от  $\langle \Delta_{CF} \rangle$  для  $\text{Sm}^{3+}$ . Данная кристаллическая матрица, конечно, не является металлом, однако для нее накоплена наиболее полная и достоверная экспериментальная информация, позволяющая систематическое сравнение кристаллического поля  $5f$ - и  $4f$ -элементов.

Анализ этой информации позволяет заключить, что энергетические масштабы расщепления основного  $f$ -мультиплета плутония и его редкоземельных гомологов Ce и Sm в металлических матрицах, скорее всего, одного порядка. Другими словами, нет никаких оснований ожидать, что расщепление уровней кристаллического поля в плутонии будет менее 1 мэВ или более 100 мэВ. Если это действительно так и если энергия Кондо в плутонии также измеряется величиной в несколько десятков мэВ, то тогда оказывается, что в плутонии  $E_0 \sim \langle \Delta_{CF} \rangle$ . Это означает, что эффективная кратность вырождения  $N$  может принимать в нем любое промежуточное значение меньше 6. Поскольку мы считаем, что средний масштаб расщепления вряд ли превышает  $E_0$ , скорее всего,  $N$  в плутонии ненамного меньше 6.

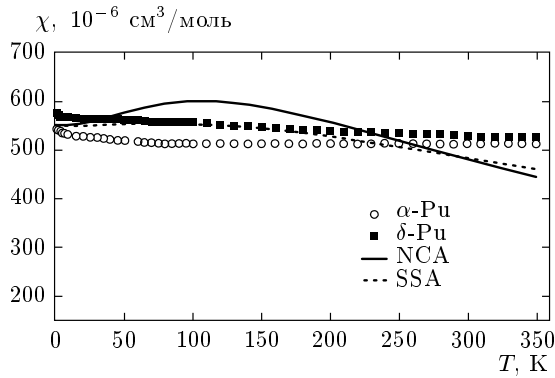
Оценить эффективную кратность вырождения можно было бы из соотношения (2), если бы удалось связать между собой два из трех входящих в него параметров  $E_0$ ,  $\langle n_f \rangle$  и  $N$ . В самом деле, энергия Кондо и эффективная заселенность базовой  $f$ -конфигурации  $\langle n_f \rangle$  не являются независимыми. При почти целочисленной валентности  $f$ -иона, близкой к  $3+$ , в системе реализуется режим тяжелых фермионов с малыми энергиями Кондо. В ПВ-режиме валентность отличается от целочисленной, что соответствует увеличению параметра  $|\varepsilon_f|$  и уменьшению  $\langle n_f \rangle$ . Проведя анализ большого массива экспериментальных данных по неупругому рассеянию нейтронов и рентгеновской спектроскопии для кондо-систем на основе Ce и Yb [41], мы нашли простое эмпирическое соотношение, с разумной точностью связывающее  $\langle n_f \rangle$  и  $E_0$  в этих системах при  $0.7 < \langle n_f \rangle < 0.95$ :

$$\langle n_f \rangle = 1 - 0.00523 (\text{мэВ}^{-1}) E_0. \quad (5)$$

Полагая, что соотношение (5) справедливо для  $\delta$ -Pu, из соотношений (2) для  $E_0 = 25.6$  мэВ получаем  $N \sim 5.4$ . Практически такое же значение кратности вырождения  $N \sim 5.5$  следует из отношения Вильсона для  $\delta$ -Pu  $R = 1.22$  (табл. 2). Эта оценка подтверждает сделанное выше предположение о том, что средняя энергия расщепления  $\langle \Delta_{CF} \rangle$  несколько ниже, чем энергия Кондо, т. е.  $\langle \Delta_{CF} \rangle$  не превышает, скажем, 20 мэВ.

Теперь обратимся к вопросу о температурной зависимости магнитной восприимчивости. На рис. 2 показана кривая  $\chi(T)$  кондо-системы, рассчитанная в приближении непересекающихся диаграмм (non-crossing approximation, NCA [42]) для значений  $E_0 = 25.6$  мэВ,  $\langle n_f \rangle = 0.866$  (заселенность вычислена по соотношению (5) для  $E_0 = 25.6$  мэВ)





