

## 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. Пушкарь

*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  $u_{33}$ . Ковалентные связи пары ионов U с антипараллельными орбитальными моментами создают «орбитальное стекло» элементов, организованных в группы. Вид параметра  $P_3(T)$  «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  $u_{33}$ . 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 антиферомагнонами (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 флуктуаций 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 ( $\xi_e$  и  $\xi_t$ ) для Co, как и ( $\xi_1$  и  $\xi_2$ ) 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  $\text{O}^{2-}$  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

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

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 неустойчивости 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  $\xi_e$  (амплитуды  $e_g$ -подрешетки) за счет падения  $\xi_t$  (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  $\xi_e$ , 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  $\Gamma^{ff}$  — 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  $\theta$  — 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).