

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

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

Фазовые диаграммы урана и его соединений. III. Свойства U–Co, U–O. Роль «орбитального стекла»

А. И. Мицек, В. Н. Пушкаръ

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

Квантовая теория U^{238} и его сплавов (здесь U–Co и U–O), прежде всего, решает проблему локальных орбитальных моментов L_r в узлах r . В симметричной решётке металлического U организация L_r возможна группами Галуа после односторонней деформации u_{zz} . Ковалентные связи пары ионов U с антипараллельными орбитальными моментами создают «орбитальное стекло» элементов, организованных в группы. Вид параметра $P_z(T)$ «орбитального стекла» определяется антиферромагнетонами (бозонами). Одноосная группа «орбитального стекла» даёт ряд новых эффектов: сильная ферромагнитная анизотропия (ФМА), высший оксид UO_{1+m} и др. Эффекты рассчитаны в представлении многоэлектронных операторных спиноров и флуктуаций химических связей. Интерпретируются экспериментальные данные для намагниченности, температуры Кюри, ФМА Co–U.

Ключевые слова: спин-орбитальная ковалентная связь, «орбитальное стекло», магнитная жёсткость, сверхоксиды.

Квантова теорія U^{238} і його стопів (тут U–Co і U–O), насамперед вирішує проблему локальних орбітальних моментів L_r у вузлах r . У симетричній ґратниці металічного U організація L_r можлива групами Галуа після однічної деформації u_{zz} . Ковалентні зв'язки пари йонів U з антипаралельними орбітальними моментами створюють «орбітальне скло» елементів,

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 Uran and Its Compounds. III. Properties of U–Co, U–O. Role of ‘Orbital Glass’, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 6: 755–765 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.06.0755](https://doi.org/10.15407/mfint.42.06.0755).

організованих в групи. Вигляд параметра $P_3(T)$ «орбітального скла» визначається антиферромагнонами (бозонами). Одноосна група «орбітального скла» дає ряд нових ефектів: сильна магнітна анізотропія (ФМА), вищий оксид UO_{1+m} та ін. Ефекти розраховано в зображенні багатоелектронних операторних спінорів і флуктуацій хімічних зв'язків. Інтерпретуються експериментальні дані для намагніченості, температури Кюрі, ФМА Co–U.

Ключові слова: спін-орбітальний ковалентний зв'язок, «орбітальне скло», магнітна жорсткість, надоксиди.

The quantum theory of U^{238} and its alloys (U–Co and U–O), first of all, solves the problem of orbital moments L_r in sites r . In symmetric lattice (of metal U) L_r organization is possible by Galois groups after one-side deformation u_{3z} . Covalent bonds of U ion pair with antiparallel orbital moments create 'orbital glass' of elements organized in groups. The form of 'orbital glass' parameter $P_3(T)$ is determined by antiferromagnons (bosons). Uniaxial group of 'orbital glass' gives series of new effects: strong ferromagnetic anisotropy (FMA), higher oxide UO_{1+m} , etc. The effects are calculated by means of the method of many-electron operator spinors and chemical bond fluctuations. The experimental data for magnetization, Curie temperature, FMA of Co–U are interpreted.

Key words: spin-orbital covalent bond, 'orbital glass', magnetic hardness, superoxides.

(Получено 4 сентября 2019 г.)

1. РЯД 5f-АКТИНИДОВ, U

Дефицит нейтронов в U^{235} обуславливает его радиоактивность. Стабильный U^{238} бесполезно скапливается в дорогих хранилищах. Актуальность его утилизации привлекает исследователей из разных отраслей науки и техники, но пока используются физические методы.

Первые поиски направлялись к ферромагнетикам, к сплавам с 3d-металлами (Co и др.), см. [1]. Опыты выдали неожиданные факты: резкое падение намагниченности $M(x)$ для $Co_{1-x}U_x$, но резкий рост ферромагнитной анизотропии (ФМА). Так как они не нашли еще достоверного объяснения, то требуется квантовая теория. Даем ее в представлении многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) и флуктуацій химических связей (ФХС).