**Рис. 2.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\alpha$ - и  $\delta$ -плутония [7, 8]. Линии показывают поведение восприимчивости, рассчитанное в приближении перекрещивающихся диаграмм (NCA) для значений  $T_0 = E_0/k_B = 297$  К,  $\langle n_f \rangle = 0.866$  (сплошная линия) и в рамках одноузельного приближения (SSA) для  $T_0 = E_0/k_B = 297$  К,  $\Gamma/2 = 429$  К (пунктир). Небольшой подъем экспериментальных кривых  $\chi(T)$  при низких температурах обусловлен наличием незначительных (около 200ppm) примесей Fe в  $\alpha$ -Pu и примесью PuGa<sub>x</sub> ( $2 \leq x \leq 3$ ) в  $\delta$ -Pu [8]

и  $J = 5/2$ . Кривая имеет характерный максимум при  $T_{max} \sim 0.35E_0/k_B$ . При  $T < T_{max}$  восприимчивость не зависит от температуры (режим Кондо), а при  $T > T_{max}$  — уменьшается с ростом температуры, что соответствует постепенному переходу к кюри-вейссовскому режиму. Как видно на рис. 2, ни в  $\delta$ -, ни  $\alpha$ -Pu ничего подобного не наблюдается. На рис. 2 также показана температурная зависимость магнитной восприимчивости кондо-системы, рассчитанная в рамках одноузельного подхода, основанного на модели Кокблина–Шриффера [33]. При вычислении предполагалось, что спектр возбуждений системы описывается функцией Лоренца с максимумом при энергии  $E_0 = 25.6$  мэВ ( $T_0 = 297$  К) и полушириной  $\Gamma/2 = 38$  мэВ (429 К). В этом приближении восприимчивость слабо зависит от температуры при  $T < 170$  К и удовлетворительно описывает экспериментальную кривую для  $\delta$ -Pu в этом температурном интервале. Поскольку при более высоких температурах экспериментальную температурную зависимость восприимчивости описать в рамках этих моделей не удастся, встает вопрос о действительной величине энергии Кондо в  $\delta$ -плутонии, если он на самом деле является ПВ-системой. Поэтому, опираясь на экспериментальные данные и пользуясь соотношением (2), попробуем оценить интервал допустимых значений  $E_0$ .

Для того чтобы получить нижний предел для  $E_0$ , надо взять максимальное, известное из эксперимента, значение  $\gamma \sim 65$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) и минимальные из возможных величины кратности вырождения  $N = 2$  и эффективной заселенности  $\langle n_f \rangle$ . Вопрос о том, какая электронная конфигурация реализуется в плутонии, является одним из центральных в проблеме. Различные версии расчетов электронной структуры предсказывают базовые  $f$ -электронные конфигурации с числом локализованных  $f$ -электронов в интервале от 4 (валентность  $\nu = +4$ ) [43] до 6 (немагнитная конфигурация,  $\nu = +2$ ) [25, 44, 45]. Поскольку мы используем сценарий, предполагающий флуктуации между магнитной (один  $f$ -электрон или одна  $f$ -дырка,  $\varepsilon_f = 0$ ) и немагнитной ( $\varepsilon_f = \pm 1$ ) конфигурациями, в этом разделе конфигурация  $5f^4$  не рассматривается. Из экспериментов по спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS) и спектроскопии электронных энергетических потерь (EELS) следует, что конфигурация в плутонии близка к  $5f^5$  [11–13], что прямо противоречит «немагнитной» конфигурации  $5f^6$ , но согласуется с результатами DMFT-расчетов [23, 27]. Согласно работе [27], среднее число  $f$ -электронов в  $\delta$ -Pu  $N_f \sim 5.2$ , т. е. с учетом погрешности можно записать  $N_f = 5.2 \pm 0.2$ . Тогда  $|\varepsilon_f| = 0.2 \pm 0.2$ , а минимальное значение  $\langle n_f \rangle \approx 1 - 0.4 \approx 0.6$  ( $\nu = +2.6$ ). Таким образом, полагая  $\gamma \sim 65$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>),  $N = 2$  и  $\langle n_f \rangle = 0.6$ , получаем из формулы (2) нижний предел  $E_0 \approx 11$  мэВ. При таких значениях параметров восприимчивость должна иметь максимум в интервале 40–50 К, отсутствующий на экспериментальной кривой, и при  $T \rightarrow 0$ , согласно формуле (3), должна стремиться к величине около  $880 \cdot 10^{-6}$  (см<sup>3</sup>/моль), значительно превышающей наблюдаемое значение. Поэтому такое низкое значение энергии Кондо представляется нереалистичным<sup>5)</sup>.

