

44-я Зимняя школа ПИЯФ

“Физика конденсированного состояния”

Райвола -2010

19 марта 2010



Актиниды в фокусе физики систем с сильными электронными корреляциями

Е.С. Клементьев



*Лаборатория нейтронных исследований
Институт Ядерных Исследований РАН*



*Институт сверхпроводимости и физики твердого
тела*

РНЦ КИ





А.В. Мирмельштейн
РФЯЦ ВНИИТФ, Снежинск



Экспериментальные данные

LLNL - Ливерморская национальная лаборатория имени Э. Лоуренса

LANL - Лос-Аламосская национальная лаборатория

ITU - Институт трансурановых элементов

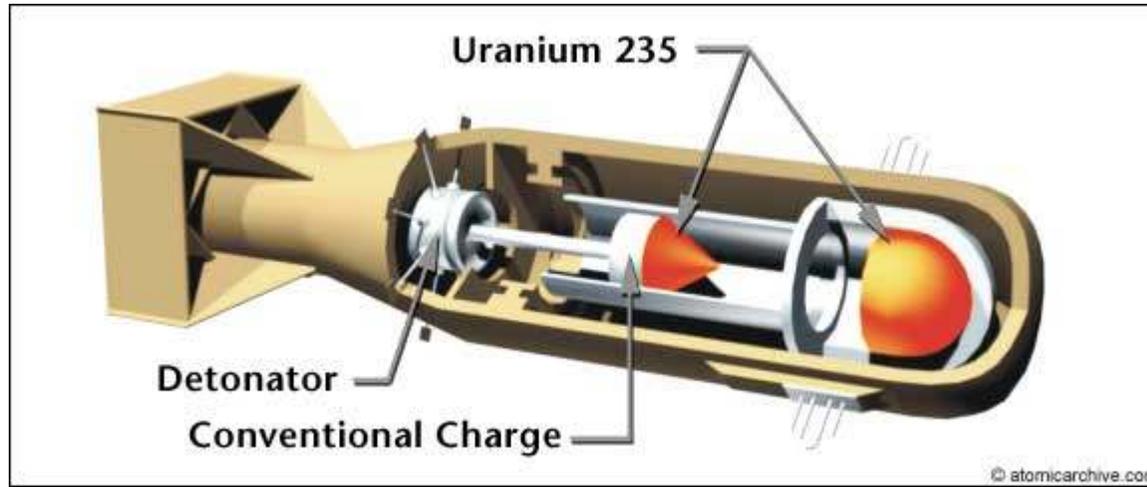
Теоретические исследования

многие центры: LLNL, LANL, Rutgers Un., CEA, ВНИИТФ, ВНИИЭФ, ИФМ, ...

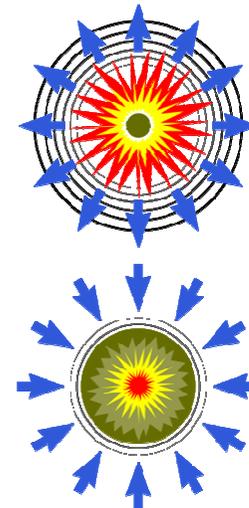
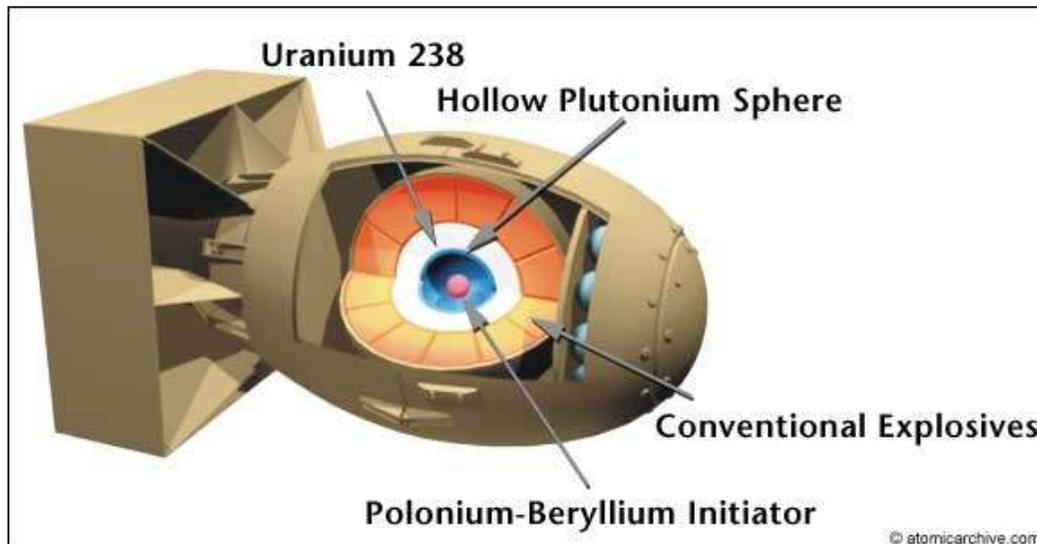


Электронные корреляции помогают в ядерно-физических приложениях

Пушечная схема



Имплозионная схема



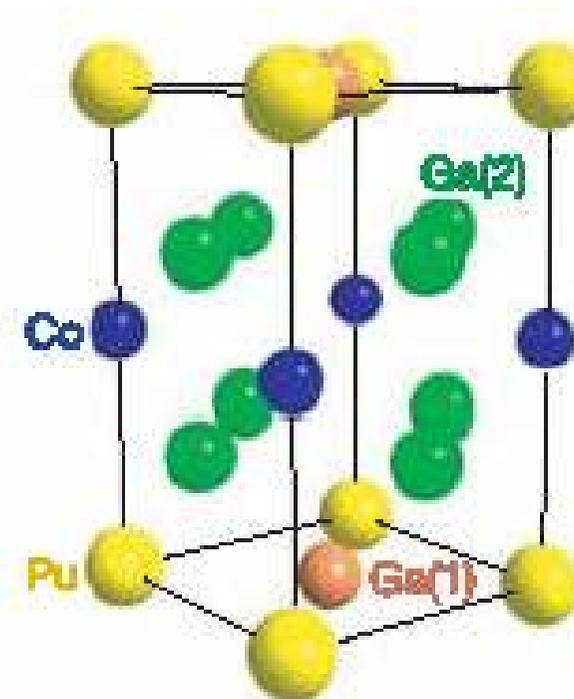
при приложении
небольшого
давления (0.2 GPa)
плутоний
коллапсирует на
23-26% - объемный
коллапс Кондо



Актиниды помогают ФКС

яркий результат последних лет – сверхпроводимость, возникающая в PuCoGa_5 при $T_c \sim 20\text{K}$, выше Nb_3Sn ($T_c \sim 18\text{K}$) !!