Аналогичные ионы Co (3d) и U (5f) похожи раздвоением незаполненных оболочек на коллективную (e_g) и локализованную (t_{2g}) [2]. Их амплитуды (ξ_e и ξ_t) для Co, как и (ξ_1 и ξ_2) для U вводятся через МЭОС. Волновая функция Co (узел r)

$$\psi_r^+(Co) = \xi_e D_r^1 + \xi_t D_r^2 + \xi_{\sigma/r\sigma} f_{\sigma}^+, \quad D_r^j \bar{D}_r^j = 1, \quad j = (e; t) = (1; 2) \quad (1.1)$$

и урана (узел R)

$$\psi_{\mathbf{R}}^+(\mathbf{U}) = \xi_1 F_{\mathbf{R}}^1 + \xi_2 F_{\mathbf{R}}^2 + \xi_{\sigma} f_{\mathbf{R}\sigma}^+, \quad F_{\mathbf{R}}^j \bar{F}_{\mathbf{R}}^j = 1. \quad (1.2)$$

Условия локализации относят подоболочки (e_g , $n = 1$) к антисимметричным пространствам Фока (фермионам), а подоболочки (t_{2g} , $n = 2$ электрона) — к симметричным (бозонам) [3]

$$\left[D_{\mathbf{r}}^1, \bar{D}_{\mathbf{r}}^1 \right]_{+} = \delta_{\mathbf{rR}} = \left[F_{\mathbf{r}}^1, \bar{F}_{\mathbf{r}}^1 \right]_{+}, \quad \left[D_{\mathbf{r}}^2, \bar{D}_{\mathbf{r}}^2 \right]_{-} = \delta_{\mathbf{rR}} = \left[F_{\mathbf{r}}^2, \bar{F}_{\mathbf{r}}^2 \right]_{-}. \quad (1.3)$$

Их Фурье-образы (ФХС) для бозонов

$$\left[D_{\mathbf{k}}^2, \bar{D}_{\mathbf{q}}^2 \right]_{-} = \delta_{\mathbf{kq}} / N(1-x), \quad \left[F_{\mathbf{k}}^2, F_{\mathbf{q}}^2 \right]_{-} = \delta_{\mathbf{kq}} / Nx, \quad (1.4)$$

где N — плотность электронов. Функции распределения

$$N_{\mathbf{k}\pm} = [\exp(\beta E_{\mathbf{k}}) \pm 1]^{-1}, \quad \beta = 1/(k_{\text{B}} T), \quad N_{\mathbf{k}}^{(1,2)} = N_{\mathbf{k}\pm}. \quad (1.5)$$

Роль ковалентных взаимодействий часто (иногда бессознательно) игнорируется теоретической физикой. В веществе (твердом теле) их симметрия (топология и т.п.) определяет строение объекта (фазовый состав, спиновый или орбитальный [3] порядок ...). Многоэлектронная теория детализирует их, иногда даже позволяя обосновывать одноэлектронные модели. В основе, конечно, должен лежать аппарат атомных (ионных) волновых функций. Однако группировка связей требует введения групп Галуа ($\Gamma\Gamma-n$) для рядов ионов типа $0z$ ($n = 3$) и формы МЭОС.

Далее E_k — энергии ФХС. Они флуктуируют при ковалентных связях $\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ пары узлов. Полагаем зонную часть $\xi_{\sigma} = \text{const}$, имеем для амплитуд незаполненных оболочек

$$\xi_e^2 + \xi_t^2 = 1 = \xi_1^2 + \xi_2^2. \quad (1.6)$$

Ниже это условие полностью объясняет резкое уменьшение $M_s(x)$ для $\text{Co}_{1-x}\text{U}_x$ уменьшением $\xi_t(x)$ и локального спина $S_r(\text{Co})$. Аналогично должны вести себя другие актиниды.