Максимальное значение  $E_0$ , которое можно получить из соотношения (2), должно соответствовать наименьшему экспериментальному значению  $\gamma \sim 42$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>), максимальному  $N = 6$  и  $\langle n_f \rangle = 1$  (базовая конфигурация с пятью  $f$ -электронами). Взяв эти параметры, из формулы (2) получим верхний предел для  $E_0 \approx 46$  мэВ (534 К). Но и в этом случае уменьшение восприимчивости с ростом температуры при  $T \sim T_0/2$ , т. е. ниже 350 К, должно быть заметно на экспериментальной кривой, приве-

<sup>5)</sup> Отмеченные в работе [5] сингулярности кривой электронной теплоемкости  $\delta$ -Pu вряд ли можно связать с кондовским максимумом, поскольку таковые не наблюдаются в магнитной восприимчивости.

денной на рис. 1. Кроме того, чтобы объяснить абсолютную величину восприимчивости, надо предположить наличие дополнительного вклада, сравнимого по величине с кондовским и слабо зависящего от температуры. Если допустить, что температура Кондо еще выше (чтобы обеспечить практически неизменную величину восприимчивости до  $T > 400$  К [6],  $T_0$  должна быть даже выше полученной в работе [27] оценки температуры Кондо порядка 800 К), то придется искать компенсирующие вклады не только для восприимчивости  $\chi(0)$ , но и для коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma$  (при  $T_0 = 800$  К и  $\langle n_f \rangle = 1$  соотношения (2) и (3) дают  $\gamma \approx 28$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) и  $\chi(0) \approx 230 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль, что как минимум вдвое меньше экспериментальных значений). И если компенсировать величину восприимчивости, в принципе, возможно, предположив, например, существование вклада типа ван-Флекковского [28], обусловленного сложной структурой  $f$ -мультиплета в  $\delta$ -Pu, то «увеличить» вдвое электронную теплоемкость не так-то просто. Во всяком случае, в рамках одноузельных представлений оценка верхнего предела энергии Кондо противоречит наблюдаемой температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\delta$ -плутония. Для разрешения этого противоречия надо либо выйти за пределы одноузельных представлений, либо рассматривать более сложные модели этого материала.

### 2.3. Промежуточная валентность с несколькими конкурирующими конфигурациями

Специфический характер  $5f$ -электронов плутония, балансирующих на грани между коллективизированным и локализованным поведением, наглядно иллюстрируется графиком зависимости атомного объема  $5f$ -элементов в металлическом состоянии от числа  $f$ -электронов (рис. 3). Особенно выразительным этот график становится, если на нем для сравнения отложить атомные объемы для  $3d$ -переходных и  $4f$ -редкоземельных металлов. Атомные объемы элементов от тория до нептуния в зависимости от числа электронов изменяются так же, как атомные объемы  $3d$ -металлов. Принято считать, что  $f$ -электроны здесь ведут себя как коллективизированные (*itinerant*). Уменьшение объема при добавлении электрона связано с увеличением энергии межатомной связи. Затем следует резкий скачок атомного объема, причем разница объемов между  $\alpha$ -Pu и америцием достигает почти 50% (с  $\delta$ -Pu как раз посередине). Атомные объемы более

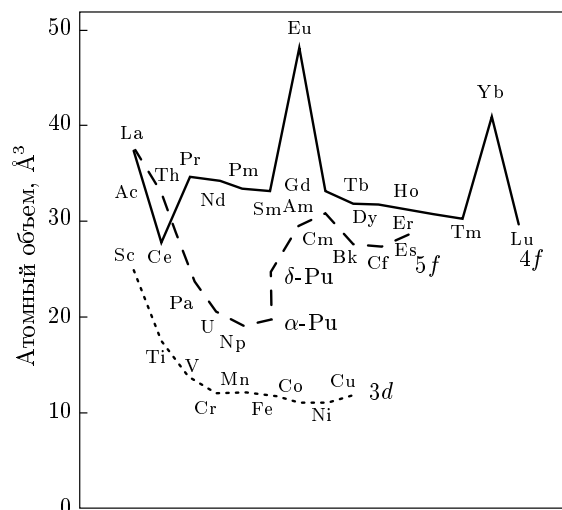


Рис. 3. Атомный объем как функция числа электронов, увеличивающегося слева направо, для  $4f$ -,  $5f$ -,  $3d$ -элементов в металлическом состоянии. График воспроизведен из работы [15]

тяжелых актинидов лишь слегка изменяются с числом электронов, примерно как в редкоземельной серии. Учитывая, что кюрий несет магнитный момент порядка  $8\mu_B$  и антиферромагнитно упорядочивается [28, 29] (как и следующие за ним те  $5f$ -металлы, которые были исследованы), можно считать, что в тяжелых актинидах  $f$ -электроны локализованы, подобно  $4f$ -электронам в лантанидах, а валентность этих металлов целочисленна и равна  $3+$ .

