

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACSnumbers: 61.50.Ks, 71.10.-w, 71.20.Be, 72.20.Dp, 72.20.My, 75.10.Dg, 75.30.Mb

Фазовые диаграммы урана и его соединений. II. «Орбитальное стекло» (группы Галуа), магнитоэлектрические эффекты

А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Порядок угловых моментов \mathbf{J}_r в металлическом уране может возникнуть путём упорядочения пар орбитальных моментов \mathbf{L}_r в форме «орбитального стекла». Представление многоэлектронных операторных спиноров и их Фурье-образов (флуктуаций химических (ковалентных) связей (ФХС)) даёт параметр «стекла» $P_3(T) = \langle (L_r^z)^2 \rangle$ как функционал ФХС и функцию температуры T . Область металлического урана (C_3) содержит N_3 элементов группы Галуа ($\Gamma\Gamma-G_3$) в виде пар узлов ($\mathbf{r}-\mathbf{R}$) иона U и их моментов ($\mathbf{L}_r \uparrow \downarrow \mathbf{L}_R$). Ориентация P_3 вдоль Oz при деформации u_{33} определяет вклад магнитной восприимчивости $\chi_{zz} \sim P_3(T)$. Магнитоэлектрическое сопротивление $\Delta R_{33} \sim P_3(T)$. Ковалентная связь $6d-6d$ увеличивает температуру плавления на $\Delta T_L \sim 10^2$ К для U и Sm (имеющих по одному электрону $6d$). Аномальный эффект Холла $R_{13}(P_1, P_3)$ обусловлен ФХС, как и остаточное электросопротивление R_0 переходных металлов, в частности U .

Ключевые слова: порядок пар орбитальных моментов \mathbf{L}_r (группа Галуа, «орбитальное стекло»), магнитная восприимчивость, магнетосопротивление, эффект Холла.

Порядок кутових моментів \mathbf{J}_r в металічному урані може виникнути шляхом упорядкування пар орбітальних моментів \mathbf{L}_r у формі «орбітального

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. II. ‘Orbital Glass’ (Galois Groups), Magnetoelectrical Effects, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 9: 1127–1142 (2019) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.41.09.1127.

скла». Подання багатоелектронних операторних спіновів та їх Фурье-образів (флуктуацій хімічних (ковалентних) зв'язків (ФХЗ)) дає параметр «скла» $P_3(T) = \langle (L_r^z)^2 \rangle$ як функціонал ФХЗ і функцію температури T . Область металічного урану (C_3) уміщує N_3 елементів групи Галуа ($\Gamma\Gamma-G_3$) у вигляді пари вузлів ($\mathbf{r}-\mathbf{R}$) іона U та їх моментів ($\mathbf{L}_r \uparrow \downarrow \mathbf{L}_R$). Орієнтація P_3 вздовж Oz при деформації u_{33} визначає внесок магнітної сприйнятливості $\chi_{zz} \sim P_3(T)$. Магнітоелектричний опір $\Delta R_{33} \sim P_3(T)$. Ковалентний зв'язок $6d-6d$ збільшує температуру плавлення на $\Delta T_L \sim 10^2$ K для U і Cm (які мають по одному електрону $6d$). Аномальний ефект Холла $R_{13}(P_1, P_3)$ обумовлений ФХЗ, як і залишковий електроопір R_0 перехідних металів, зокрема U.

Ключові слова: порядок пар орбітальних моментів \mathbf{L}_r (група Галуа, «орбітальне скло»), магнітна сприйнятливість, магнітоопір, ефект Холла.

The order of angle moments \mathbf{J}_r in metallic uranium can be appeared due to ordering of pairs of orbital moments \mathbf{L}_r in 'orbital glass' form. Representation of the many-electron operator spinors (MEOS) and their Fourier images (chemical (covalent) bond fluctuations (CBF)) give 'glass' parameter $P_3(T) = \langle (L_r^z)^2 \rangle$ as CBF functional and function of temperature T . Metallic uranium region (C_3) contains N_3 elements of Galois groups ($\Gamma\Gamma-G_3$) in form of pairs of uranium ions sites ($\mathbf{r}-\mathbf{R}$) and their moments ($\mathbf{L}_r \uparrow \downarrow \mathbf{L}_R$). Orientation of P_3 along Oz under deformation u_{33} determines the contribution of magnetic susceptibility $\chi_{zz} \sim P_3(T)$. Magnetoelectrical resistance $\Delta R_{33} \sim P_3(T)$. Covalent bond $6d-6d$ increases melting temperature by $\Delta T_L \sim 10^2$ K for U and Cm (which have one $6d$ electron). Anomalous Hall effect $R_{13}(P_1, P_3)$ is caused by CBF as well as the residual electrical resistance R_0 of transition metals, in particular U.

Key words: order of pairs of orbital moments \mathbf{L}_r (Galois group, 'orbital glass'), magnetic susceptibility, magnetoresistance, Hall effect.

(Получено 26 февраля 2019 г.)

1. ЛОКАЛЬНЫЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ В КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКЕ

Крайняя группа ($5f$) таблицы Менделеева выдает несколько сюрпризов. Первый — радиоактивные изотопы. На Земле их концентрация довольно мала. Второй — наличие локального орбитального момента \mathbf{L}_r при занулении спина $\mathbf{S}_r = 0$ и углового момента $\mathbf{J}_r = 0$. При этом, в отличие от группы $4f$, между \mathbf{L}_r $5f$ элементов возможно упорядочение типа «спинового стекла». Для его выявления воспользуемся топологией и квантовой статистикой.