Compound	T_c (in K)	Pressure*
CeCu_2Si_2	0.64	Normal
CeCu_2Ge_2	0.65	$p > 75$ kbar
CePd_2Si_2	0.5	$p > 27$ kbar
CeRh_2Si_2	0.4	$p > 9$ kbar
CeCu_2	0.15	$p > 60$ kbar
CeIn_3	0.2	$p > 24$ kbar
UPt_3	0.5	Normal
UBe_{13}	0.85	Normal
UPd_2Al_3	2	Normal
UNi_2Al_3	1	Normal
URu_2Si_2	0.8	Normal
UGe_2	1	$p > 12$ kbar
URhGe	0.28	Normal
Am	0.79	Normal





Приложения актинидов и основные проблемы

приложения актинидов

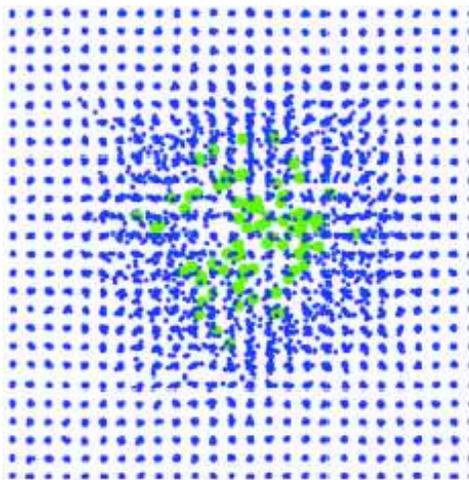
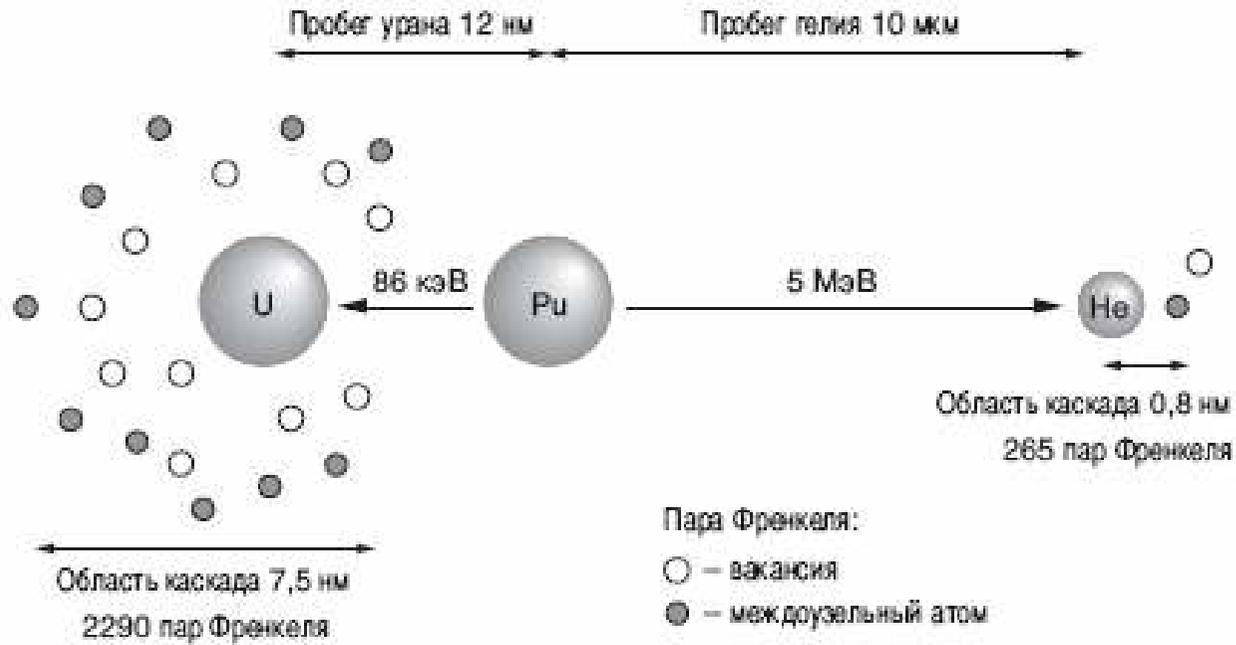
- первичные ядерные заряды
- атомная энергетика
- реакторы деления, радиоизотопные источники тепла

проблемы, связанные с актинидами

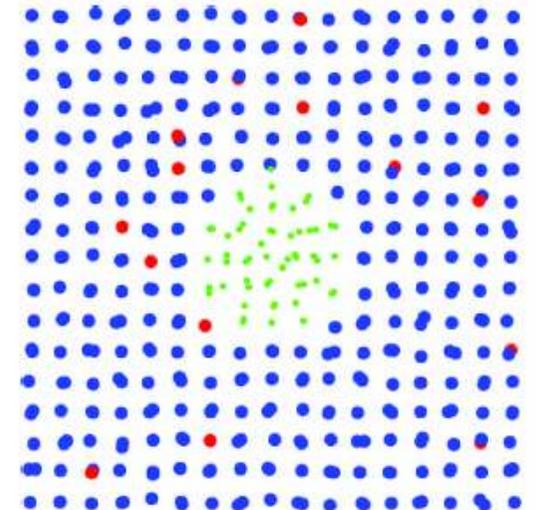
- старение оружейных актинидов
- хранение избыточных актинидов
- иммобилизация актинидов



Радиационно-индуцированные дефекты в актинидах



пузырьки радиогенного гелия





Ядерно-физические свойства актинидов

Период полураспада изотопов, годы:

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
²²⁷ Ac 22	²³² Th 14 млрд.	²³¹ Pa 32760	²³⁵ U 700 тыс.	²³⁸ Np 2.1 млн.	²³⁹ Pu 24110	²⁴¹ Am 432	²⁴⁵ Cm 8500	²⁴⁷ Bk 1400	²⁵² Cf 2.5					
			²³⁸ U 4.5 млрд		²⁴² Pu 373000	²⁴³ Am 7370	²⁴⁷ Cm 15 млн.		²⁴⁹ Cf 351					
					²⁴⁴ Pu 82 млн.									

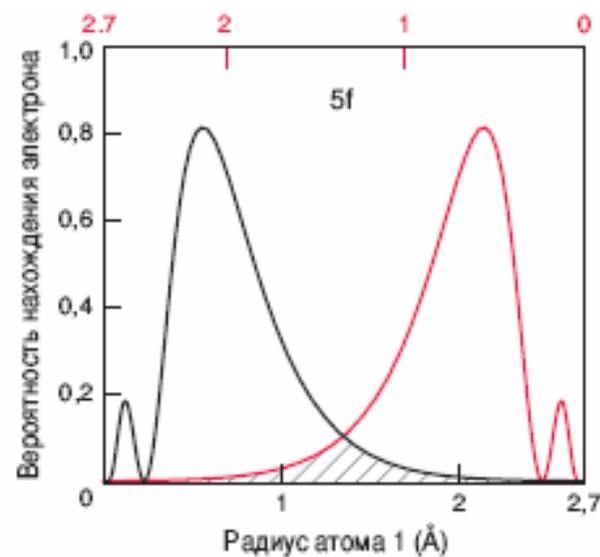
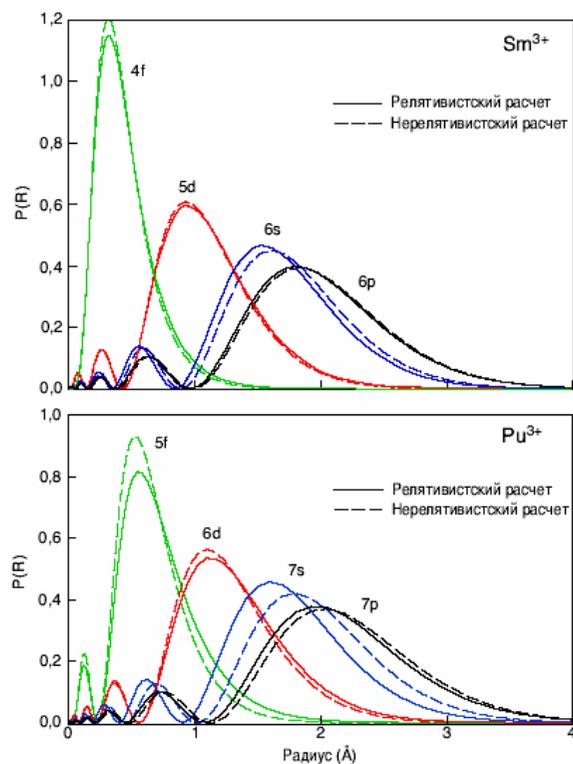
при периоде полураспада, меньшем ~ 100 000 лет, количество дефектов, индуцированных распадом за характерное для эксперимента время, создает большие проблемы при исследовании материала как твердого тела с коллективными эффектами (магнетизм, сверхпроводимость, любые когерентные явления) саморазогрев - еще одна проблема