Теоретические модели, претендующие на объяснение магнитных свойств плутония, должны одновременно описывать и резкое изменение атомного объема актинидов при числе  $f$ -электронов, близком к 5. Элегантные спектроскопические эксперименты показывают, что при увеличении числа  $5f$ -электронов спин-орбитальное взаимодействие усиливается, приближаясь к сильной  $j-j$ -связи в плутонии, а затем ослабляется, трансформируясь в  $LS$ -связь в кюрии [13]. Согласно этим результатам параметром, контролирующим степень локализации  $5f$ -электронов в актинидах (и, следовательно, атомный объем), является величина спин-орбитального взаимодействия. Однако, тут надо учесть два обстоятельства. Во-первых, рентгеновские и электронные спектроскопические эксперименты не чувствительны к низкочастотным (низкотемпературным) областям спектра возбуждений, поэтому неудивительно, что из них следует почти локализованная  $5f$ -конфигурация в плутонии, соответствующая

высокотемпературному режиму кондо-системы. По этой же причине, вероятно, спектры электронных энергетических потерь одинаковы для  $\alpha$ - и  $\delta$ -Pu [13]. С другой стороны, локализованная конфигурация с пятью  $5f$ -электронами сама по себе не может объяснить наблюдаемые магнитные свойства плутония. Для снятия этого противоречия необходимо учитывать эффекты кондовского взаимодействия, которые не в меньшей степени, чем интенсивность спин-орбитального взаимодействия, влияют на эффективный размер иона. Точно такая же «неизбежность» кондовского сценария для плутония возникает, если изменения фазового объема плутония связываются с появлением магнитных моментов, как это происходит в различных версиях расчетов электронной структуры в рамках теории функционала плотности. Если последовательным образом учесть все ключевые взаимодействия (энергию Хаббарда, магнетизм, кондовское и спин-орбитальное взаимодействия и расщепление кристаллическим полем) с помощью динамической теории среднего поля, то оказывается, что электронным механизмом, разрешающим конфликт между тенденциями к локализации и делокализации  $5f$ -электронов в  $\delta$ -плутонии, является образование кондовского основного состояния со смешанной (промежуточной) валентностью, флуктуирующей между конфигурациями с  $N_f = 5$  и  $N_f = 6$  (так что среднее число  $f$ -электронов  $N_f \sim 5.2$ ) [27]. Отметим, что в предыдущем разделе, анализируя свойства плутония с точки зрения общих закономерностей, присущих ПВ-системам, а также в нашей более ранней работе [21], опираясь на аналогию с CeNi и интуитивные соображения, мы использовали практически такое же значение  $N_f$  (5.15 в настоящей работе и 5.17 в работе [21]). Однако, как нам кажется, почти общепринятое в настоящее время мнение о том, что плутоний флуктуирует между конфигурацией с валентностью  $3+$  и энергетически выгодной наполовину заполненной конфигурацией  $2+$  (в этом случае плутоний рассматривается как гомолог самария), приводит к определенным противоречиям.

В самом деле, посмотрим еще раз на рис. 3 с точки зрения валентности плутония. Если двигаться по  $5f$ -кривой на рис. 3 справа налево, то становится очевидным, что атомный объем плутония с примесью валентности  $2+$  должен быть гораздо больше объема и америция, и устойчиво трехвалентного кюрия (подобно тому, как объемы двухвалентных металлических Eu и Yb значительно больше размеров трехвалентных лантанидов). В действительности же размеры  $\delta$ -Pu и  $\alpha$ -Pu значительно меньше,

чем америция и кюрия (подобно тому, как размер металлического церия, валентность которого сдвинута в сторону  $4+$ , меньше размера  $4f$ -металлов со стабильной валентностью  $3+$ ). Отсюда напрашивается естественное предположение о том, что уменьшение объема плутония по сравнению с кюрием и америцием связано с флуктуациями в состоянии не только с низшей, но и с высшей валентностью, обладающие меньшим размером.

