

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACS numbers: 61.50.Ks, 71.10.-w, 71.20.Gj, 71.30.+h, 75.10.Dg, 75.30.Et, 75.30.Mb

Фазовые диаграммы урана и его соединений.

I. Дестабилизация оболочек иона в металле. Квантовая теория

А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь

*Институт металлофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Методом многоэлектронных операторных спиноров рассчитывается металлический U. Атомная фазовая диаграмма сопровождается разделением $5f$ -оболочки на e_g ($5f^1$) и t_{2g} ($5f^2$) подоболочки. Гибридизация $5f$ – $6d$ и $5f$ – $7s$ оболочек обнуляет спиновый момент ($S_r = 0$). Дестабилизация электронной структуры иона U связывается с гибридизацией $5f$ – $6d$. Перескоки «внешних» $5f^1$ -электронов на $6d$ -уровень за счёт возбуждений флуктуаций химических (ковалентных) связей (ФХС) с ростом температуры T приводят к α – β -переходу ($T \rightarrow T_{k1}$). Далее рост плотности ФХС возбуждает $5f^2$ – $6d$ -гибридизацию и β – γ -переход при $T \rightarrow T_{k2} > T_{k1}$. Гистерезис каждого перехода обусловлен ковалентно-зонными связями. Переходные скачки объёма $\Delta V_{1,2}$ определяются неоднородностью $\Gamma_{dd}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ ковалентных связей ионов урана в узлах \mathbf{r} и \mathbf{R} . Локальность углового момента L_r не позволяет проявляться магнетизму металлического урана. Но включение спин-орбитальных связей ионов урана с $3d$ -ионами влияет на магнитную жёсткость сплавов типа U–Co, что и наблюдается экспериментально.

Ключевые слова: флуктуации химических связей (ФХС), дестабилизация $5f$ -оболочки и фазовые переходы, группы Галуа.

Методом багатоелектронних операторних спинорів розраховується металічний U. Атомна фазова діаграма супроводжується розділенням $5f$ -

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek
E-mail: amitsek@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, Phase Diagrams of Uranium and Its Compounds. I. Destabilization of Ion Shells in Metal. The Quantum Theory, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 279–288 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.03.0279](https://doi.org/10.15407/mfint.41.03.0279).

оболонки на e_g ($5f^1$) і t_{2g} ($5f^2$) підоболонки. Гібридизація $5f-6d$ і $5f-7s$ оболонок знуляє спіновий момент ($S_r = 0$). Дестабілізація електронної структури іона U пов'язується з гібридизацією $5f-6d$. Перескоки «зовнішніх» $5f^1$ -електронів на $6d$ -рівень за рахунок збудження флуктуацій хімічних (ковалентних) зв'язків (ФХЗ) з ростом температури T приводять до α - β -переходу ($T \rightarrow T_{k1}$). Далі ріст густини ФХЗ збуджує $5f^2-6d$ -гібридизацію і β - γ -перехід при $T \rightarrow T_{k2} > T_{k1}$. Гістерезис кожного переходу зумовлено ковалентно-зонними зв'язками. Перехідні стрибки об'єму $\Delta V_{1,2}$ визначаються неоднорідністю $\Gamma_{dd}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ ковалентних зв'язків іонів урану у вузлах \mathbf{r} і \mathbf{R} . Локальність кутового моменту L_r не дозволяє проявлятися магнетизму металічного урану. Але включення спин-орбітальних зв'язків іонів урану з $3d$ -іонами впливає на магнітну жорсткість сплавів типу U-Co, що і спостерігається експериментально.

Ключові слова: флуктуації хімічних зв'язків (ФХЗ), дестабілізація $5f$ -оболонки та фазові переходи, групи Галуа.

Metallic U is calculated by means of the method of many-electron operator spinors. Atomic phase diagram is accompanied by dividing of $5f$ -shell on e_g ($5f^1$) and t_{2g} ($5f^2$) subshells. Destabilization of U ion electronic structure is connected with $5f-6d$ hybridization. Jumping of 'outer' $5f^1$ electrons on $6d$ level owing to excitation of chemical (covalent) bond fluctuations (CBF) with temperature T growth leads to α - β transition ($T \rightarrow T_{k1}$). Then growth of CBF density excites $5f^2-6d$ hybridization and β - γ transition at $T \rightarrow T_{k2} > T_{k1}$. Hysteresis of each transition is conditioned by covalent-band bonds. Transitional volume jumps $\Delta V_{1,2}$ are determined by inhomogeneity $\Gamma_{dd}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ of U ion covalent bonds in sites \mathbf{r} and \mathbf{R} . Angular moment L_r locality prevents from display magnetism of metallic U. But inclusion of U ion spin-orbital bonds with $3d$ ions influences on magnetic hardness of alloys of U-Co type, which is observed experimentally.