Для атомной энергетики применяется МОКС-технология, в ней важен оксид урана. Поэтому используем квантовую теорию для понимания свойств U-O. Важную роль во внедрении O^{2-} в решетку U играет ($\Gamma\Gamma-3$), «орбитальное стекло». Вне ($\Gamma\Gamma-3$) пары U-O хаотичны. Внутри ($\Gamma\Gamma-3$) пара $[\text{U}\uparrow-\text{U}\downarrow]$ захватывает пару $[\text{O}(\text{S}\uparrow)-\text{O}(\text{S}\downarrow)]$, их устойчивость обеспечивается, в частности, спин-орбитальными связями $[\text{S}\uparrow-\text{L}\uparrow, \text{S}\downarrow-\text{L}\downarrow]$. Образуется элемент ($\Gamma\Gamma-3$).

Генезис «орбитального стекла» и его организация группами Галуа ($\Gamma\Gamma-3$) вдоль $0z$ ($0z$) дается в разделе 2, вместе с расчетом пара-

метра организации $P_3(T)$ как функционала «антиферромагнонов». Ковалентная связь U_1-Co (e_g) рассчитывается (раздел 3) как электронная структура $Co_{1-x}U_x$ ($x \ll 1$), объясняя резкое падение $M_s(x)$ и $T_c(x)$. Связь U_2-Co (t_{2g}) через «орбитальное стекло» ужесточает магнетизм Co . В разделе 4 объясняется резкий рост ФМА сплава. Захват «орбитальным стеклом» ионов O^{2-} увеличивает $m > 0$ оксида UO_{1+m} (раздел 5).

2. ГЕНЕЗИС «ОРБИТАЛЬНОГО СТЕКЛА»

Организация локальных векторов (здесь L_r) наиболее вероятна спариванием $(L_{r\uparrow}, L_{r\downarrow})$ соседних (r, R) узлов [2]. Играет роль их ковалентная связь

$$H_{\uparrow\downarrow} = -\sum_{rR} \{ \Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}) F_r^2 \bar{F}_R^2 + \Gamma'_u(\rho) u_{jj} F_{r\uparrow}^2 \bar{F}_{R\downarrow}^2 \alpha_L^2 (l_j L_r^j \cdot l_j L_R^j) \}, \quad (2.1)$$

причем принцип ослабления связи $\Gamma(\rho)$ при деформации $u_{jj} > 0$ приводит к условию

$$\Gamma'_u(\rho) < 0. \quad (2.1')$$

Тогда второй член в (2.1) приводит к антиферромагнитной связи

$$\Delta H_{\uparrow\downarrow} = \sum_{rR} A_{jj}(\rho) L_r^j L_R^j, \quad (2.2)$$

где

$$A_{jj} = |\Gamma'_u u_{jj}| \alpha_L^2 K_{rR}[E_k] > 0. \quad (2.3)$$

Связь (2.3) определяет параметр $P_3(T)$ «орбитального стекла» [3] и возбуждения типа «антиферромагнонов» [4]

$$E_k^a = L[A^2(0) - A^2(\mathbf{k})]^{1/2} \sim Ak, \quad N_k^a(E) = [\exp(\beta E) - 1]^{-1} \cong 1 / (\beta E), \quad (2.4)$$

где коррелятор (число «антиферромагнонов» (векторов L_{kl})) для $l = \uparrow, \downarrow$

$$N_k^a = \langle L_{k\uparrow}^+ L_{k\downarrow}^+ \rangle, \quad P_3(T) = 1 - \sum_k N_k^a \cong 1 - QT \quad (2.5)$$

для

$$k_B T > \langle E_k^a \rangle, \quad T_N = T_N(P_3) \sim A_{jj} / k_B. \quad (2.6)$$

Обменный параметр A_{jj} (2.3) анизотропен, следуя симметрии u_{jj} .