Если это предположение справедливо, то волновая функция  $5f$ -электронов плутония не может быть представлена соотношением типа (1a) или (1б), справедливым для суперпозиции двух валентных конфигураций. Можно лишь предположить, что преобладающей (базисной) является конфигурация  $|3+\rangle$  (поскольку именно она проявляется в высокочастотных спектроскопических экспериментах), а флуктуации происходят между состояниями  $|3+\rangle$ ,  $|4+\rangle$  и  $|2+\rangle$ , причем примесь состояния  $|4+\rangle$  должна быть существенной, чтобы эффективно влиять на размер иона в сторону его уменьшения. Вероятно, относительный вклад конфигураций зависит от температуры, изменяется при фазовых превращениях, легировании и образовании интерметаллических соединений. Различие между  $\delta$ - и  $\alpha$ -Pu может быть связано с тем, что в последнем примесь состояния  $|4+\rangle$  больше. Поскольку и в  $\delta$ - и в  $\alpha$ -фазе ионы плутония находятся в разном локальном окружении (см. выше), баланс конфигураций может быть неоднородным по образцу, изменяясь от иона к иону, и изменяться со временем вследствие радиационных дефектов, индуцированных самооблучением.

Обычное ПВ-состояние с двумя конфигурациями  $|3+\rangle \leftrightarrow |2+\rangle$  реализуется, например, в халькогениде PuTe, родственном ПВ-системе SmTe [46]. В этом случае плутоний и самарий могут рассматриваться как прямые гомологи. Если же в системе реализуется ПВ-состояние с несколькими валентными конфигурациями (как минимум, с тремя), то понятие гомологии с  $4f$ -элементами утрачивает смысл. Для таких состояний, которые для удобства назовем состояниями с множественной промежуточной валентностью (МПВ), неприменимы выражения (2) и (3)<sup>6)</sup>, поскольку обе конфигурации  $|3+\rangle$  и  $|4+\rangle$  являются магнитными. Кроме того, к МПВ-системам неприменима и схема описания ПВ-конфигураций, показанная в табл. 1, поскольку в этом случае конфигурации невозможно описать единственным параметром  $\epsilon_f$  (или  $\langle n_f \rangle$ ).

<sup>6)</sup> Хотя универсальные соотношения Вильсона и Кадоваки – Вудса, возможно, справедливы.

Формально для МПВ-состояния с тремя конфигурациями, по аналогии с параметром  $\varepsilon_f$ , можно ввести два параметра  $\varepsilon_{2+}$  и  $\varepsilon_{4+}$ , описывающие доли электронов, перешедших соответственно в состояния  $|2+\rangle$  и  $|4+\rangle$ . Тогда эффективная заселенность  $\langle n_f \rangle$  базовой конфигурации  $|3+\rangle$  будет определяться как  $\langle n_f \rangle = 1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+}$ , а валентность иона — как  $\nu = 2\varepsilon_{2+} + 3(1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+}) + 4\varepsilon_{4+}$ , или просто  $\nu = 3 - \varepsilon_{2+} + \varepsilon_{4+}$ . Если  $\varepsilon_{2+} = \varepsilon_{4+}$ , то валентность формально будет равна  $3+$ , а среднее число  $5f$ -электронов в плутонии  $N_f = 5$ . Однако поскольку валентные флуктуации имеют динамический характер, целочисленная валентность в рамках концепции МПВ совсем не означает, что ион находится в стабильном валентном состоянии  $3+$  с локализованным магнитным моментом. Следовательно, в МПВ-состоянии понятие валентности, взятое само по себе, без указания способа, которым оно достигается, теряет смысл, поскольку одно и то же ее значение может быть реализовано различными способами. Разумеется, вопрос о свойствах МПВ-состояния и способы его описания требуют дальнейшего изучения.