Key words: chemical bond fluctuations (CBF), destabilization of the $5f$ shell and phase transitions, Galois groups.

(Получено 6 августа 2018 г.)

1. КВАНТОВАЯ МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ СТАТИСТИКА АКТИНИДОВ

Группа актинидов — $5f$ (Pa^{91} – No^{102}), аналогично лантанидам — $4f$, имеет $5f$ -оболочку ионов. Эти переходные металлы следуют за $5d$ -группой (Hf^{72} – Hg^{80}) и также не магнитные. Хорошие $5d$ -металлы даже проявляют сверхпроводимость (Hg, который имеет парадоксально низкую температуру плавления $T_L \approx 230$ К).

Ионы актинидов, в частности U, проявляют металлический полиморфизм [1]. Можно принять, что $5f$ -оболочки, в частности U, достаточно ($4f$) локальны. Тогда их участие в атомных связях должно осуществляться через зонные фермионы $7s$.

Актуальность остановки гонки вооружений и перехода к «мир-

ному атому» активизировали поиски новых применений U^{238} . Аналогии 4*f*- и 5*f*-групп побудили магнитологов США, СССР и др. исследовать магнетизм U и его соединений с группой 3*d* (железа). Однако спиновый магнетизм актинидов оказался довольно слабым. Зато энергия магнитной анизотропии (ФМА) и коэрцитивная сила H_c соединений достаточно высока [2]. Ниже анализ проблемы проводим по аналогии с «парадоксом Се» [3], на основе многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) и флуктуаций химических связей (ФХС). Вводим волновую функцию иона U в представлении МЭОС [4] для $(5f^3 6d^1 7s^2)$:

$$\psi_r^+ = \sum_n \xi_n F_r^n + \xi_d D_r + \sum_{\sigma} \xi_{f\sigma} f_{r\sigma}^+, \quad (1.1)$$

как линейную комбинацию МЭОС оболочек (F_r^n для 5*f*, D_r для 6*d*) и валентных (далее зонных) 7*s*-электронов.

Теперь гамильтониан ковалентных связей иона U содержит комбинированные члены:

$$\begin{aligned} H_r = & - \sum_n \xi_n^2 E_{nF} F_r^n \bar{F}_r^n - \xi_d^2 E_D D_r \bar{D}_r + (v_{FD} \xi_1 \xi_d F_r^1 \bar{D}_r^1 + \text{H.c.}) - \\ & - \gamma_{Ff} \sum_{n\sigma} F_r^n f_{r\sigma}^+ f_{r\sigma} \bar{F}_r^n + U_D (D_r \bar{D}_r) / 2. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Внутри иона U имеем зонные фермионы в виде $7s^2$ -электронов с суммарным спином $s_f = 1$. По аналогии с подоболочками 3*d*-Fe (t_{2g} и e_g) вводим подоболочки иона U в форме F_r^2 (аналог t_{2g}) и F_r^1 (аналог e_g). Теперь можно конкретизировать гибридизации $F_r^1 - D_r^1$ и $F_r^2 - f_{r\sigma}^+ f_{r\sigma}$ с параметрами гибридизации v_{DF} и v_{Ff} . Также при $v_{DF} < 0$ имеем:

$$S_{F1} = +1 / 2, S_{D1} = -1 / 2, \quad (1.3)$$

т.е. компенсацию спинов локальных подоболочек ионов U. При $v_{Ff} < 0$ компенсируется 7*s*-электронами спин t_{2g} -подоболочки (по аналогии с Се). В итоге получаем немагнитные ионы U, что и наблюдается экспериментально [2].