Главные игроки - 5f электроны

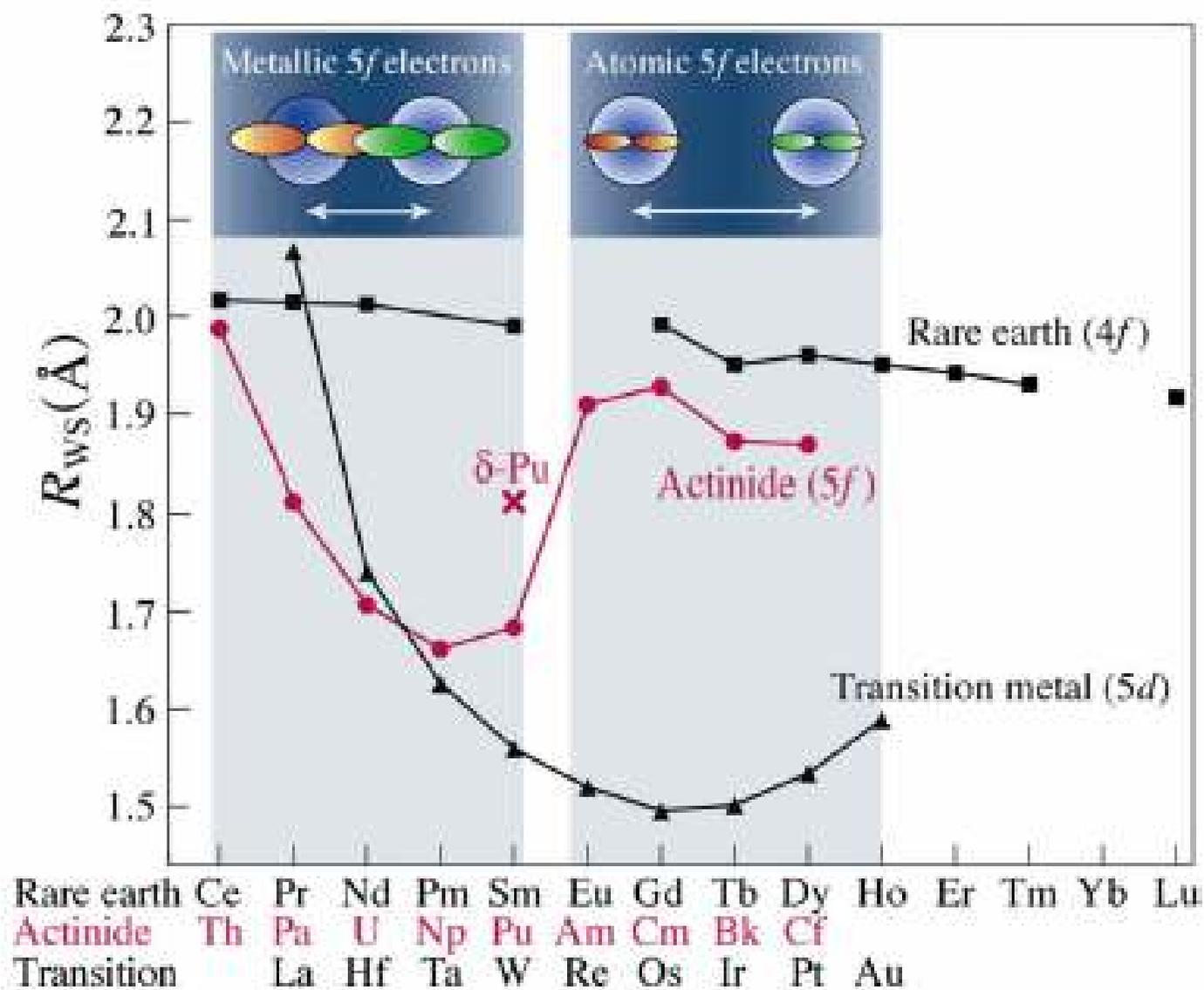
электронные конфигурации свободных атомов, число 5f- электронов, валентности в хим. соединениях:

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
$6d^1 7s^2$	$6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^6 7s^2$	$5f^7 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^9 7s^2$	$5f^{10} 7s^2$	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
0	0	2	3	4	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14
3	4	4, 5	4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3	3, 4	3	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	3