Разные фазы имеют симметрию ниже кубической: асимметрия

параметров решетки a_j отражает внутреннюю деформацию u_{jj} . Такой фазе соответствует пространство C_j группы ($\Gamma\Gamma - C_j$). Оценочные величины констант A_{jj} , или температур Нееля $T_N(u_{jj})$, могут быть определены спектроскопией «антиферромагнетиков» (2.4). Линейный их характер

$$E_k^a(0) \cong LA_{jj}k \text{ при } k \ll 0 (T \rightarrow 0) \quad (2.7)$$

известен. Их принадлежность к бозонам упрощает расчет. Тогда

$$P_3(T) = \langle L_r^3 L_r^3 \rangle = 1 - Q_a T \text{ при } T < T_N. \quad (2.8)$$

3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $\text{Co}_{1-x}\text{U}_x$

Нестабильность соответствия подрешеток e_g, t_{2g} иона Со проявляется в нестабильности спонтанной намагниченности $M_s(x)$ его сплавов. Многие сплавы Со вообще теряют ФМ состояние. Проверка [1] показала, что Со-U входит в их число. Простейшее объяснение сего возможно как рост ξ_e (амплитуды e_g -подрешетки) за счет падения ξ_t (спиновой t_{2g} -подрешетки).

Для проверки рассчитываем $\xi_e(x)$, исходя из МЗОС ионов (1.1)–(1.2). Ковалентная связь ($D_r^e - F_r^1$) в представлении ФХС (Фурье-образов МЭОС)

$$H^{\text{cov}} = -\xi_e \xi_1 \sum_{\mathbf{k}} [\Gamma^{e1}(\mathbf{k}) D_{\mathbf{k}} \bar{F}_{\mathbf{k}} + \Gamma^{e1}(0) D_0 \bar{F}_0 + \text{H.c.}], \quad (3.1)$$

где переобозначено $D^e \rightarrow D, F^1 \rightarrow F$. Главный член (второй в (3.1)) дает

$$\Phi_{e1} = -\Gamma^{e1}(0) K_{DF}(0), \quad D_0 F_0 = K_{DF}, \quad \Gamma^{e1}(0) = \Gamma^{e1}(1-x)x \quad (3.2)$$

в ТДП. Увеличению $\xi_e(x)$ препятствует отталкивание Хаббарда

$$H_H^e = (1-x) \sum_{\mathbf{r}} \xi_e^4 (D_{\mathbf{r}} \bar{D}_{\mathbf{r}})(D_{\mathbf{r}} \bar{D}_{\mathbf{r}}) U / 2 = (1-x) U \xi_e^4 / 2. \quad (3.3)$$

Упорядочивающийся сплав предполагает $\Gamma^{e1} > 0$. Варьирование суммы (3.2) и (3.3) дает

$$\xi_e^3 = x \Gamma^{e1} K_{DF} / (2U), \quad \xi_e(x) \sim x^{1/3}, \quad \xi_t^2(x) = 1 - \xi_e^2. \quad (3.4)$$

Оценки (3.4) при

$$\Gamma^{e1} K_{DF} / U \sim 10^{-1} - 1, \quad x^{1/3} \sim 1 \quad (3.4')$$

дают прирост $\Delta \xi_e \sim 1$. Это и наблюдается в [1] как падение

$M_s(x)/M_s(0) \sim 1$. ФХС нарушает стабильность решетки Со.