Изоморфизм металлического урана, аналогично таковому для Се [3], имеет 3 фазы: α -U ($0 < T < T_{\alpha\beta} \sim 10^3$ К), β -U ($T_{\alpha\beta} < T < T_{\beta\gamma}$) и γ -U ($T_{\beta\gamma} < T < T_L$). Температуры переходов [1] чистого металлического урана выше, чем в Се, но скачки объема $\Delta\omega \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ существенно меньше. Как и в других переходных металлах (сплавах) детали атомных фазовых диаграмм (АФД) должны быть связаны со спектрами ФХС, см. [3].

Исходим из предположения, что иницирующую роль играют ФХС гибридизированных оболочек. Используем для них параметры $n_d = 2$ (бозоны) и связи $\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ узлов \mathbf{r} и \mathbf{R} в форме экранированного Кулона. Орбитальные моменты оболочек полагаем $L = 1$ (для F^2

и F^1), для $7s$ -электронов (зонных фермионов) имеем $L = 0$.

2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ U^{238} , ВОЗБУЖДЕНИЕ ФХС

Ионы U в химических соединениях (оксидах и т.д.) могут сохранять свою чистоту (стабильность $5f$ -оболочки), хоть и не всегда [4]. Но в металлах возникают $6d$ - $6d$ -связи (ковалентные) соседних ионов U . Они нарушают $5f$ - $6d$ -баланс отдельного иона U . Возникают ФХС. Вклад ФХС в термодинамический потенциал (ТДП) увеличивает плотность $6d$ -электронов за счет дестабилизации $5f$ -оболочки, поэтому важно явно рассчитать спектр ФХС.

Исходим из ковалентной $6d$ -части гамильтониана:

$$H^{\text{cov}} = -\sum_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} \Gamma(\rho) D_{\mathbf{r}} \bar{D}_{\mathbf{R}} = -\xi_D^2 [\Gamma(0) D_0 \bar{D}_0 + \sum_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k}) D_{\mathbf{k}} \bar{D}_{\mathbf{k}}], \quad \rho = \mathbf{r} - \mathbf{R}, \quad (2.1)$$

где аналогично (1.2) учитываем ионы U в узлах \mathbf{r} и \mathbf{R} . Экранированный Кулон

$$\Gamma(\rho) = \Gamma \exp(-\kappa \rho) / \rho, \quad \Gamma(\mathbf{k}) = \sum_{\rho} \Gamma(\rho) \exp(i\mathbf{k}\rho). \quad (2.2)$$

При этом энергии ФХС отсчитываются от $6d$ -уровня иона U (E_D).

Обозначаем для бозонов ($n_d = 2$) плотности состояний ФХС:

$$\rho_D^2 = \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle = 1 - \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}}, \quad n_B(E_{\mathbf{k}}) = [\exp(\beta E_{\mathbf{k}}) - 1]^{-1} = N_{\mathbf{k}}, \quad \beta = 1/(k_B T) \quad (2.3)$$

при температуре T . Расчет энергий ФХС на основе (2.2) дает:

$$E_{\mathbf{k}} = \Gamma(0) - \Gamma(\mathbf{k}) \cong \Gamma k^2 \text{ при } k \ll 1. \quad (2.4)$$

Ниже оставляем амплитуды ξ_d только для добавочных (до суммы $n_d = 2$) $6d$ -электронов, т.е. $n_d = 1 + \xi_d^2$. Поскольку $6d$ -электроны подчиняются энергиям отталкивания Хаббарда [3], получаем вклад в ТДП в форме:

$$H_H^D = U(\xi_d^2 D_{\mathbf{r}} \bar{D}_{\mathbf{r}})^2 / 2, \quad \Phi_H = U \xi_d^4 / 2 > 0, \quad n_d = 1 + \xi_d^2 > 2. \quad (2.5)$$

Кроме энергий $5f$ - $6d$ -уровней (E_{5f}, E_{6d}) < 0 :

$$E_{df} = -[E_{5f} - E_{6d} - \Gamma(0)\rho_D^2] \xi_d^2 > 0 \quad (2.6)$$

ищем вклад в ТДП от ФХС. При $T > \Gamma(0)/k_B$ вклад ФХС (бозонов):

$$\Phi^{\text{CBF}} = -\xi_d^2 \sum_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k}) n_B(E_{\mathbf{k}}) \cong -\xi_d^2 \sum_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k}) / (\beta E_{\mathbf{k}}) = T A(\Gamma). \quad (2.7)$$

Вклад ФХС модифицирует член ТДП (2.6). Имеем для него:

$$\Phi_{df} / N = \xi_d^2 [E_{df} - A(\Gamma)T], E_{df} / A(\Gamma) = T_{k1}. \quad (2.8)$$

Варьирование суммы Φ_H и Φ_{df} дает $\xi_d = 0$ при $T < T_{k1}$, но

$$\xi_d^2 = (T - T_{k1})A(\Gamma) / U \text{ при } T > T_{k1}. \quad (2.9)$$

Критическая температура перехода первого рода $T_{k1} = T_{\alpha\beta} \sim \sim 10^3 \text{ К} \sim E_{df}/k_B$. Это согласие с опытом [2] получаем из данных для энергии атомных уровней [1].