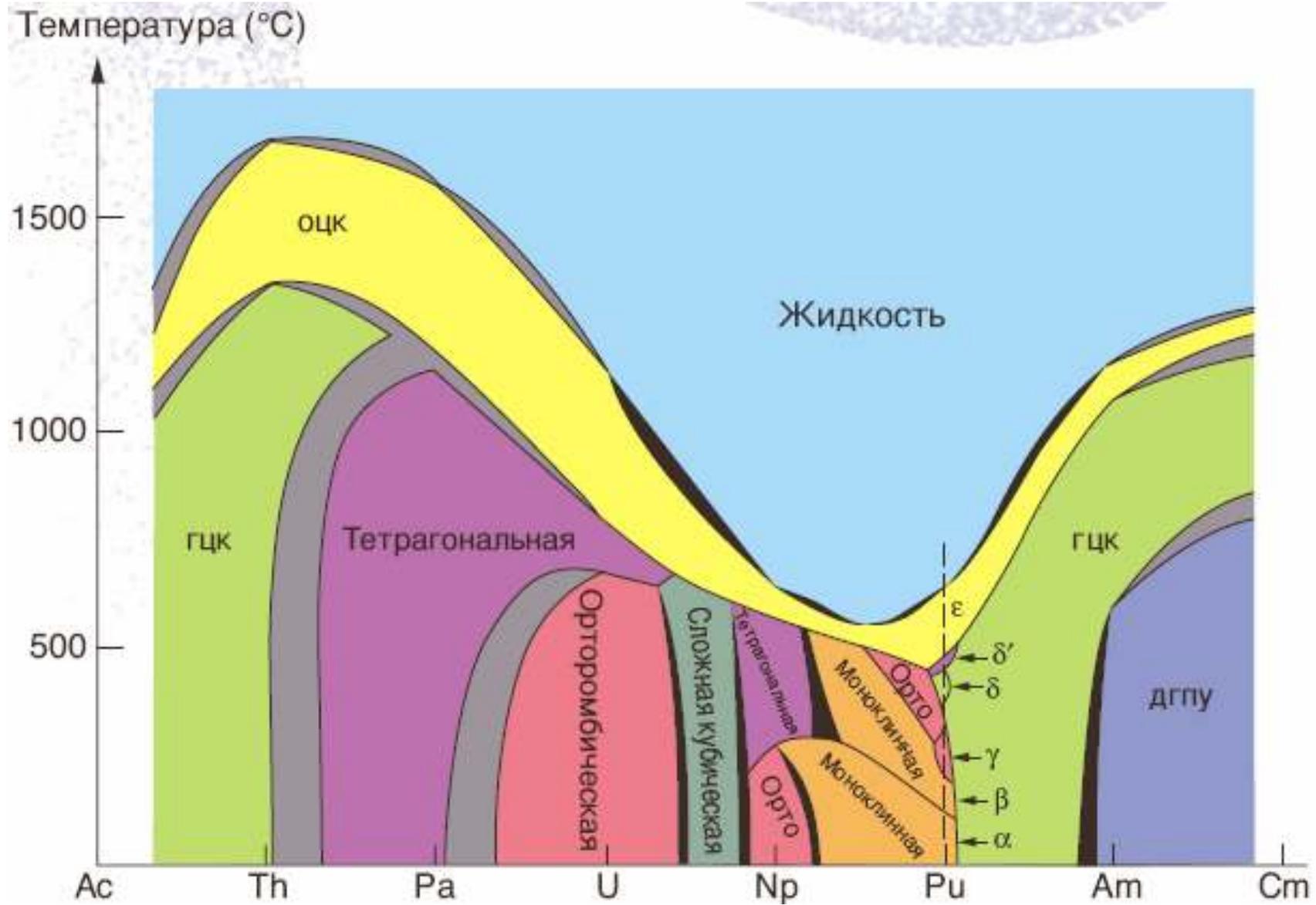


Переход от делокализованного к локализованному состоянию



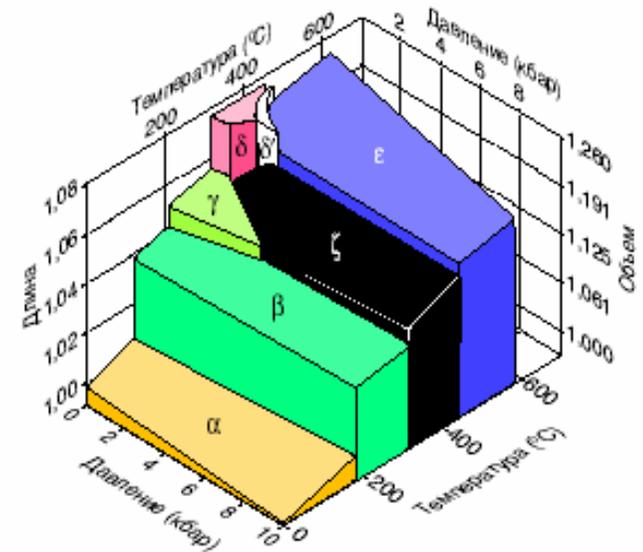
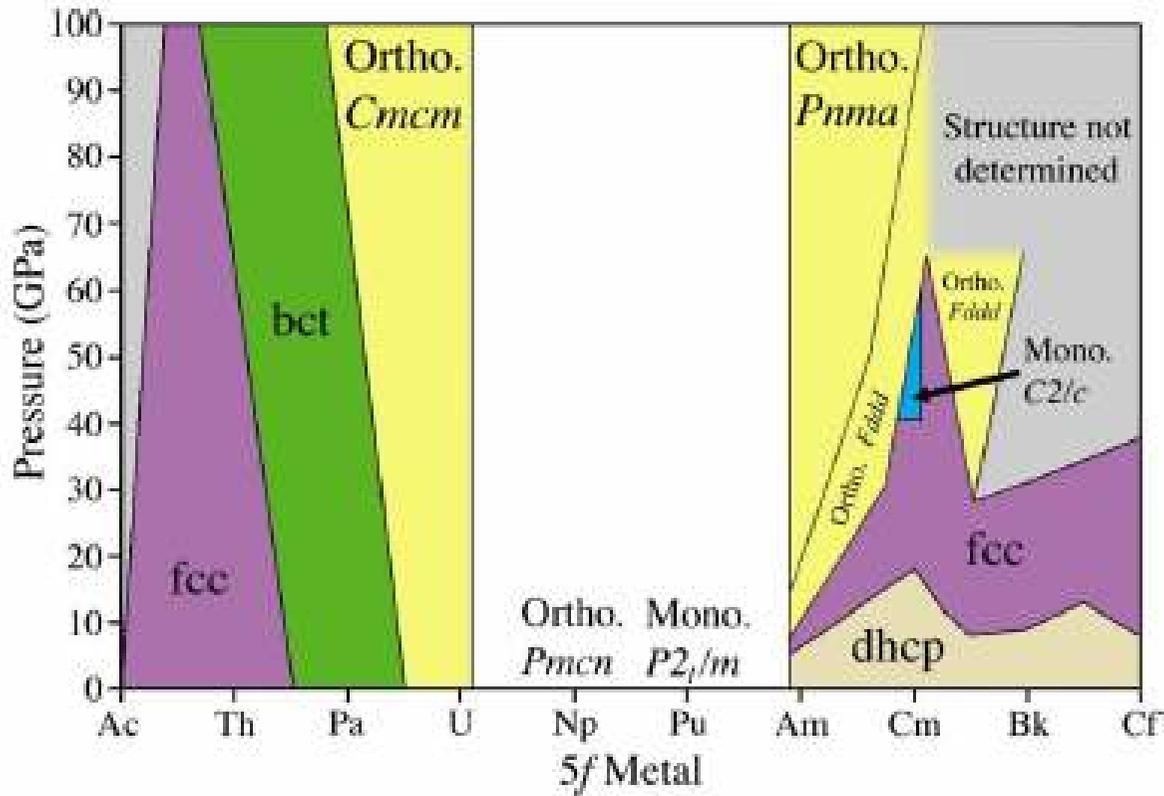