Квантовая теория металлических актинидов (U, ...) строится на основе многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) в пространстве узлов \mathbf{r} , в частности в его части C_3 , подчиняющейся группе Галуа ($\Gamma\Gamma-G_3$). Переход в импульсное \mathbf{k} -пространство рождает

флуктуации химических (ковалентных) связей (ФХС). ФХС задает термодинамику металла U [1]. По аналогии с Ce [2] объясняем зануление $S_r = 0$ гибридизацией $6f-6d$ - и $5f-7s$ -оболочек иона U. Отдельные L_r -моменты ионов r не создают группу Галуа (ГГ) и магнитный порядок.

Однако пары $(r-R)$ образуют (L_r^i, L_R^i) элементы группы Галуа (ГГ- G_3) в C_3 -пространстве, при их ориентации вдоль оси $x_i = \{x, y, z\}$ кубического металлического урана.

Аналогично вводим группы $(G_1, G_2) \in C_3$.

При доминировании части $C_3 \gg C_{1,2}$ получаем «орбитальное стекло» с параметром

$$P_3 = \langle L_r^3 L_R^3 \rangle \cong \langle (L_r^3)^2 \rangle = P_3(T). \quad (1.1)$$

Он получается варьированием термодинамического потенциала (ТДП) как функционала L_r . В отсутствие спина и локального момента ($S_r = J_r = 0$) нечетные (по Акулову) эффекты (намагниченность M_s , эффект Холла) выражаются линейно через магнитное поле B [3]. Четные эффекты (магнитоупругость Λ , магнетосопротивление ΔR_{ij} , аномальный эффект Холла R_{13}) выражаются через $P_3(T)$, см. ниже, как свойства «орбитального стекла». Для их расчета в представлении МЭОС используем полученный в [1] спектр ФХС (E_k в k -пространстве) как Бозе-частиц в пространстве Фока. Анизотропная локализация пар L_r -моментов направляется локализованной в пространстве C_3 деформацией u_{33} .

Используем аналогию с созданием ферромагнитной анизотропии (ФМА) как следствия u_{ij} [4]. «Орбитальное стекло» (P_3) наводится магнитной частью ковалентной связи $\Gamma(r-R)$. Ее градиенты (как ∇r_u) связывают орбитальные факторы МЭОС $v_L(L_r)$ [1, 2]. Велика роль u_{33} для выделения ГГ- G_3 , а также для четных эффектов, через магнитоупругость.

Топологическая классификация МЭОС и ФХС и стабилизация «орбитального стекла» анализируются в разд. 2, т.е. параметр $P_3(T)$. Вклад «орбитального стекла» в магнитную восприимчивость $\chi_{33}(T)$ учтен в разд. 3. Магнитоупругие параметры и т.п. рассчитываются как функция $P_3(T)$ и концентрации N_3 элементов ГГ- G_3 . Спектры коллективных возбуждений ФХС для $5f$ - и $6d$ -зон рассчитаны в разд. 5 и применяются для расчета электросопротивления (ЭС) $R(T)$ переходного металла, в частности металлического урана. Выделяется (разд. 6) остаточное ЭС $R_0(0)$, зависящее от связи γ между ФХС и зонными фермионами. Анизотропия спектров зонных фермионов (поверхности Ферми, эффективной массы m_{ij}^* , тензора релаксации τ_{ij}), а также параметр аномального эффекта Холла (R_{ij}) в пространстве C_3 (ГГ- G_3) выражаются через N_3 и $P_3(T)$ (разд. 7 и 9). Увеличение температуры плавления U за счет $6d-6d$ -связей рас-

считано в разд. 8. Заключение и выводы даны в разд. 10 и 11.

2. «ОРБИТАЛЬНОЕ СТЕКЛО». ГРУППЫ ГАЛУА (ГГ) В ПРОСТРАНСТВЕ C_j ПАР ИОНОВ УРАНА

Коллективизация отдельных орбитальных моментов L_r невозможна из-за отсутствия прямой (обменной) связи. Ковалентная связь (L_r – L_R) здесь косвенная. Для ее выявления вводим аналогично [1] МЭОС F_r^1 и F_r^2 $5f$ -подоболочек

$$\Psi_r^+ = \xi_1 F_r^1 + \xi_2 F_r^2 + \xi_d D_r + \sum_{\sigma} \xi_{\sigma} f_{r\sigma}^+, \quad \sum_j \xi_j^2 = 1. \quad (2.1)$$

Волновая функция — комбинация $5f$ (F_r^n), $6d$ (D_r) и $7s$ (f_r) зон. Металлический уран коллективизирует $7s$ -электроны в зонные фермионы. МЭОС при $S_r = 0$ (n_F — число $5f$ -электронов)

$$F_r^n = \{F_{rL}^n, v_{rL}\}, \quad v_{rL}^2 = (1 + \mathbf{1}L_r) / (2n_F + 1). \quad (2.2)$$

Орбитальные моменты содержит F^2 -подоболочка (состояния $l = 0$ и ± 1), для e_g -подоболочки $L = 0$.

Условия локальности

$$F_{rL}^n \bar{F}_{rL}^n = 1, \quad [F_{rL}^2, \bar{F}_{rL}^2] = \delta_{rL} \delta_{LL'}, \quad [F_k^2, \bar{F}_q^2] = \delta_{kq} / (N n_{F^2}) \quad (2.3)$$

при переходе в \mathbf{k} -пространство

$$F_r = F_0 + \sum_k F_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad F_k = \sum_r F_r \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

позволяют ввести ковалентную связь ($5f, 6d$)–($6d, 5f$)

$$H^{\text{cov}} = - \sum_{\mathbf{r}\mathbf{R}} \Gamma(\rho) F_r D_R \bar{D}_r \bar{F}_R, \quad \rho = \mathbf{r} - \mathbf{R}, \quad (2.5)$$

в \mathbf{k} -представлении

$$H^{\text{cov}} / N = - \left\{ \Gamma(\mathbf{0}) F_0 D_0 \bar{D}_0 \bar{F}_0 + \sum_k \Gamma(\mathbf{k}) F_0 D_k \bar{D}_k F_0 + \dots \right\}, \quad (2.6)$$

где

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \sum_{\bar{\rho}} \Gamma(\rho) \exp(i\mathbf{k}\rho), \quad \Gamma(\mathbf{0}) = \Gamma_0 \xi_2^2 \xi_d^2 \quad (2.7)$$

содержит в (2.6) анизотропную часть. Она, по аналогии с [4], появляется в пространстве C_3 группы ($\Gamma\Gamma$ – G_3), подвергнутом деформации u_{33} .