Концепция МПВ, выдвинутая для объяснения резкого изменения размера иона актинидов при  $N_f \sim 5$  (рис. 3), может значительно облегчить задачу непротиворечивого описания величины и не зависящего от температуры поведения магнитной восприимчивости плутония. В самом деле, поскольку конфигурация  $|4+\rangle$  обладает большим магнитным моментом ( $J = 4$  в случае  $LS$ -связи), примесь этой конфигурации дает большую свободу выбора (в сторону увеличения) масштаба энергии Кондо. Заметим, что предлагаемый нами подход, основанный на представлении о множественной промежуточной валентности, не противоречит результатам расчета электронного спектра  $\delta$ -Pu методом DMFT [27]. Отличие состоит лишь в том, что мы предполагаем, что заселенность  $|4+\rangle$  больше, чем  $|2+\rangle$ , а не наоборот. Заметим также, что по данным спектроскопии электронных энергетических потерь заселенность базового уровня  $5f_{5/2}$  в плутонии меньше 5 [3].

В чем же причина столь фундаментальных отличий плутония (и, возможно, его ближайших соседей по ряду актинидов) от редкоземельных металлов, традиционно рассматриваемых в качестве гомологов, но не замеченных в том, чтобы проявлять склонность к валентным флуктуациям одновременно как в сторону повышения, так и в сторону понижения валентности? Для ответа на этот вопрос обратимся к химии и посмотрим, какие валентные состояния проявляют лантаниды и актиниды в хи-

мических соединениях. Данные табл. 3 показывают, что направления валентных флуктуаций в лантанидах точно коррелируют с валентностями, реализующимися в химических соединениях. Церий в окислах может быть как трех- ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), так и четырехвалентным ( $\text{CeO}_2$ ). Напротив, Sm, Eu и Yb, флуктуирующие между  $|3+\rangle$  и  $|2+\rangle$ , образуют окислы  $\text{R}_2\text{O}_3$  и RO. В актинидах спектр возможных валентностей шире, однако, двухвалентный плутоний до сих пор не обнаружен ни в одном, даже короткоживущем метастабильном соединении. Напротив, оксид четырехвалентного плутония  $\text{PuO}_2$  хорошо известен. В водных растворах плутоний может существовать в валентных состояниях  $3+$ ,  $4+$ ,  $5+$  и  $6+$  одновременно, причем доля каждой валентности может быть значительной [47]. Таким образом, валентное состояние  $|4+\rangle$  не только не является неестественным для плутония, напротив, это наиболее устойчивая его валентная конфигурация (табл. 3).

Вообще говоря, к вопросу об электронных конфигурациях тяжелых элементов нужно подходить с осторожностью. Для элементов с большими атомными номерами Периодическая система становится все менее и менее полезной как источник информации о возможных валентных состояниях и химических свойствах элементов и соединений. В экстремальном пределе, для элементов с номерами выше 160 традиционная классификация одноэлектронных состояний ( $s-p-d-f-g-\dots$ ) теряет смысл. Также не имеет смысла добавлять новые ряды к Периодической системе. В суперактинидах (так называют еще не синтезированные элементы с номерами 122 и выше) будут смешиваться конкурирующие  $7d$ -,  $6f$ -,  $5g$ - и  $8p$ -состояния, поэтому классификация электронных состояний и анализ свойств таких материалов будут предельно сложными. Эта тенденция к конкуренции различных состояний начинает проявляться уже в легких актинидах. В самом деле, торий, первый член ряда актинидов, не имеет  $f$ -электронов ни в качестве свободного атома, ни в качестве иона в металлах (в которых он обладает валентностью  $4+$ ). Естественно, ни о какой гомологии тория с церием говорить не приходится. Понятие гомологии с лантанидами становится эффективным для тех актинидов (или их соединений), в которых  $f$ -оболочка локализована (или почти локализована). Видимо, далеко не случайно изначально актиниды были отнесены к  $d$ -элементам, и лишь затем стало понятно, что в них заполняется  $f$ -оболочка. Однако по своим химическим свойствам и высшим валентностям легкие актиниды больше напоминают  $d$ -элементы.

В заключение этого раздела будет интересно от-

**Таблица 3.** Валентные состояния, демонстрируемые лантанидами и актинидами. Штриховка — валентности, встречающиеся в стабильных и метастабильных химических соединениях. Двойная штриховка — наиболее устойчивые валентности. Черные ячейки — трехвалентные конфигурации с пустой, полностью и наполовину заполненной *f*-электронной оболочкой. Стрелки указывают на ожидаемые направления валентных флуктуаций

Валентность	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4+		▨	▨						▨	▨					
3+	■	↑	↑	▨	▨	▨	▨	■	↑	↑	▨	▨	▨	▨	▨
2+						▨	▨						▨	▨	