Кристаллические фазы актинидов





Фазы актинидов под давлением





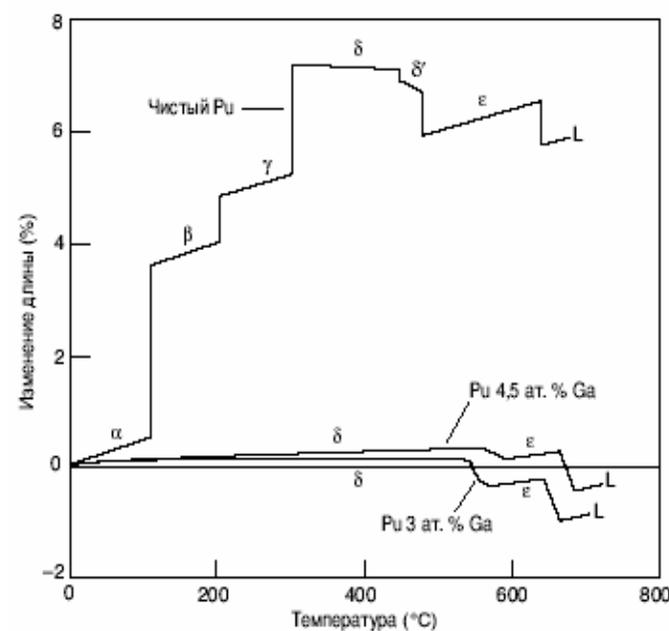
Фазы плутония



Pu 94

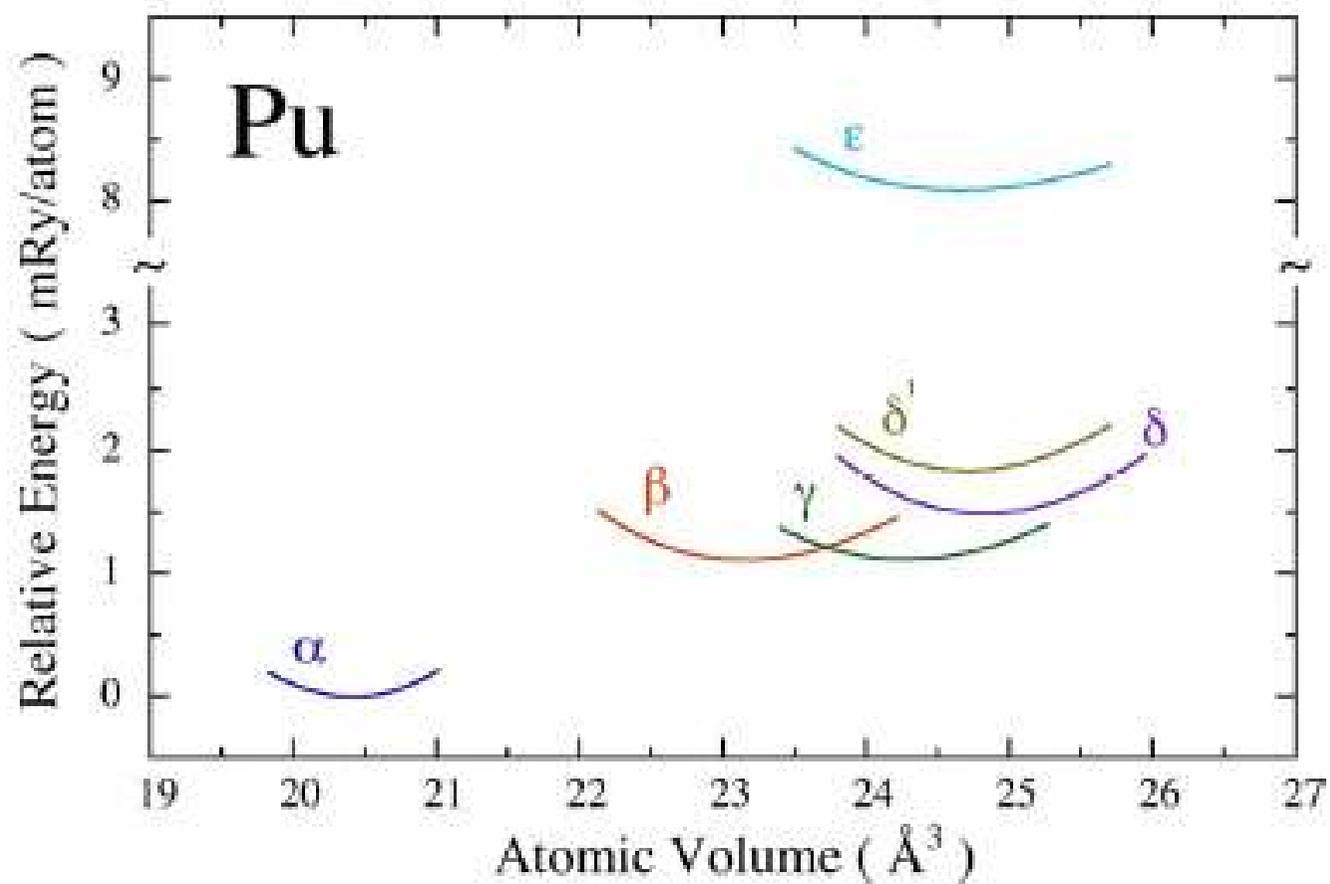
Plutonium

244.0642





Описание фаз плутония





Мотивация: яркие эффекты, аномалии, рекорды

сверхпроводимость в PuCoGa_5 $T_c \sim 20\text{K}$

сложнейшая фазовая диаграмма

ГЦК фаза имеет наименьшую плотность

рекордный для элементов коэффициент Зоммерфельда - 65 и 17 $\text{mJ}/(\text{mole K}^2)$

аномально высокий коэффициент термического расширения, причем как положительный, так и отрицательный

коллапс электронной оболочки с уменьшением объема на 26%

балансирование электронов между локализацией и делокализацией



Основные состояния в металлах

Классификация металлов по типу основного состояния

Сверхпроводники

Магнито-упорядоченные
системы с локальными
магнитными моментами

Зонные магнетики, системы
с волнами спиновой
плотности

Кондо-системы с
немагнитным основным
состоянием
(многочастичный синглет):