Ниже учет зонных фермионов приводит к гистерезису перехода.

3. СПЕКТРЫ ФХС В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ U, РАСЧЕТ

Ковалентная связь U–U для $5f$ -оболочек является косвенной, через $7s$ -электроны (аналогично лантанидам [3]). Но наличие $6d$ -оболочки допускает прямые ковалентные $6d$ – $6d$ -связи:

$$H^{\text{cov}} = -\xi_d^2 \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} \Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}) D_{\mathbf{r}} \bar{D}_{\mathbf{R}} = -\Gamma(0) \rho_d^2 - \sum_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k}) D_{\mathbf{k}} \bar{D}_{\mathbf{k}}. \quad (3.1)$$

Условие локальности $D_{\mathbf{r}} \bar{D}_{\mathbf{r}} = 1$ дает:

$$D_0 \bar{D}_0 = \rho_d^2 = 1 - \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}}, D_{\mathbf{k}} \bar{D}_{\mathbf{k}} = N_{\mathbf{k}}. \quad (3.2)$$

Квантование бозонов ФХС через $D_{\mathbf{k}}$ (Фурье-образы $D_{\mathbf{r}}$) дает энергии ФХС:

$$\tilde{E}_{\mathbf{k}} = \Gamma(0) - \Gamma(\mathbf{k}) \quad (3.3)$$

и плотности их бозонных состояний

$$N_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}}) = n_{\mathbf{B}}(E_{\mathbf{k}}) = 1 / [\exp(\beta E_{\mathbf{k}}) - 1], \quad (3.4)$$

что и определяет роль ФХС для состояния металлического урана.

Постоянный член ковалентной связи (3.1) включаем в разность энергий уровней E_{df} . Отсюда следует определение $A(\Gamma)$ и дестабилизация α -фазы за счет ФХС возбуждений.

4. ГИСТЕРЕЗИС ИЗОМОРФНОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

По аналогии с изоморфизмом Се [3], рассматриваем гистерезис α – β -перехода в U как следствие учета зонно-ковалентных связей: $6d$ -оболочки иона урана и зонных фермионов

$$H^{b-\text{cov}} = -\xi_d \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} (\gamma D_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{R}} + \text{H.c.}) - \sum_{\mathbf{k}} \xi_d D_0 f_{\mathbf{k}}^+ \bar{D}_0 \gamma_{fd}, H^b = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^+ f_{\mathbf{k}}. \quad (4.1)$$

Второй (тоже линейный по ξ_d) член (4.1) является более важным. Проверим кроссинг спектров зонных фермионов и ФХС.

Вводим (боголюбовские) функции Грина:

$$G_k^b = \langle \langle f_k | f_k^+ \rangle \rangle, G_k^D = \langle \langle \bar{D}_k | f_k^+ \rangle \rangle, [D_k, \bar{D}_q]_- = \delta_{kq} / (\xi_d^2 N), \quad (4.2)$$

и для них уравнения движения

$$(E - \tilde{\epsilon}_k)G_k^b - \xi_d \gamma G_k^D = 1, \xi_d^{-1} \gamma G_k^b - (E - \Gamma_k)G_k^D = 0. \quad (4.3)$$

Детерминант (4.3)

$$\Delta_2 = (E - \tilde{\epsilon}_k)(E - \Gamma_k) - |\gamma|^2 = 0 \quad (4.4)$$

дает очевидную перенормировку спектров ФХС (исходный спектр Γ_k) и зонного $\tilde{\epsilon}_k$. В другом месте будут проанализированы поправки к этим спектрам при $k \rightarrow 0$ и вблизи поверхности Ферми.