Валентность	As	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
7+					▨	▨									
6+				▨	▨	▨									
5+			▨	▨	▨	▨									
4+		▨	▨	▨	▨	▨	▨	▨	▨	▨					
3+	■		↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	▨	▨	▨	▨	▨
2+												▨	▨	▨	

метить, что еще более 25 лет назад, анализируя концентрационные зависимости параметра решетки плутония, разбавленного трех- и четырехвалентными ионами, Фиск с соавт. заключили, что валентность плутония чуть выше 3+ [48]. Мы думаем, что валентность  $\delta$ -Pu близка к величине 3.2+. Что касается  $\alpha$ -Pu, если его в принципе можно рассматривать как МПВ-систему, то его валентность еще больше сдвинута в сторону 4+.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя известные экспериментальные данные о макроскопических свойствах (теплоемкость, магнитная восприимчивость, электросопротивление) плутония, мы показали, что если рассматривать эти свойства только при низких температурах ( $T < 10$  К), то поскольку они удовлетворяют универсальным соотношениям Вильсона и Кадоваки–Вудса,  $\delta$ -фазу плутония можно классифицировать как кондо-систему с промежуточной валентностью. Сделаны количественные оценки характерной температуры Кондо, фракционной заселенности *f*-электронной оболочки и энергетического масштаба расщепления кристаллического

электрического поля. Согласно этим оценкам энергетические масштабы этого поля и взаимодействия Кондо в  $\delta$ -Pu, по-видимому, близки.

Обычная двухконфигурационная модель ПВ-состояния позволяет рассчитать величину коэффициента Зоммерфельда  $\gamma$  и статической магнитной восприимчивости  $\chi(0)$   $\delta$ -Pu, а также описать температурную зависимость восприимчивости, но только при температурах ниже примерно 170 К.

Для  $\alpha$ -Pu универсальные соотношения Вильсона и Кадоваки–Вудса не выполняются, так что вопрос об основном состоянии и адекватной физической модели этой фазы плутония остается открытым.

Предложена концепция множественной промежуточной валентности, предполагающая флуктуации между несколькими (тремя и более) валентными конфигурациями. Согласно этой концепции, в плутонии происходят флуктуации не только в энергетически выгодное двухвалентное состояние с инертной в магнитном отношении конфигурацией, но и в состояние с валентностью 4+, которое является наиболее устойчивым с химической точки зрения валентным состоянием плутония. Вероятно, склонность к разнонаправленным валентным флуктуациям в плутонии отражает противоречивую

природу электронного строения легких актинидов, в химическом отношении родственных переходным *d*-металлам. Мы предполагаем, что подход, основанный на представлении об МПВ, позволит объяснить не только резкое изменение атомного объема плутония по сравнению с его соседями по ряду актинидов, но и его термодинамические и магнитные свойства.

В заключение отметим, что если в плутонии действительно реализуется состояние с множественной промежуточной валентностью, то его динамический спектральный отклик будет совсем не таким, каким его можно было бы ожидать, исходя из аналогии с ПВ-системами на основе *4f*-элементов [21]. В этой связи, не преуменьшая роли других экспериментов, в том числе тех, в которых изучается электронный спектр, необходимо подчеркнуть, что ключевую роль для понимания свойств  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз плутония могут и должны сыграть исследования динамики магнитных возбуждений методами неупругого рассеяния нейтронов. Несмотря на все очевидные сложности, такие эксперименты вполне осуществимы на времяпролетных нейтронных спектрометрах, установленных на импульсных источниках нейтронов с достаточно жестким нейтронным спектром [21].