- тяжелые фермионы
- промежуточная валентность
- Кондо-изоляторы



Новый взгляд на периодическую систему. Переходные металлы

Частично заполненная оболочка

Магнетизм

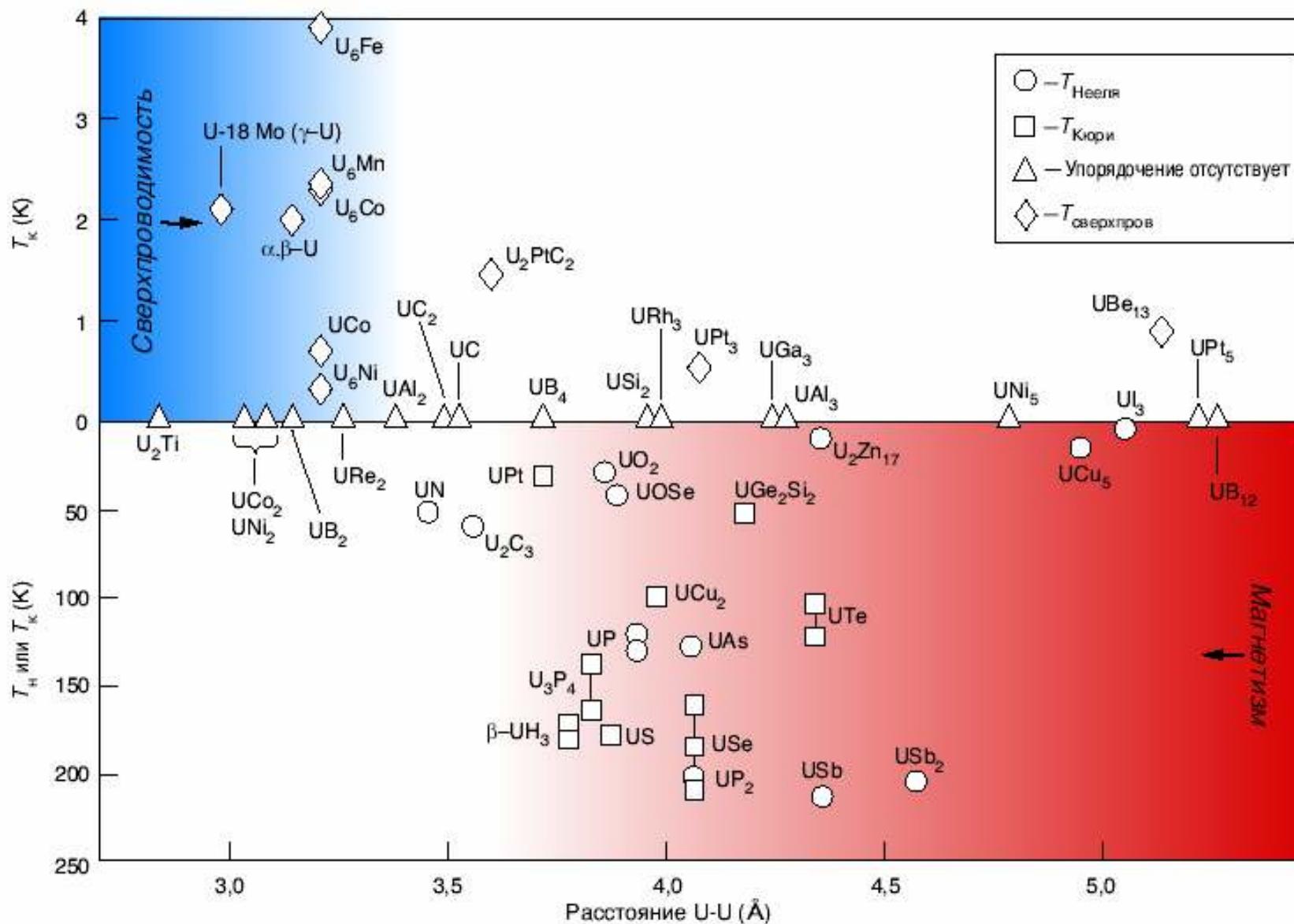
4f	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
5f	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
3d	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn				
4d	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd				
5d	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				

Сверхпроводимость

Элементы, расположенные вблизи диагонали, демонстрируют наиболее сложное и интересное поведение (валентная нестабильность, тяжелые фермионы, волны спиновой плотности, необычные магнитные свойства, ...)



Критерий Хилла для соединений урана





Электроны каких элементов балансируют между делокализацией и локализацией в металлах и сплавах?

4f элементы

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4f ⁰	4f ⁰ /4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵ /4f ⁶	4f ⁶ /4f ⁷	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹² /4f ¹³	4f ¹³ /4f ¹⁴	4f ¹⁴
3+	3+/4+	3+	3+	3+	2+/3+	2+/3+	3+	3+	3+	3+	3+	2+/3+	2+/3+	3+

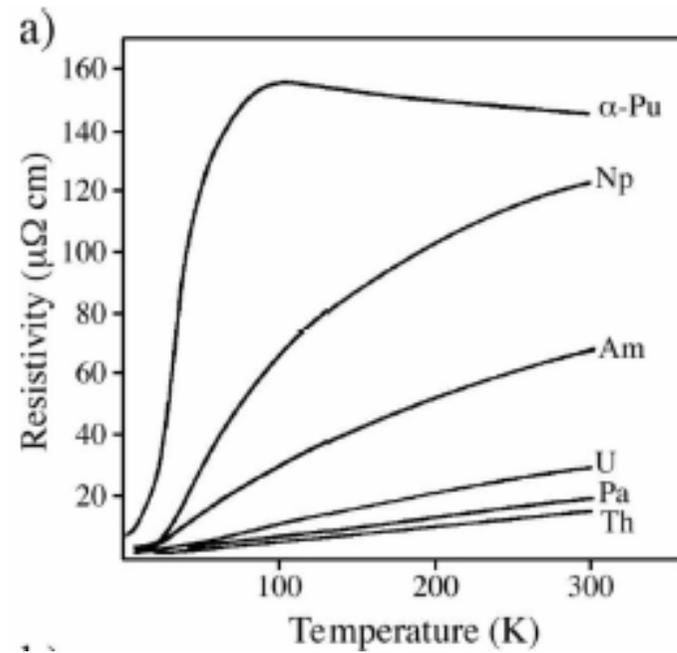
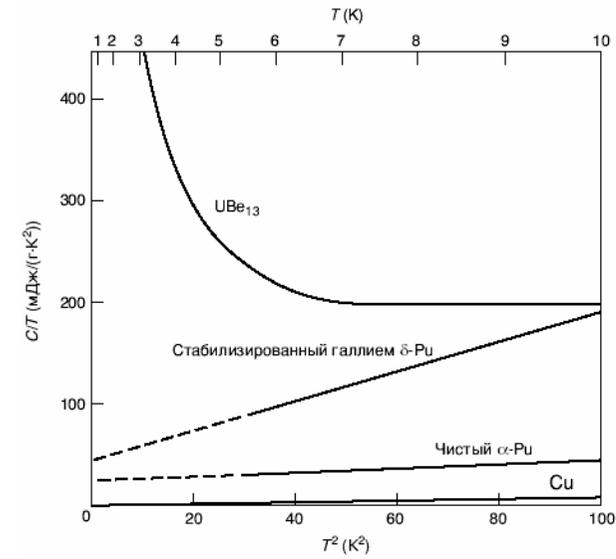
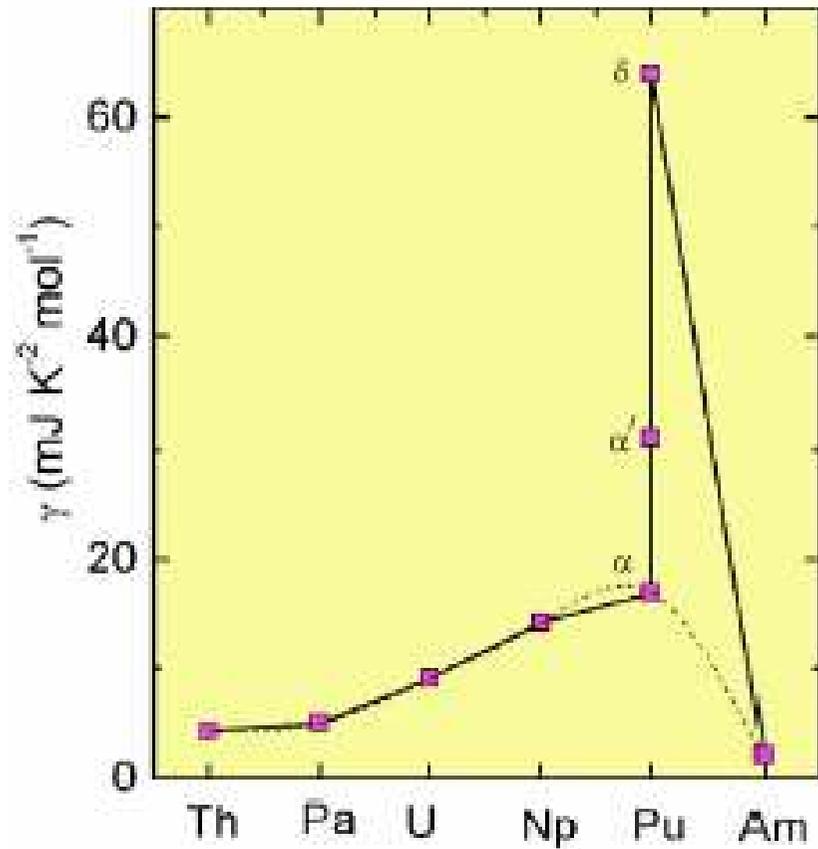
5f элементы