Эта деформация спаривает (\mathbf{r}, \mathbf{R}) узлы иона урана связью

$$\Delta H^{\text{cov}} [C_3] = -N_3 \sum_{\mathbf{rR}} \Gamma'_u(\boldsymbol{\rho}) u_{33} \tilde{K}_{fd}(l_3 L_{\mathbf{r}}^3)(l_3 L_{\mathbf{R}}^3) \quad (2.8)$$

с коррелятором

$$\tilde{K}_{fd}(\boldsymbol{\rho}) = \langle D_{\mathbf{r}} \bar{D}_{\mathbf{R}} \rangle. \quad (2.9)$$

Теперь учтем член Хаббарда

$$H_H = U(F_{\mathbf{r}} \bar{F}_{\mathbf{r}})^2 / 2 = U \left[(F_{\mathbf{rL}} \bar{F}_{\mathbf{rL}})^2 + \alpha_L^2 (l_i L_{\mathbf{r}}^i)(l_j L_{\mathbf{r}}^j) \right] / 2, \quad (2.10)$$

где N_3 — число элементов ГГ- G_3 .

Для $i = j$ (диагональное u_{ij}) член Хаббарда

$$\Delta H_H [L_{\mathbf{r}}] = \alpha_L^2 U L_{\mathbf{r}}^4 / 2. \quad (2.11)$$

Варьируем сумму выражений (2.11) и (2.8), затем также ТДП, находим средний момент

$$L_3^2 = (N_3 \Gamma'_u u_{33} K_{fd}) / (\alpha_L^2 U) \quad (2.12)$$

и параметр коллективизации пар ($L_{\mathbf{r}}^i L_{\mathbf{R}}^i$)

$$P_3(T) = \langle L_3^2 \rangle = (N_3 \Gamma'_u u_{33} / (\alpha_L^2 U)) K_{fd}(T), \quad (2.13)$$

где

$$\begin{aligned} K_{fd}(T) &= \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle + \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}}, \\ \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle &= 1 - \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}}, \quad P_{\mathbf{k}} = \Gamma'(\mathbf{k}) / \Gamma'(0). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Плотность ФХС в Бозе-пространстве Фока

$$N_{\mathbf{k}} = \langle D_{\mathbf{k}} \bar{D}_{\mathbf{k}} \rangle = (\exp \beta E_{\mathbf{k}} - 1)^{-1}, \quad E_{\mathbf{k}} \cong \Gamma \mathbf{k}^2, \quad \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle = \rho_D^2(T). \quad (2.15)$$

Ищем коррелятор

$$K_{df}(T) = 1 - \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}} [1 - \Gamma'(\mathbf{k}) / \Gamma'(0)], \quad (2.16)$$

где

$$\Gamma'(\mathbf{k}) \cong \Gamma'(0)(1 - \omega_{\Gamma} \mathbf{k}^2), \quad (2.16')$$

и

$$\omega_{\bar{k}} = \partial^2 \Gamma'(\mathbf{k}) / \partial \mathbf{k}^2 \cong \omega_{\Gamma} = \text{const}. \quad (2.17)$$

Интеграл

$$q_T T^m = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\Gamma} \mathbf{k}^2 N_{\mathbf{k}} \cong \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\Gamma} (k_B T / \Gamma)^{3/2} \mathbf{k}^2. \quad (2.18)$$

Это дает

$$P_3(T) = P_{03}(1 - q_T T^m), \quad P_{03} \cong N_3 \Gamma'_u u_{33} / (\alpha_L^2 U), \quad (2.19)$$

где

$$m = 3/2, \quad q_T = (k_B / \Gamma)^{3/2}. \quad (2.19')$$

Подставляем (2.19) в (2.13) и (2.8) и усредняем пары МЭОС. Получаем ТДП «орбитального стекла» (порядка $\Gamma\Gamma-G_3$) в форме

$$\Delta\Phi = Q_L \sum_i N_i P_i^4(T), \quad (2.20)$$

что подтверждает топологический процесс упорядочения «орбитального стекла». Разрушение этого порядка, согласно (2.13), идет как при нарастании плотности ФХС (N_k), так и при росте объемных деформаций ω , т.е. $u_{jj} = \omega/3$, что приводит к перемешиванию ($\Gamma\Gamma-G_3$) и $N_j = N/3$, где N — полное число пар ионов урана.

3. «ОРБИТАЛЬНОЕ СТЕКЛО» В МАГНИТНОМ ПОЛЕ В, ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА (ТЕНЗОР χ)

Группы ($\Gamma\Gamma-G_3$) [5–7] разделяют кубическое пространство металлического урана на зоны C_j ($j = 1-3$ или x, y, z). Выделяется параметр порядка P_3 , и группа ($\Gamma\Gamma-G_3$) вводит

$$H_B^i[\mathbf{L}, \mathbf{r}] = -\sum_{\mathbf{r}} \mathbf{B} \mathbf{L} \mu_j - \sum_{\mathbf{rR}} \Gamma'_{ju} L_{\mathbf{r}}^j L_{\mathbf{R}}^j + U_F \sum_{\mathbf{r}} (L_{\mathbf{r}}^j)^4 / 2. \quad (3.1)$$

Вариация (μ_j — «орбитальный магнетон Бора», будет определен в другом месте)

$$\frac{\delta H_B^j}{\delta L_{\mathbf{r}}^j} = -B_j \mu_j + 2U_F (L_{\mathbf{r}}^j)^3 - \sum_{\bar{\rho}} \Gamma'_{ju}(\rho) L_{\mathbf{R}}^j \quad (3.2)$$

при заданном пределе N_3 группы ($\Gamma\Gamma-G_3$) и $N_1 = N_2 = 0$ дает L_j^2 .