Температура плавления $T_L(x)$ прямо связана с амплитудой ξ_e , с числом ФХС

$$N_{ed} \sim \xi_e^2 \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}}^e(E_{\mathbf{k}e}). \quad (3.5)$$

Расчет спектра ФХС добавляет прямую связь

$$H^{dd} = (1-x)^2 \left[\sum_{\mathbf{k}} D_{\mathbf{k}} \bar{D}_{\mathbf{k}} \Gamma^{dd}(\mathbf{k}) + D_0 \bar{D}_0 \Gamma^{dd}(0) \right], \quad (3.6)$$

где

$$\Gamma^{dd}(0) - \Gamma^{dd}(\mathbf{k}) = \Gamma_{\mathbf{k}}^{dd} \quad (3.6')$$

и Γ^{ff} — интегральный параметр связей ($F_{\mathbf{r}}^1 - F_{\mathbf{R}}^1$).

Вводим функции Грина

$$G_{\mathbf{k}}^d = \langle \langle \bar{D}_{\mathbf{k}} | D_{\mathbf{k}} \rangle \rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^{jd} = \langle \langle \bar{F}_{\mathbf{k}} | D_{\mathbf{k}} \rangle \rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^{ff} = \langle \langle \bar{F}_{\mathbf{k}} | F_{\mathbf{k}} \rangle \rangle. \quad (3.7)$$

Имеем для уравнения

$$\begin{pmatrix} [E - \Gamma_{\mathbf{k}}^{dd}(1-x) & \Gamma^{e1}(\mathbf{k})(\xi_{s1}/\xi_e) \\ -\Gamma^{e1}(\mathbf{k})(\xi_e/\xi_{s1}) & (E - \Gamma^{ff}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{\mathbf{k}}^d \\ G_{\mathbf{k}}^{ff} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/(1-x)\xi_e^2 N \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

при $\Gamma^{ff} \rightarrow 0$. Получаем

$$\Delta_2 = E[E - \Gamma_{\mathbf{k}}^{11}(1-x)] + |\Gamma^{e1}|^2 \rightarrow 0. \quad (3.9)$$

Корни детерминанта

$$E_{\mathbf{k}}^+ \cong E_{\mathbf{k}1} \cong \Gamma_{\mathbf{k}}^{11}(1-x) - |\Gamma^{e1}|^2 / \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^{11}, \quad (3.10)$$

$$E_{\mathbf{k}}^- \cong |\Gamma^{e1}|^2 / \tilde{\Gamma}_{\mathbf{k}}^{11}(1-x). \quad (3.11)$$

Вклад ФХС (3.10) видоизменяет критерий (3.4) для $\xi_c(x)$.

Намагниченность

$$M_s(x) \sim \xi_t^2 \mu_B S, \quad \xi_t^2(x) = 1 - \xi_e^2 = 1 - q_e x^{2/3} \quad (3.12)$$

даже при малых $x \rightarrow 1/4$, но большом $q > 10$, дает

$$M_s(x) \cong M_s(0)[1 - 0,2q_e] \sim 0,1M_s(0), \quad (3.12')$$

т.е. резкое уменьшение $M_s(x)$, что и обнаружено [1].

Падение среднего спина $M_s(x)$ сопровождается спадом $T_c(x)$.

Обменный гамильтониан для t_{2g} -подрешетки аналогичен (3.6)

$$H^{tt} = -(1-x)^2 \xi_t^2 \sum_{\mathbf{rR}} \Gamma^{tt} D_{\mathbf{r}}^2 \bar{D}_{\mathbf{R}}^2, \quad \langle H^{tt} \rangle \cong (1-x)^2 \xi_t^2 \Gamma^{tt}(0) \quad (3.13)$$

дает после усреднения

$$T_c(x) = T_c(0)(1-x)^2 \xi_t^2 \sim 10^{-1} T_c(0) \sim 10^2 \text{ К.} \quad (3.14)$$

Вывод (3.14) согласуется с наблюдениями [1]

$$T_c \sim 300 \text{ К, т.е. } k_B T_c \ll \Gamma(1), \quad x \cong 1/4, \quad (3.15)$$

что меньше, чем для чистого Со.