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
5f ⁰	5f ⁰	5f ¹ или 5d ¹	5f ² /5f ³	5f ³	5f ⁵ /5f ⁶	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹² ?	5f ¹³ ?	5f ¹⁴
3+	4+	3+	3+/4+	3+	2+/3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+

4f элементы, расположенные вблизи начала, конца, а также середины ряда, демонстрируют нестабильность f-электронных состояний из-за близости к энергетически выгодным конфигурациям с пустой, заполненной, наполовину заполненной 4f оболочкой. В случае актинидов наблюдается более сложная картина.



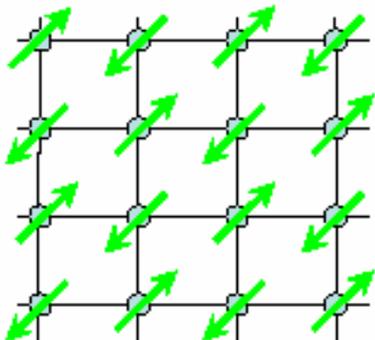
Макроскопические свойства актинидов



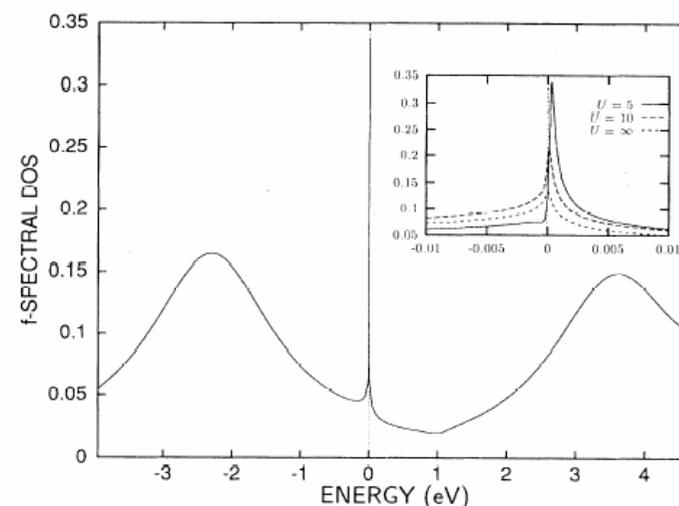
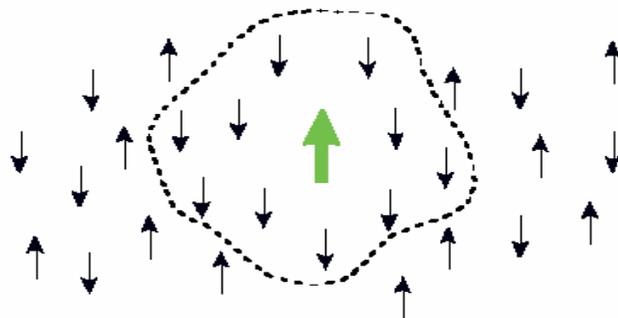


Кондо-системы в фундаментальной физике

обычный магнетик



Кондо-система



Проблемы и концепции физики конденсированных сред, связанные с Кондо-системами:

- описание электронов, балансирующих между делокализацией и локализацией
- учет сильных корреляций, тяжелые квазичастицы
- квантовые критические точки
- необычная (нефононная) сверхпроводимость (текущий рекорд $T_c \sim 20\text{K}$ в PuCoGa_5)
- "Emergence" - концепция
- реализация асимптотической свободы при высоких энергиях, физика конфайнмента

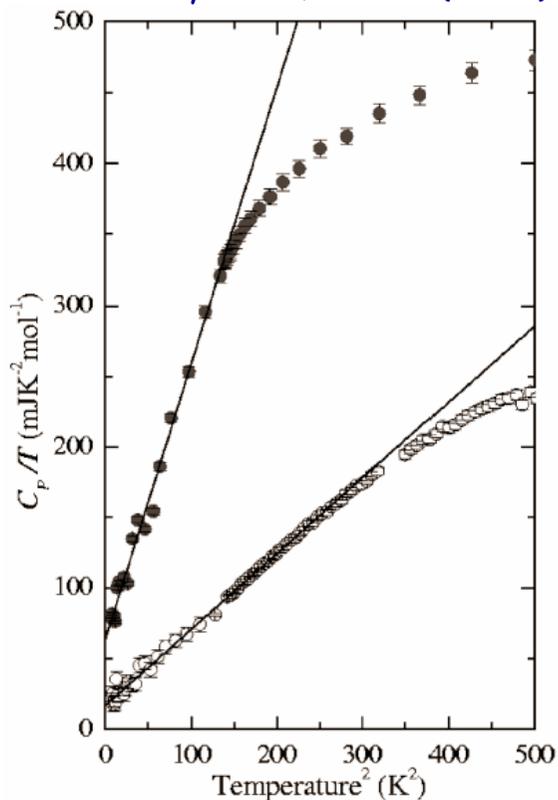
From Wikipedia, PRL, Nature:

"The Kondo effect is the first known example of [asymptotic freedom](#) in physics, in which the coupling becomes non-perturbatively strong at low temperatures/low energies. In the Kondo problem, this refers to the interaction between the localized magnetic impurities and the itinerant electrons ..."



Макроскопические свойства плутония и первые указания на промежуточную валентность (ПВ)