Из (3.2) получаем обобщение ($\Gamma\Gamma-G_3$) в форме

$$L_{\mathbf{r}}^j(\mathbf{B}) = L_{\mathbf{r}}^j(0) + \Delta L_{\mathbf{r}}^j(\mathbf{B}), \quad [L_{\mathbf{r}}^j(0)]^2 = P_3 = \sum \Gamma'_{ju} K(T) / U_F. \quad (3.3)$$

Ее первая вариация

$$\Delta L_r^j(\mathbf{B}) = B_j \mu_j \left[\frac{\tilde{\Gamma}_{ju} K(T)}{U_F} \right]^{-1/2} \quad (3.4)$$

дает магнитный момент металлического урана

$$M_3 = \mu_3 \langle \Delta L_r^3 \rangle = B_3 \mu_3^2 N_3 P_3(T) \quad (3.5)$$

и магнитную восприимчивость «орбитального стекла»

$$\chi_{33} = \partial M_3 / \partial B_3 = \mu_3^2 N_3 P_3(T) > 0. \quad (3.6)$$

Этот парамагнетизм металлического урана достаточен для его экспериментальной проверки. Он определяет как предел N_3 группы ($\Gamma\text{-}G_3$), так и ход P_3 в области существования «орбитального стекла».

4. МАГНИТОУПРУГОСТЬ «ОРБИТАЛЬНОГО СТЕКЛА»

Группы $\Gamma\text{-}G_3$ выделяют пары L_r и L_R соседей (\mathbf{r} , \mathbf{R}) зоны C_3 (пространства металлического урана). Поскольку направленность G_j выделяется зонной деформацией u_{jj} , добавляется анизотропный член ковалентной связи

$$\Delta H_u [L_r^j] = - \sum_{\mathbf{rR}} \Gamma'_u u_{jj} \mathbf{K}_{fd} \alpha_L^2 L_r^j L_R^j. \quad (4.1)$$

Он определяется неоднородностью $\Gamma(\rho)$ связи ($5f\text{-}6d$) ионов (\mathbf{r} , \mathbf{R}) металлического урана и их ($5f\text{-}6d$) коррелятором K_{fd} (см. разд. 3). Тогда магнитоупругие константы урана будут следствием (4.1).

Варьируя сумму (4.1) и

$$\Phi[\mathbf{u}] = \mathbf{C}\mathbf{u} \otimes \mathbf{u} / 2, \quad \Phi[u_{33}] = C_3 u_{33}^2 / 2, \quad (4.2)$$

получаем магнитоупругую деформацию

$$u_{jj}(T) = N_3 \sum_k \Gamma'(\mathbf{k}) K_{fd}(\mathbf{k}) \alpha_L^2 P_3(T) \quad (4.3)$$

и магнитоупругий параметр

$$\Lambda_{33} = N_3 \sum_k \Gamma'(\mathbf{k}) K_{fd}(\mathbf{k}) P_3(T), \quad P_3 = \langle (L_r^3)^2 \rangle. \quad (4.4)$$

Его вид определяется концентрацией ионов (\mathbf{r} , \mathbf{R}) пространства C_3 ($\Gamma\text{-}G_3$), а температурная зависимость — параметром «орбитального стекла» $P_3(T)$ (2.17) и коррелятором $K_{fd}(\mathbf{k})$ сложного вида.

Запишем теперь ТДП

$$\varphi(T) = \sum_{\mathbf{k}} \Gamma'(\mathbf{k}) K_{fd}(\mathbf{k}) = \Gamma'(0) \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle \rho_F^2 + \sum_{\bar{k}} \rho_F^2 \Gamma'(\mathbf{k}) N_{\mathbf{k}}, \quad (4.5)$$

где

$$\rho_F^2 = \langle F_0 \bar{F}_0 \rangle \cong 1, \quad \langle D_{\mathbf{k}} \bar{D}_{\mathbf{k}} \rangle = \langle N_{\mathbf{k}} \rangle \cong k_B T / \Gamma'(0) \quad (4.5')$$

и

$$\Gamma'(\mathbf{k}) \cong \Gamma'(0) \mathbf{k}^2, \quad (4.5'')$$

откуда магнитоупругий параметр

$$\Lambda_{33}(T) \cong N_3 P_3(T) \rho_F^2(0) [1 - k_B T / \Gamma'(0)]. \quad (4.6)$$

Величины магнитоупругих деформаций u_{jj} можно измерить по изменению параметра решетки урана из-за переориентации ($\Gamma\Gamma$ - G_3). Ее можно вызвать как внешним упругим напряжением σ_{ij} , так и, в принципе, приложением большого внешнего магнитного поля \mathbf{B} (или электрического \mathbf{E}), за счет парамагнитной энергии или (3.2).

Другой путь разрушения «орбитального стекла» — нарушение антипараллельности ($\mathbf{L}_r \uparrow \downarrow \mathbf{L}_R$) пар.