4. ЭФФЕКТЫ «ОРБИТАЛЬНОГО СТЕКЛА». МАГНИТОСТРИКЦИЯ И ФМА

Сравним «орбитальное стекло» (как ГГ-3) со спиновой решеткой лантанидов (т.е. Tb, ...). Стабильная (ковалентная) связь 4f-3d-пары (Со, Fe)-(Tb, Dy) и т.п. увеличивает намагниченность $M_s(x)$ сплава. Но добавление U (см. [1, 2]) уменьшает $M_s(x)$. Однако одноосная кооперация $P_3(x, N_3)$ «орбитального стекла» за счет спин-орбитальной связи изменяет ФМА. Это связь магнитных подрешеток (t и 2) для элементов 5f (2) и 3d (t) (3.1).

Рассматриваем (3.1) как косвенную (ковалентную) спин-орбитальную связь

$$\Delta H_{s-o} = -\xi_2 \xi_t \sum_{\mathbf{rR}} \Gamma_{2t} \mathbf{Q}_{FD} \alpha_S \alpha_L (\mathbf{l}\sigma) (\mathbf{L}_r \mathbf{S}_r), \quad (4.1)$$

где

$$\hat{\mathbf{Q}}_{FD} = \langle F_0 \bar{D}_0 \rangle, \quad \hat{\mathbf{g}}_{l\sigma} = (\mathbf{l}\sigma), \quad (4.2)$$

вообще говоря, тензора. Причем \mathbf{Q}_{FD} выражается через интегралы волновых функций ионов Со и U. Расчет ТДП сплава получаем вариациями угловых векторов. Гамильтониан «орбитального стекла»

$$H[\mathbf{L}_r(P_3)] = x^2 \xi_2^2 \sum_{\mathbf{rR}} \gamma_{FF} \mathbf{L}_{r\uparrow} \mathbf{L}_{R\downarrow} - x \xi_2 \xi_t \sum_{\mathbf{rR}} \Gamma_{2t} \mathbf{Q}_{FD} \mathbf{g}_{l\sigma} \mathbf{L}_r \mathbf{S}_R \quad (4.3)$$

добавляет

$$H^{\text{cov}} = \sum_{\bar{\mathbf{rR}}} (\Gamma'_{t2} u_{33} D_{\mathbf{r}}^2 \bar{F}_{\mathbf{R}}^2 + \text{H.c.}) (\alpha_S \alpha_L S_r^3 L_{Rj}^3 + \dots), \quad j = \uparrow, \downarrow. \quad (4.4)$$

Его векторная часть

$$H^{SL} = -\sum_{\mathbf{rR}} A_{\mathbf{rR}} (S_r^3 L_{R\uparrow}^3 - S_r^3 L_{R\downarrow}^3) \quad (4.5)$$

возникает из деформации u_{33} согласно

$$A_{\mathbf{rR}} = K_{t2} u_{33} \alpha_L \alpha_S, \quad (4.6)$$

где

$$K_{t2} = \langle D_{\mathbf{r}}^2 \bar{F}_{\mathbf{R}}^2 \rangle \cong \langle D_0^2 \bar{F}_0^2 \rangle \quad (4.6')$$

интегральное перекрытие волновых $3d(\mathbf{r})$ и $5f(\mathbf{R})$ функций.
Вводим ТДП механической части

$$\Phi_{el} = C_{33} u_{33}^2 / 2 + \dots \quad (4.7)$$

и варьируем сумму (4.7) и (4.5). Имеем спонтанную деформацию (магнитострикцию — МС)

$$u_{33}^s = \alpha_L \alpha_S K_{t2} \langle S^3 L_{\uparrow}^3 - S^3 L_{\downarrow}^3 \rangle. \quad (4.8)$$