Последний член (4.1) дает вклад в ТДП:

$$\Delta\Phi^{\text{b-cov}} = -\xi_d n_b \rho_D^2(T), n_b = \sum_{\vec{k}} n_k, \rho_D^2 = \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle. \quad (4.5)$$

Учет (4.5) дает раздвоение температуры T_{k1} , т.е. форму гистерезиса α - β -перехода.

Последний член (4.2) дает еще один зонно-ковалентный вклад в ТДП:

$$\Delta\Phi^{\text{bc}} = \xi_d \gamma_{df} n_b \rho_D^2, n_b = \sum_{\vec{k}} n_k^b = \sum_{\vec{k}} f_k^+ f_k, \Phi^{\text{bc}} = \xi_d \tilde{\gamma}_{df}(T), \xi_d = \xi. \quad (4.6)$$

Вариация суммарного ТДП с учетом (4.6):

$$\Phi'(\xi_d^2) = U \xi_d^2 + A(T_{k1} - T) + \tilde{\gamma}_{df} / 2\xi_0 \equiv 0, \xi_0^2 = A(T - T_{k1}) / U, T > T_{k1}. \quad (4.7)$$

Вариация (4.7) имеет 2 решения: 1) $\xi = 0$ при $T < T_{k+}$ и 2)

$$\xi^2 = (A / U)(T - T_{k1}) + \tilde{\gamma}_{df} / (2[(A / U)(T - T_{k1})]^{1/2}) \text{ при } T > T_{k-}, \quad (4.8)$$

где

$$T_{k-} = T_{k1} - \tilde{\gamma}_{df} / [2(A / U)^{3/2}]. \quad (4.9)$$

Изменение объема ω при переходах α - β и др. возникает за счет ФХС. Его вклад в ТДП происходит из зависимости ковалентной $6d(\mathbf{r})$ - $6d(\mathbf{R})$ -связи от ω :

$$\Phi[\Delta\Gamma(\omega)] = \Gamma'_\omega \omega \xi_d^2, \Phi_e = C \omega^2 / 2. \quad (4.10)$$

При варьировании суммы $\Delta\Phi[\Gamma]$ и Φ_e получаем

$$\omega = (\Gamma'_\omega / C)\xi_d^2, \Delta\omega(T_{k1}) = (\Gamma'_\omega / C)\Delta\xi_d^2(T_{k1}) \quad (4.11)$$

выражение скачка объема при изоморфном α – β -переходе $\Delta\omega$ через скачок амплитуды $6d$ -оболочки (4.8). На рисунке 1 скачки $\Delta\omega(T)$ показаны штриховыми линиями.

5. ПЕРЕХОД β – γ

Более сложное (из двух подоболочек: t_{2g}, e_g) состояние $5f^3$ -оболочки иона урана создает перспективу двух изоморфных переходов (в отличие от Ce). Переход α – β был обусловлен гибридизацией $5f^1(e_g)$ – $6d$. Следующий изоморфный переход β – γ обусловлен гибридизацией подоболочки $5f^2$ – $6d$. Амплитуда других (полученных из t_{2g}) электронов добавляется к ξ_d как $\xi_{d2} = \xi$, ее энергия E_{d2} сравнивается с энергией t_{2g} (E_{f2}) согласно:

$$E_{22} = E_{d2} - E_{f2} > 0 \quad (5.1)$$

в основном состоянии.

При увеличении $T > T_{k1}$ рост $\xi_d(T)$ сопровождается добавлением ФХС. Нарастает вероятность $5f^2$ – $6d$ перескоков электронов внутри иона урана. Неравенство (5.1) их сдерживает. Для появления $\xi_{d2} = \xi$, т.е. добавления к исходному $\xi_d = 2$ (соответствующему β -фазе иона урана) нужны новые ФХС. Их появление обусловлено добавляющейся ковалентной $D_r^2 - D_R^2$ -связью:

$$H_{22}^{\text{cov}} = -\sum_{rR} \Gamma^{22} D_r^2 \bar{D}_R^2 \xi^2 = -\xi^2 \{ \Gamma^{22}(0) D_0^2 \bar{D}_0^2 + \sum_k \Gamma^{22}(\mathbf{k}) D_k^2 \bar{D}_k^2 \}. \quad (5.2)$$