5. СПЕКТР ФХС, ВОЗБУЖДЕНИЯ 6d- И 5f-ЗОН ФХС

Ковалентные связи 6d(r)–6d(R)

$$H^{dd} = -\sum_{\mathbf{rR}} \Gamma^{dd}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) D_{\mathbf{r}} \bar{D}_{\mathbf{R}} = -N \xi_d^2 \left\{ \Gamma^{dd}(0) D_0 \bar{D}_0 + \sum_{\mathbf{k}} \Gamma^{dd}(\mathbf{k}) D_{\mathbf{k}} \bar{D}_{\mathbf{k}} \right\} \quad (5.1)$$

возбуждают ФХС

$$E_{\mathbf{k}} = \Gamma(0) - \Gamma(\mathbf{k}) \cong \Gamma_{dd} k^2, \quad N_{\mathbf{k}}^d = (\exp \beta E_{\mathbf{k}} - 1)^{-1}. \quad (5.2)$$

Гибридизация 5f–6d добавляет ковалентные связи типа

$$H_{Fd} = -\sum_{\mathbf{rR}} \left[\Gamma^{Fd}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) F_{\mathbf{r}} \bar{D}_{\mathbf{R}} + \text{H.c.} \right] \quad (5.3)$$

или

$$H_{Fd} = N \xi_d \xi_2 \left[\Gamma_{Fd}(0) D_0 \bar{F}_0 + \sum_{\mathbf{k}} \Gamma_{Fd}(\mathbf{k}) F_{\mathbf{k}} \bar{D}_{\mathbf{k}} + \text{H.c.} \right]. \quad (5.3')$$

Первый член в (5.3') учитываем как часть ТДП стабилизации решеток.

Спектр ФХС ищем из уравнений для функций Грина

$$G_{\mathbf{k}}^d = \langle \langle \bar{D}_{\mathbf{k}} | D_{\mathbf{k}} \rangle \rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^F = \langle \langle \bar{F}_{\mathbf{k}} | D_{\mathbf{k}} \rangle \rangle, \quad (5.4)$$

а именно

$$\begin{pmatrix} (E - E_k) & (\xi_2 / \xi_d) \Gamma_{Fd}^*(\mathbf{k}) \\ (\xi_d / \xi_2) \Gamma_{Fd}(\mathbf{k}) & (E - b_k) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_k^q \\ G_k^f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 / (N \xi_2^2) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

где инфинитезимальный член $b_k \rightarrow 0$.

Детерминант (5.5)

$$\Delta_2 = (E - E_k)(E - b_k) - |\Gamma_{Fd}|^2 \rightarrow 0 \quad (5.6)$$

дает спектр ФХС.

6. ЗОННЫЙ СПЕКТР В ОБЛАСТИ «ОРБИТАЛЬНОГО СТЕКЛА»

Статистика $\Gamma\Gamma\text{-}G_3$ приводит к анизотропии поверхности Ферми эффективной массы зонных фермионов (m_{ij}^*). Важнейшую роль играет взаимодействие зонных фермионов и ФХС. Ковалентно-зонный гамильтониан

$$H^{b\text{-cov}} = \sum_{\mathbf{rR}} \gamma_{Fb}(\rho) F_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{R}}^+ f_{\mathbf{r}} F_{\mathbf{R}} \quad (6.1)$$

после разложения орбитального фактора МЭОС

$$v_{\mathbf{rL}} = (1 + \alpha_L l^i L_{\mathbf{r}}^i)^{1/2} \cong 1 + \alpha_L l^i L_{\mathbf{r}}^i / 2 \quad (6.2)$$

выделяет орбитальный член ковалентно-зонной связи

$$\gamma_{Fb}^{ij}[\rho, L_{\mathbf{r}}^j] = \gamma_{Fb}(\rho)(1 + \alpha_L^2 L_{\mathbf{r}}^j L_{\mathbf{R}}^j / 4). \quad (6.3)$$

Используем усреднение (6.3) в рамках ($\Gamma\Gamma\text{-}G_3$)

$$\langle L_{\mathbf{r}}^j L_{\mathbf{R}}^j \rangle = P_3(T), \quad L_{\mathbf{r}} \uparrow \downarrow L_{\mathbf{R}}. \quad (6.4)$$

Теперь параметр «орбитального стекла» P_3 входит в расчеты зонного спектра $\tilde{\varepsilon}_k(P_3)$, на основе (5.1), (5.2).

Разложение МЭОС (6.2) приводит к суммарному гамильтониану с выделением

$$\langle F_{\mathbf{k}} \bar{F}_{\mathbf{k}} \rangle = \langle D_{\mathbf{k}} \bar{D}_{\mathbf{k}} \rangle \cdot \Theta_{FD}, \quad (\Gamma_{dd} / \Gamma_{FD})^p \sim \Theta_{FD}. \quad (6.5)$$

Переходный фактор между плотностями ФХС в зонах $6d$ и $5f$

$$\Theta_{FD} \cong (\Gamma_{FD} / \Gamma_{dd}) \text{ при } p \sim -1, \quad (6.5')$$

см. в [1]. Обратимся (ниже) к конкретным результатам в разд. 7.

7. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА

При сравнимых температурах Дебая $T_D \sim 300-400$ К электросопротивление R непереходных (Cu, Au, Ag) и переходных (Fe, Co, ...) металлов различаются по порядку величины. Полагая, что рассеяние токовых электронов на фононах сравнимо (при сравнимых массах ионов вклады фононного рассеяния в $R(T)$ должны быть сравнимы). Но ковалентные связи неполных $3d$ -оболочек через МЭОС приводят к рассеянию зонных фермионов на ФХС. Их вклад в $R(T)$ значительно превосходит фононный.