Работа выполнена при поддержке Госкорпорации «РОСАТОМ» (госконтракт № Н.4д.47.03.08.124) и РФФИ (грант № 05-08-33456-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Boring and J. L. Smith, *Los-Alamos Science* **26**, 90 (2000).
2. J. Wong, M. Krisch, D. L. Farber et al., *Science* **301**, 1078 (2003).
3. R. J. McQueeney, A. C. Lawson, A. Migliori et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 146401 (2004).
4. J. E. Gordon, R. O. A. Hall, J. A. Lee, and M. J. Mortimer, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **351**, 179 (1976).
5. J. C. Lashley, J. Singleton, A. Migliori et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205901 (2003).
6. S. Méot-Reymond and J. M. Fournier, *J. Alloys Comp.* **232**, 119 (1996).
7. R. H. Heffner, K. Ohishi, M. J. Fluss et al., *J. Nucl. Mat.* **444–445**, 80 (2007).
8. S. K. McCall, M. J. Fluss, B. W. Chung et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **46**, 17179 (2006).
9. M. B. Brodsky, *Phys. Rev.* **163**, 484 (1967).
10. A. J. Arko, M. B. Brodsky, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. B* **5**, 4564 (1972).
11. G. van der Laan, R. T. Moore, J. G. Tobin et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097401 (2004).
12. J. G. Tobin, K. T. Moore, B. W. Chung et al., *Phys. Rev. B* **72**, 085109 (2005).
13. K. T. Moore, G. van der Laan, M. A. Wall et al., *Phys. Rev. B* **76**, 073105 (2008).
14. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad.* **76**, 55 (1948).
15. J. C. Lashley, A. Lawson, R. J. McQueeney, and G. H. Lander, *Phys. Rev. B* **72**, 05416 (2005).
16. A. L. Kutepov and S. G. Kutepova, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2607 (2003).
17. P. Söderlind and Babak Sadigh, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185702 (2004).
18. D. Gignoux, F. Givord, and R. Lemaire, *J. Less. Common Met.* **94**, 165 (1983).
19. E. Clementyev, J.-M. Mignot, P. A. Alekseev et al., *Phys. Rev. B* **61**, 6189 (2000).
20. D. Gignoux and J. Voiron, *Phys. Rev. B* **32**, 4822 (1985).
21. E. Clementyev, A. Mirmelstein, and P. Böni, *J. Alloys and Comp.* **444–445**, 292 (2007).
22. S. Y. Savrasov and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3670 (2000).
23. S. Y. Savrasov, G. Kotliar, and E. Abrahams, *Nature* **410**, 793 (2001).
24. R. Lallemand, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 1617 (1963).
25. L. V. Pourovskii, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein et al., *Europhys. Lett.* **74**, 479 (2006).
26. L. V. Pourovskii, G. Kotliar, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **75**, 235107 (2007).
27. J. H. Shim, K. Haule, and G. Kotliar, *Nature* **446**, 513 (2007).
28. B. Kanellakoulou, A. Blaise, J. M. Fournier, and W. Müller, *Sol. St. Comm.* **17**, 713 (1975).
29. P. G. Huray, S. E. Nave, J. R. Peterson, and R. G. Haire, *Physica B* **102**, 217 (1980).
30. G. Chapline, M. Fluss, and S. McCall, *J. Alloys Comp.* **444–445**, 142 (2007).

31. B. Johanssen and A. Rosengren, *Phys. Rev. B* **11**, 2836 (1975).
32. B. R. Cooper, P. Thayamballi, J. C. Spirlet et al., *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2418 (1983).
33. V. T. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 308 (1983).
34. M. Loewenhaupt and K. H. Fischer, in *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, Elsevier Science Publishing B. V., Ch. 6 (1993), p. 503.
35. C.-K. Loong, B. H. Grier, S. M. Shapiro et al., *Phys. Rev. B* **35**, 3092 (1987).
36. V. N. Lazukov, E. V. Nefedova, V. V. Sikolenko et al., *Appl. Phys. A* **74** Suppl., S559 (2002).
37. N. Tsujii, H. Kontani, and K. Yoshimi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057201 (2005).
38. В. Е. Архипов, А. В. Королев, частное сообщение.
39. K. Gofryk, D. Kaczorowski, J.-C. Griveau et al., *Phys. Rev. B* **77**, 014431 (2008).
40. W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.* **96**, 8713 (1992).
41. L. Moreschini, C. Dallera, J. J. Joyce et al., *Phys. Rev. B* **75**, 035113 (2007).
42. N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
43. O. Eriksson, J. D. Becker, A. V. Balatsky, and J. M. Wills, *J. Alloys Comp.* **287**, 40 (1999).
44. A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **72**, 024458 (2005).
45. A. B. Shik, V. Drhal, and L. Havela, *Europhys. Lett.* **69**, 588 (2005).
46. P. Wachter, F. Marabelli, and B. Bucher, *Phys. Rev. B* **43**, 11136 (1991).
47. *Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, ed. by L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, and J. J. Katz, Ch. 15, Springer (2006), p. 1778.
48. Z. Fisk, R. O. Elliot, R. E. Tate, and R. B. Roof, LANL Preprint LA-UR 81-2667 (1981), p. 1.