Подставляем ее в ТДП и имеем функцию среднего спина $S_0(S_T)$

$$\Phi[S_T] = -[(\alpha_L \alpha_S K_{t2})^2 / C_{33}] \langle (S^3 L_{\uparrow}^3 - S^3 L_{\downarrow}^3)^2 \rangle, \quad \langle (L^3)^2 \rangle = P_3, \quad (4.9)$$

$$\Phi_{MS} = \lambda_{33} u_{33}^2 (S_T^3)^2, \quad \lambda_{33} = [(\alpha_L \alpha_S K_{t2})^2 / C_{33}] P_3(T). \quad (4.10)$$

По принципу соответствия ТДП (4.10) дает гамильтониан ФМА

$$H^{\text{ФМА}} = -K_{33} (S_T^3)^2, \quad K_{33}(T) = \tilde{K}_{33} [M_s(T) / M_s(0)]^2 P_3(T), \quad (4.11)$$

$$S_T^2 = \cos^2 \Theta, \quad P_3(T) = P_0(1 - qT). \quad (4.12)$$

Здесь ТДП ФМА

$$\Phi^{\text{ФМА}} = -K_{33}(T) \cos^2 \Theta, \quad K_{33}(T) = [M_s(T) / M_s(0)]^3 (1 - qT), \quad (4.13)$$

где θ — полярный угол M_s . Температурная зависимость констант ФМА и МС (4.13) и (4.10)

$$K_1(T) \cong K_{33}(T), \quad \lambda_{33}(T) \sim S_T^2 P_3(T) \quad (4.14)$$

содержит спин-волновой фактор [4], как и параметр организации (ГГ-З) $P_3(T)$. Последний фактор определяет линейную зависимость от T константы ФМА (K_1), что и наблюдается в [1]. Это аргумент в пользу генезиса ФМА из «орбитального стекла». Роль (ГГ-З), т.е. «орбитального стекла», в электромагнитных и других свойствах будет исследована дальше.

5. «СУПЕРОКСИД» УРАНА КАК ЭФФЕКТ «ОРБИТАЛЬНОГО СТЕКЛА»

Возможность новых $O_{1+m}U$ при $m > 0$ будет доказана ниже в рамках модели «орбитального стекла». Элементы (ГГ-3), или пары ионов ($U_{\uparrow}-U_{\downarrow}$), связывают не один ион O^{2-} валентной связью, но пару ($O_{\uparrow}^{2-}-O_{\downarrow}^{2-}$) с антипараллельными спинами. Добавочной оказывается спин-орбитальная (ковалентная) связь (L_j-S_j), $j = \uparrow, \downarrow$. Некоторые расчеты ковалентных связей U-O проводим ниже (в МЭОС).

Количество пар ($O_{\uparrow}^{2-}-O_{\downarrow}^{2-}$) совпадает с числом N_3 элементов (ГГ-3). Это добавляет $2N_3$ ионов O^{2-} к числу N валентных пар U^+-O^{2-} . Поэтому полное число ионов O^{2-} увеличивается на $m = 2N_3/N$.

Вводим волновую функцию иона O^{2-} (2 электрона на ковалентной связи)

$$\psi_r^+(O^{2-}) = \xi_p P_r + \xi_b f_u^+, \quad [P_r, \bar{P}_r]_- = \delta_{rR}, \quad P_r = P_{r\sigma} C_{r\sigma}(s_r) \quad (5.1)$$

Ковалентная связь ($O_{\uparrow}^{2-}-O_{\downarrow}^{2-}$) внутри элемента (ГГ-3)

$$H^{pp} = -\sum_{rR} \Gamma^{pp} P_r \bar{P}_R \quad (5.2)$$

конкурирует со связью ($U_{\uparrow,\downarrow}-O_{\uparrow,\downarrow}$)

$$H^{pF} = -\sum_{rR} (\Gamma^{pF} F_r^2 \bar{P}_R + \text{H.c.}), \quad C_{r\uparrow}^F C_{R\uparrow}^p = [1 + \alpha_{LS} L_r^3 s_R^3 + \dots]. \quad (5.3)$$

Возникающая из (5.3) спин-орбитальная связь должна влиять как на магнитные свойства, так и на возможную сверхпроводимость U-O. Такое спаривание может облегчать появление пар Купера.