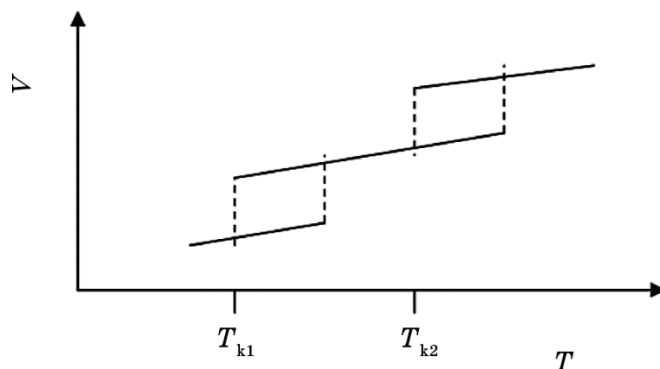


Рис. 1. Скачки объема $V(T)$ — теоретические предсказания.

Fig. 1. Volume jumps $V(T)$ —theoretical predictions.

Здесь $\Gamma_{22}(0)$ добавляется к E_{d2} , увеличивая $|E_{d2}|$. Собственная энергия добавочных ФХС в форме ТДП:

$$\Delta\Phi^{\text{CBF}} = -\sum_{\mathbf{k}} \Gamma^{22}(\mathbf{k}) \langle D_{\mathbf{k}}^2 \bar{D}_{\mathbf{k}}^2 \rangle, N_{k2} = n_B(E_k). \quad (5.3)$$

Бозе-функция ФХС в форме (5.3) зависит от энергий ФХС

$$E_{k2} = \Gamma^{22}(0) - \Gamma^{22}(\mathbf{k}) = \Gamma_{\mathbf{k}}^{22} \equiv \Gamma_{22} k^2 \text{ при } k \ll 1. \quad (5.4)$$

Аналогично разделу 4 теперь

$$\Delta\Phi^{\text{CBF}} = -\xi^2 \sum_{\mathbf{k}} [\Gamma^{22}(\mathbf{k}) / E_{\mathbf{k}}] \beta^{-1} \cong -(\tilde{\Gamma}_{22} k_B T) \xi^2, \quad (5.5)$$

причем интеграл

$$J_{\gamma} = \sum_{\mathbf{k}} \Gamma^{22}(\mathbf{k}) / \Gamma_{22} k^2 = \tilde{\Gamma}_{22} \cong \text{const}. \quad (5.6)$$

Суммарный ТДП вблизи β - γ -перехода:

$$\Phi = (U_d / 2) \xi^4 + (E_{22} - \tilde{\Gamma}_{22} k_B T) \xi^2. \quad (5.7)$$

Варьирование (5.7) снова дает два решения:

$$\xi_{d2} = \xi = 0 \text{ при } T < T_{k2} = E_{22} - \tilde{\Gamma}_{22} k_B \quad (5.8)$$

и

$$\xi_{d2}^2 = (T - T_{r2}) \tilde{\Gamma}_{22} k_B / U_d \text{ при } T > T_{k2}. \quad (5.9)$$

Решение (5.9) соответствует скачку объема

$$\Delta\omega(T_{k2}) = (\Gamma'_{\omega2} / C) \xi_{d2}^2(T_{k2+}) \quad (5.10)$$

в точке $T_{k2+} \cong T_{k2}$, что и наблюдается, см. рис. 1.

6. СОЕДИНЕНИЯ U

Многовалентный (переходный) ион U в соединениях увеличивает вероятность $5f$ - $6d$ -дестабилизации не только за счет ФХС, но и вследствие возникновения новых химических (валентных или ковалентных) орбиталей. Окисление $U_n O_m$ возбуждает $6d$ - $2p$ -орбитали, что увеличивает m [4].

Более интересна роль орбитального момента L_r , локализованного в узле \mathbf{r} , занимаемом ионом урана. В сплавах типа U-Co [3] ковалентные орбитали $6d$ - $3d$ обеспечивают косвенную спин-орбиталь-

ную связь

$$H_{s-o} = \alpha_{s-o} L_r S_r, \quad (6.1)$$

как реакцию на взаимодействие

$$5f^2-6d-3d^2. \quad (6.2)$$

Энергия (6.1) усиливает ФМА, хотя и значительно уменьшает S_r . Последнее может быть связано с общей тенденцией актинидов компенсировать локальные спины.

Обусловленное (6.2) усиление ФМА увеличивает магнитную жесткость, что может оказаться интересным в техническом плане.