Основной (ФХС) вклад в рассеяние зонных фермионов дается зонно-ковалентным гамильтонианом

$$H^{b-cov} = \sum_k E_k D_k \bar{D}_k + \sum_{kq q'} \gamma D_{q'} f_k^+ f_{k+q} \bar{D}_q + \sum_k \tilde{\varepsilon}_k f_k^+ f_k. \quad (7.1)$$

Находим его методом функций Грина

$$G_k^b = \langle\langle f_k | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_{kq q'}^{bc} = \langle\langle D_{q'} f_{k+q} \bar{D}_q | f_k^+ \rangle\rangle \quad (7.2)$$

и уравнениями для них

$$(E - \tilde{\varepsilon}_k) G_k^b - \sum_{q q'} \gamma G_{kq q'}^{bc} = 1, \\ (E - \Gamma_q + \Gamma_{q'} - \tilde{\varepsilon}_{k+q}) G_{kq q'}^{bc} - \sum_{k' p} \gamma \langle\langle f_{k+q} D_{q'} f_{k'}^+ f_{k'+p} \bar{D}_q | f_k^+ \rangle\rangle, \quad (7.3)$$

где выделяем члены

$$(\delta_{q'0} \delta_{k+p, k+q} \delta_{k'+p, k} \delta_{k+q, k'}) \text{ и } (\delta_{q'0} \delta_{p0}) \quad (7.3')$$

которые дадут

$$\langle\langle f_{k'}^+ f_{k'} f_k | f_k^+ \rangle\rangle \langle\langle D_0 \bar{D}_0 \rangle\rangle = \rho_D^2 n_{k'} G_k^b, \quad n_k = \langle\langle f_k^+ f_k \rangle\rangle. \quad (7.4)$$

Одна часть решения (7.3)

$$G_{kq k'}^{bc} = \gamma \bar{n}_{k'} \rho_D^2 / (E - \tilde{\varepsilon}_{k+q} - \Gamma_q), \quad \bar{n}_k = N_b / N \quad (7.5)$$

и ее перенормировка спектра зонных фермионов

$$\Delta \varepsilon_k + \sum_q |\gamma|^2 \bar{n}_k \rho_D^2 / (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \Gamma_q) \quad (7.6)$$

дает

$$\tau_0^{-1} = 2\pi |\gamma|^2 N_b \rho_D^2(T) \sum_q \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \Gamma_q) \quad (7.7)$$

для частоты релаксации зонных фермионов.

Этот член играет роль при $T = 0$ К, поскольку по формуле Друде

$$R_0(0) \sim \tau_0^{-1} = Q(T)J_0, \quad Q(T) = \text{const} \cdot \rho^2(\mathbf{r}), \quad J_0 \cong \text{const}. \quad (7.8)$$

Полагаем $\rho^2(0) = 1$ и получаем остаточное электросопротивление переходного металла (7.8) и

$$R_T(T) \sim \tau_T^{-1} = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} \Delta \varepsilon_{\mathbf{k}}(T), \quad (7.9)$$

как интегральное рассеяние зонных фермионов на спектре ФХС.

Здесь вклад в перенормировку спектра зонных фермионов дают (7.5) и (7.6), а из

$$\left\langle \left\langle f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}+\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}^+ f_{\mathbf{k}'+\mathbf{p}} \bar{D}_{\mathbf{q}'} \mid f_{\bar{k}}^+ \right\rangle \right\rangle \cong G_{\mathbf{k}}^b \delta_{\mathbf{p}\mathbf{q}'} \delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{p}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} \quad (7.10)$$

получаем перенормировку параметра связи

$$\gamma(\mathbf{L}) = \gamma(0) + \gamma' u_{ij} (l_i L_{\mathbf{r}}^i + l_j L_{\mathbf{R}}^j). \quad (7.11)$$

Учет орбитальных факторов МЭОС сдвигает спектр зонных фермионов

$$\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}}(T) = \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} |\gamma|^2 / (E - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \Gamma_{\mathbf{q}}), \quad (7.11')$$

его реальная часть

$$\text{Re} \Delta \varepsilon_{\bar{k}j} = \gamma^2(0) + (\gamma' u_{jj})^2 L_j^2 C_j, \quad C_j = N_j [\Gamma\Gamma - G_3]. \quad (7.12)$$

Отсюда эффективная масса зонных фермионов получает вид тензора в области $(C_3, \Gamma\Gamma - G_3)$

$$m_j^* = m_0^* + \Delta m_j^*, \quad \Delta m_j^* \cong (\gamma' u_{jj})^2 L_j^2 N_j [G_j]. \quad (7.13)$$

В других областях C ($\Gamma\Gamma - G_3$) добавки $\Delta m_{jj}^* = 0$, при $N_j = 0$ из-за отсутствия там «орбитального стекла».

Далее используем (7.13) как влияние топологии $\Gamma\Gamma - G_j$ на тензор электросопротивления R_{ij} .

8. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ АКТИНИДОВ $T_L(M)$

При фазовом переходе первого рода (плавлении) сравниваются энергии (ТДП) кристаллического и жидкого состояний. Основы ТДП жидкого состояния суть кинетические энергии ионов Φ_L . Их зависимости $\Phi_L(M)$ от массы M иона предполагают близкие значе-

ния $k_B T_L$ для близких значений M актинидов

$$k_B T_L = E_b, \quad T_L(M) = \text{const} \cong 10^3 \text{ К}, \quad (8.1)$$

давая близкие значения энергии зонных фермионов $E_b(T)$ вблизи T_L .

Наличие $6d$ -оболочки U изменяет правую часть (8.1) добавлением энергии $6d-6d$ ковалентной связи

$$\Phi_D = - \left\langle \sum_{r,R} \Gamma D_r \bar{D}_R \right\rangle \cong -\Gamma_p(0) n_d \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle \cong -\Gamma_p(0) n_d. \quad (8.2)$$

Число $6d$ -электронов варьирует в ряду актинидов

$$n_d(M) = 0 \text{ (Np, Pu, Am)}, \quad n_d = 1 \text{ (U, Cm, Cf)}, \quad n_d = 2 \text{ (Th, Pa, Bk)}. \quad (8.3)$$

Соответственно варьируют их $T_L(M)$, см. рис. 1.