Полученные из МЭОС (5.2), (5.3) спектры ФХС

$$E_{k,\pm}^{\text{CBF}} = \left\{ \Gamma^{FF} + \Gamma^{pp} \pm \left[(\Gamma^{FF} - \Gamma^{pp})^2 + 4 |\Gamma^{pF}|^2 \right]^{1/2} \right\} / 2 \quad (5.4)$$

оказывают влияние на $P_3(m)$ и на стабилизацию «орбитального стекла», а также на температуру плавления и магнитоэлектрические свойства.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовая теория многих электронов привлекает топологию: организации групп Галуа (ГГ) субъектов. Представление МЭОС в рамках топологии вводит ансамбли ФХС (бозонов или фермионов). Спектры и амплитуды ФХС описывают как структуры металлов, так и их свойства: АФД и МФД. В переходных металлах (ряды Fe (3d), РЗМ (4f), 5f (актиниды, U и др.)) незаполненные оболочки добавляют к ГГ разбиение на группы квазилокальных (ковалентных)

и квазисвободных («зонных») электронов.

Попытки утилизации U^{238} (см. [4]) оказались неутешительными. Однако обнаруженный нами эффект одноосного «орбитального стекла» [3] объясняет данные [1] для $U-Co$ и сверхоксида $O_{1+m}U$ ($m > 0$). Топология представления рядов (ГГ-3) парами ($U\uparrow-U\downarrow$) антипараллельных орбитальных моментов приводит к магнитной жесткости (Co) и захвату O^{2-} элементами (ГГ-3), т.е. росту $m > 0$. Магнетосопротивление $\Delta R_{33}(P_3)$ как функция параметра «орбитального стекла» $P_3(u_{33})$ может быть полезно в технике, меняясь при повороте деформации и ряда (ГГ).

7. ВЫВОДЫ

1. Эффект «орбитального стекла» отличает группу U от ($3d, 4f$)-групп ионов. Имеем новый класс материалов для техники.
2. Ковалентная связь ($3d, e_g-5f, e_g$) увеличивает амплитуду ($3d, e_g$). Это уменьшает на порядок амплитуду ($3d, t_{2g}$) спиновой подрешетки, т.е. $M_s(0)$.
3. Внутри (ГГ-3) ковалентная связь ($5f, t_{2g}-3d, t_{2g}$) создает спин-орбитальную связь $L_r(U)-S_r(Co)$. Увеличивается магнитная жесткость (ФМА).
4. Эффект «орбитального стекла» определяет линейность константы ФМА $K_1(T) \sim P_3(T)$.
5. Очевидно применение «орбитального стекла» к магнитным материалам. Субъекты (ГГ-3), пары ($U\uparrow-U\downarrow$) захватывают O^{2-} пары ($S\uparrow-S\downarrow$), увеличивая $m > 0$ для UO_{1+m} . Предлагается применить этот факт для МОКС-технологии.
6. Эффект «орбитального стекла» представляется универсальным, например, в увеличении ФМА ферросплавов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Дерягин, А. В. Андреев, *ЖЭТФ*, **71**, № 9: 1166 (1976).
2. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука:1984).
3. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь. *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).
4. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 3: 279 (2019).
5. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 9: 1127 (2019).

REFERENCES

1. A. V. Deryagin and A. V. Andreev, *ZhETF*, **71**, No. 9: 1166 (in Russian).
2. S. V. Vonsovskiy, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).

3. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Realnye Kristally s Magnitnym Poryadkom* [Real Crystals with Magnetic Order] (Kyiv: Naukova Dumka: 1978) (in Russian).
4. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 279 (2019) (in Russian).
5. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1127 (2019) (in Russian).