Понижение симметрии U-Co и других соединений U также можно связать с ролью орбитального момента в ковалентных связях. Его роль — понижать исходную сферическую симметрию межионных связей, как ковалентных, так и зонных.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Все страны, использующие атомную энергию, извлекают из руды активные группы (U, Pu, ...). Основная нерадиоактивная масса (U^{239} , ...) остается балластом и требует дорогостоящего хранения или утилизации. Разные возможности утилизации используют разные свойства металлического урана. Большой атомный вес и химическая активность использованы США для фугасных бомб в конце XX века. Формальную аналогию $5f$ -актинидов и $4f$ -РЗМ предлагали для получения новых магнетиков [5, 6]. Открытие новых сложных окислов U [4] подталкивает к идее использования их в процессах катализа.

Научное творчество в этих направлениях требует тщательной проработки структур U (его фаз α , β , γ и т.п.) и его соединений. Теория $5f$ -металлов (как и $4f$ -ряда [7]) должна быть квантовой многоэлектронной. В данное время таковым является метод МЭОС [7] с выделением элементарных ФХС возбуждений.

Полученные таким образом результаты суммируем в выводах.

1. Применение МЭОС позволяет (по аналогии с Fe) разделить $5f$ -оболочку пополам (1) верхняя часть ($5f^1$ электрон типа e_g), (2) нижняя часть ($5f^2$ типа t_{2g} для двух электронов).
2. Ковалентная $6d-6d$ -связь и ее флуктуации (ФХС) расшатывают как металлический уран, так и ион урана. Дестабилизация иона урана усиливает гибридизацию $5f-6d$.
3. Рост T увеличивает плотность ФХС и обеспечивает рост плотности (ξ_d^2) $6d$ -электронов скачком при $T \rightarrow T_{k1,2}$.
4. Скачки $\xi_d(T_{k1,2})$ на АФД проявляются как переходы первого рода

$\alpha\text{--}\beta$ при $T \rightarrow T_{k1}$, затем $\beta\text{--}\gamma$ при $T \rightarrow T_{k2} > T_{k1}$.

5. Эти переходы аналогичны изоморфным переходам в Се (и его сплавах [8]). Скачки объема $\omega(T_{k1,2})$ обусловлены неоднородностью ковалентной $6d\text{--}6d$ -связи.

6. Нестабильность ионов урана усиливается в соединениях. В системе U_nO_m растет m . Сплавы $5f\text{--}3d$ проявляют понижение симметрии [3].

7. Компенсация спина иона урана ($S_r \rightarrow 0$) даже при большом локальном орбитальном моменте ($L_r > 1$) отрицает ферромагнетизм металлического урана. Однако спин-орбитальная (ковалентная) связь $5f(L_r)\text{--}3d(S_r)$ увеличивает магнитную жесткость $3d$ -сплава.

8. Возможное спаривание ($L_r\text{--}L_r$) моментов допускает возникновение «орбитального стекла» в форме групп Галуа.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. Дж. Смитлз, *Металлы* (Москва: Металлургия: 1980).
2. А. В. Дерягин, А. В. Андреев, *ЖЭТФ*, **71**, № 9: 1166 (1976).
3. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 4: 433 (2015).
4. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 1: 1 (2001).
5. К. П. Белов, З. Генке, А. С. Дмитриевский, *ЖЭТФ*, **64**, № 5: 583 (1973).
6. R. Z. Levitin, A. S. Dmitrievsri, Z. Henke, and A. Misiuk, *phys. status solidi (a)*, **27**, Iss. 2: K109 (1975).
7. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 4: 425 (2017).
8. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 7: 853 (2016).

REFERENCES

1. K. J. Smitlz, *Metally* [Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1980) (in Russian).
2. A. V. Deryagin and A. V. Andreev, *ZhETF*, **71**, No. 9: 1166 (1976) (in Russian).
3. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 433 (2015) (in Russian).
4. O. I. Mitsek, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, No. 1: 1 (2001) (in Russian).
5. K. P. Belov, Z. Genke, and A. S. Dmitrievskiy, *ZhETF*, **64**, No. 5: 583 (1973) (in Russian).
6. R. Z. Levitin, A. S. Dmitrievsri, Z. Henke, and A. Misiuk, *phys. status solidi (a)*, **27**, Iss. 2: K109 (1975).
7. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 425 (2017) (in Russian).
8. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 7: 853 (2016) (in Russian).