При сравнимых массах ионов M реакция на их колебания увеличивается на величину $\sim \Gamma_p n_d$. Поэтому для $T_L(M)$ имеем вместо (8.1)

$$k_B T_L = E_b + n_d \Gamma_p(0), \quad \text{или } \Delta T_L \sim 10^2 \text{ К} \sim \Gamma_p(0) \text{ для U и Cm}. \quad (8.4)$$

Оценка (8.4) хорошо представляет ход $T_L(M)$ рис. 1, тогда как ход температуры Дебая $T_D(M)$ заметно отличается от рис. 1. Объяснение сего факта будет иллюстрировано расчетом спектра фононов U в

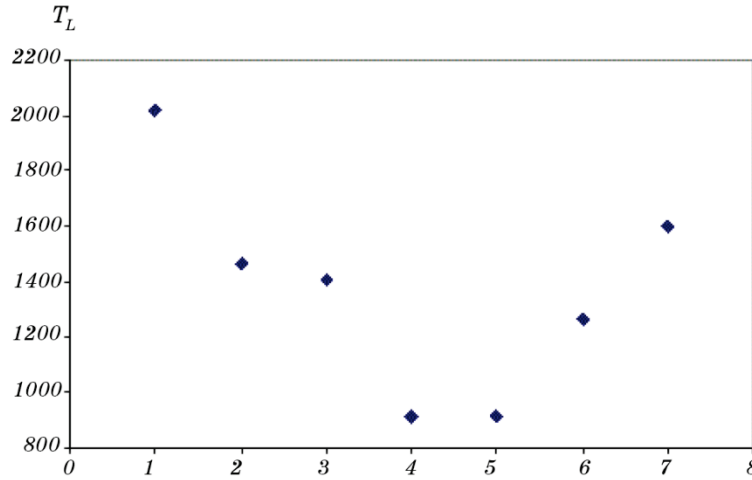


Рис. 1. Температуры плавления актинидов: 1 — Th, 2 — Pa, 3 — U, 4 — Np, 5 — Pu, 6 — Am, 7 — Cm.

Fig. 1. Melting temperatures of actinides: 1—Th, 2—Pa, 3—U, 4—Np, 5—Pu, 6—Am, 7—Cm.

другом месте.

Сравнение с классической теорией получаем, рассматривая конфигурационную энтропию порядка «орбитального стекла». Вероятности элементов групп ($\Gamma\Gamma-G_j$) выражаются через параметр порядка «стекла», т.е. через $P_j(T)$. Этот простой расчет очевиден и здесь не приводится. В частности, из-за чисто квантовой природы элементов групп Галуа, операции перестановки элементов групп (конfigurационная энтропия) выражаются через изменения ковалентных связей.

9. АНОМАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Тензор электросопротивления (ЭС) имеет диагональные (ДЭС) и недиагональные (НЭС) компоненты. Носители магнитного порядка (S_r и L_r) обуславливают в НЭС нечетные ферромагнитные явления (аномальный эффект Холла и др.) Компенсация ($S_r = 0$) при $L_r \neq 0$ должна проявляться эффективно только как следствие неоднородности ковалентной связи

$$\Gamma_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \Gamma(\rho_0) + \Gamma'_p(\rho_0)u_{ij}, \quad \Gamma' = \partial^2\Gamma(\rho) / \partial\rho_i\partial\rho_j. \quad (9.1)$$

Выделяется анизотропная часть ковалентного гамильтониана

$$H^{df} = -\sum_{\mathbf{rR}} \Gamma^{df} F_r D_R \bar{D}_r \bar{F}_R + \Delta H^{df}, \quad (9.2)$$

где

$$\Gamma^{df}(\rho) = \Gamma^{df}(\rho_0) + \Gamma'_{df} u_{ij} (l_i L_r^i)(l_j L_R^j), \quad (9.3)$$

что дает

$$\delta_{ij}(L_r^i L_R^j) = \delta_{ij} L^2 \alpha_i^2, \quad l_j^2 = \text{const} \quad (9.4)$$

для ковалентной энергии.

Получаем гамильтониан

$$H = -\sum_{\mathbf{rR}} \Gamma^{fd}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \Gamma u_{ij} \alpha_i \alpha_j l_i L_r^i l_j L_R^j (F_r D_R \bar{D}_r \bar{F}_R + \dots) + \sum_k \tilde{\epsilon}_k f_k^+ f_k + \\ + \sum_{\mathbf{rR}} [\gamma_{bd}(\rho) D_r f_R + \text{H.c.}] + \sum_{\mathbf{rR}} (\gamma_{fb} F_r f_R + \text{H.c.})(1 + \alpha_{fi} u_{ij} l_i L_r^i + l_j L_R^j). \quad (9.5)$$

Для функций Грина

$$G_k^b = \langle\langle f_k | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_r^d = \langle\langle \bar{D}_k | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_k^f = \langle\langle \bar{F}_k | f_k^+ \rangle\rangle \quad (9.6)$$

получаем добавки к уравнениям

$$(E - \tilde{\varepsilon}_k)G_k^b - \gamma_{bF} \left\{ 1 + \alpha_L u_{ij} (l_i L_r^i)(l_j L_R^j) \right\} G_k^F = 1. \quad (9.7)$$

Чтобы найти G_k^F , используем другие функции Грина

$$G_k^d = \langle \langle \bar{D}_k | D_k \rangle \rangle, \quad G_k^F = \langle \langle F_0 D_0 | \bar{F}_k \rangle \rangle, \quad (9.8)$$

дающие спектры ФХС

$$E_d \cong \Gamma_{dd} k^2, \quad E_f \cong \left[|\gamma_{df}(\mathbf{k})|^2 / \Gamma_{dd}(\mathbf{k}) \right] \left[1 + u_{ij} \alpha_i \alpha_j \langle L_i^2 L_j^2 \rangle \right]. \quad (9.9)$$

Воспользуемся преобразованием

$$\Delta H^{bc} = \sum_{rR} \gamma'_0 u_{ij} (1 + l_i L_r^i / 2)(1 + l_j L_R^j), \quad (9.10)$$

согласно

$$\gamma'_{ij} = \gamma'_0 (N_i L_i^2 + N_j L_j^2) \rightarrow \gamma'_0 (N_3 P_3 + N_1 P_1). \quad (9.11)$$

Оно дает тензор релаксации зонных фермионов в анизотропной форме (7.12).

Подставляем его в формулу Друде для тензора электросопротивления. Получаем недиагональный член

$$R_{31} = R_{0c} (N_3 P_3 + N_1 P_1) \quad (9.12)$$

для описания аномального эффекта Холла в явной форме. В зоне C_3 «орбитального стекла» константа Холла выражается через числа элементов групп Галуа N_3 и N_1 , а также через параметры «стекла» P_j . Анизотропия тензора релаксации зонных фермионов коррелирует с анизотропией эффективной массы зонных фермионов, т.е. поверхности Ферми.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Применение U^{238} требует тщательного измерения его свойств как в чистом металлическом уране, так и в соединениях. Неоднократные попытки использования их в техническом магнетизме дали малоутешительные результаты [8]. Использование U^{238} как оружия привело скорее к химическим (отравляющим) действиям, нежели к физическим (фугасным) результатам. Наличие значительного локального орбитального момента $L_r \sim 1$ не удастся прямо использовать в обстоятельствах зануления спина ($\mathbf{S}_r = 0$) иона урана. Детальные аспекты использования U^{238} требуют квантового подхода. Здесь адекватно представление МЭОС [1]. Следует, однако, отметить неукладывающийся в простую схему случай Am.

11. КОНКРЕТНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Макроупорядочение L_r (иона урана в узлах r) описывается группами Галуа ГГ ориентации G_3 (пространство C_3 , элементов группы N_3). Это «орбитальное стекло» ($L_r \uparrow \downarrow L_R$ пары ионов урана как элементов ГГ) создается асимметрией деформации u_{ij} .
2. Включение u_{33} зоны C_3 сводит пары ионов урана (r, R) в группу ГГ- G_3 .
3. Параметр порядка «орбитального стекла» $P_3 = \langle (L_3)^2 \rangle$ разрушается флуктуациями химических связей (ФХС) при росте температуры T .
4. Топология металлического урана (набор ГГ- G_3) выражает его свойства через $P_j(T)$.
5. Добавочная часть магнитной восприимчивости $\chi_{jj} \sim P_j(T)$ определяется топологией металлического урана.
6. Топология металлического урана прямо связана с тензором u_{ij} . Это разделение металлического урана на пространства C_j (ГГ- G_j) создает анизотропию поверхности Ферми зонных фермионов.
7. «Орбитальное стекло» проявляется в магнетосопротивлении и в эффекте Холла через $P_j(T)$.
8. Добавочное электросопротивление $R(T)$ за счет рассеяния зонных фермионов на ФХС сильно увеличивает его в переходных металлах и дает остаточное электросопротивление $R_0(0)$.
9. Топология «орбитального стекла» создает анизотропию $R_{ij}(T)$ из-за конкуренции разных групп (ГГ- G_j).
10. Аномальный эффект Холла явно выражается через параметры P_3 и P_1 в форме R_{31} и соответствующую константу Холла.
11. Ковалентные $6d-6d$ -связи увеличивают температуру плавления $T_L \cong 10^3$ К на 10^2 К для U и других актинидов, имеющих $6d$ -электроны.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 3: 279 (2019).
2. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 4: 433 (2015).
3. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
4. Ю. П. Ирхин, В. Ю. Ирхин, *Электронное строение и физические свойства переходных металлов* (Свердловск: Уральский государственный университет: 1989).
5. И. Б. Листинг, *Предварительные исследования по топологии* (Москва: Гос. технико-теор. издат.: 1932).
6. Н. Бурбаки, *Общая топология* (Москва: Гос. издат. физ.-мат. лит.: 1959).
7. Н. Чеботарев, *Основы теории Галуа* (Москва: Гос. технико-теор. издат.: 1934).

8. А. В. Дерягин, А. В. Андреев, *ЖЭТФ*, **71**, № 9: 1166 (1976).

REFERENCES

1. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 279 (2019) (in Russian).
2. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 433 (2015) (in Russian).
3. S. V. Vonsovskiy, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
4. Yu. P. Irkhin and V. Yu. Irkhin, *Elektronnoe Stroenie i Fizicheskie Svoystva Perekhodnykh Metallov* [Electron Structure and Physical Properties of Transition Metals] (Sverdlovsk: Ural State University: 1989) (in Russian).
5. J. B. Listing, *Predvaritelnye Issledovaniya po Topologii* [Preliminary Research on Topology] (Moscow: Gos. Tekniko-Teor. Izdat.: 1932) (in Russian).
6. N. Bourbaki, *Obshchaya Topologiya* [General Topology] (Moscow: Gos. Izdat. Fiz.-Mat. Lit.: 1959) (in Russian).
7. N. Chebotarev, *Osnovy Teorii Galua* [The Principles of Galois Theory] (Moscow: Gos. Tekniko-Teor. Izdat.: 1934) (in Russian).
8. A. V. Deryagin and A. V. Andreev, *J. Experimental and Theor. Phys.*, **71**, No. 9: 1166 (1976) (in Russian).