J. Lashley et al., PRL 91 (2003)



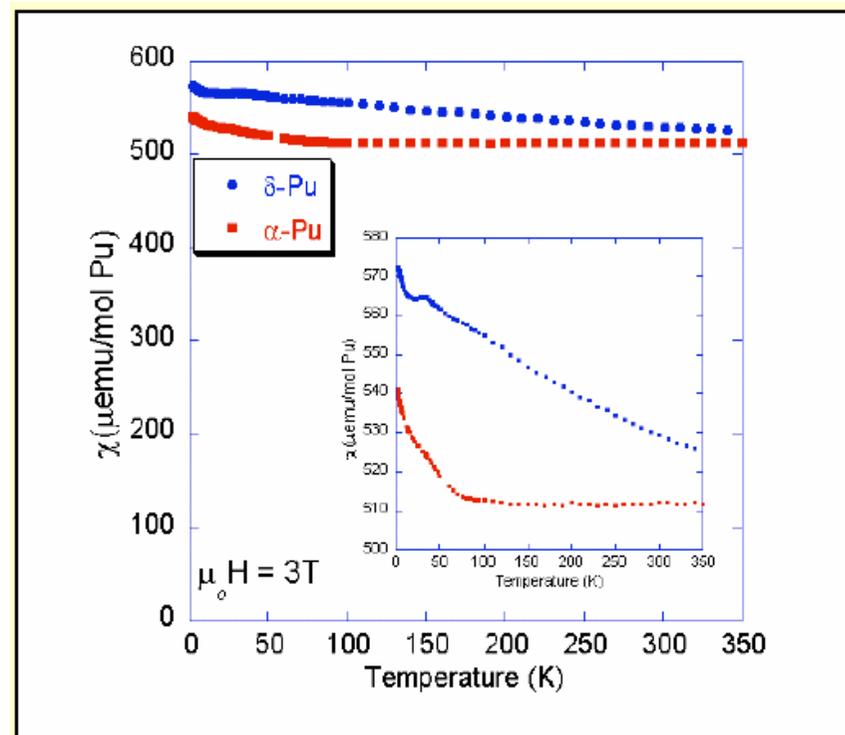
коэффициент Зоммерфельда

$\gamma = 40-65 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ в δ -Pu

$\gamma = 17 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ в α -Pu

Такие значения типичны для ПВ систем

M.J. Fluss, US-Russian Pu Workshop 2006



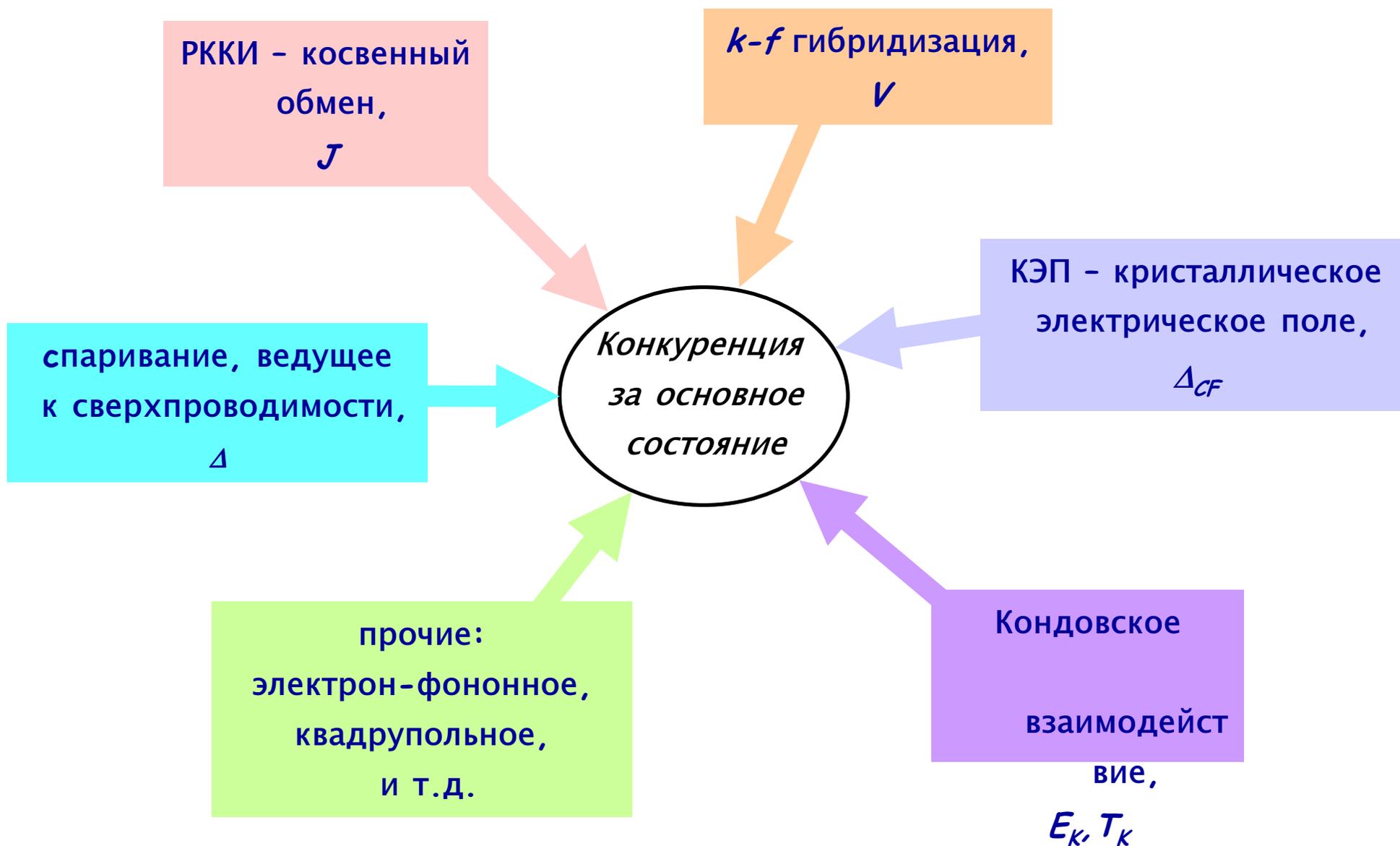
Магнитная восприимчивость

- парамагнетизм до самых низких температур
- Паулиевская восприимчивость усиленного типа

Типично для ПВ систем с высокой T_K



Основные взаимодействия в металлах с магнитными ионами





Энергетические масштабы в плутонии

1) Кондо

наша оценка

J. Nucl. Mat. 444 (2007)

$$E_K \sim 26 \text{ meV}$$

$$T_K \sim 300\text{K}$$

первопринципный расчет:

$$T_K \sim 340\text{K}$$

Han&Wan&Savrasov,

PRB 78 (2008)

1) РККИ

первопринципный

расчет:

$$T_K \sim 134\text{K}$$

Han&Wan&Savrasov,

PRB 78 (2008)

3) КЭП

$$\Delta_{\text{кэп}} \sim 20 \text{ meV} \\ (230\text{K})$$



Универсальное поведение. Критерий Вильсона

основные параметры

$\langle n_f \rangle$ (фракц.) заселенность f-оболочки

N эффективная кратность вырождения
основного состояния

E_0 энергия Кондо

теплоемкость

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

магнитная восприимчивость

$$\chi(0) = N_A \mu_{eff}^2 \langle n_f \rangle \frac{1}{3E_0}$$

Универсальное соотношение

(критерий) Вильсона

$R \sim 2$ в большинстве Кондо-систем

$$R = \frac{\chi / \mu_{eff}^2}{\gamma / \pi^2 k_B^2} = \frac{N}{N-1}$$

	δ -Pu	CeNi	α -Pu	α -Ce _{0.8} Th _{0.2}
$\gamma, \text{mJ}/(\text{mol K}^2)$	65	65	17	17.4
E_0, meV	26	26	98	138
$\chi_{\text{calculated}}, \mu\text{emu/mol}$	540	2290	140	381
$\chi_{\text{experimental}}, \mu\text{emu/mol}$	550	2000	510	540

Да

Да

Нет

Да (+/-)



Универсальное поведение. Соотношение Кадоваки-Вудса

В простых металлах при низких температурах электросопротивление пропорционально температуре в степени от 3 до 5.

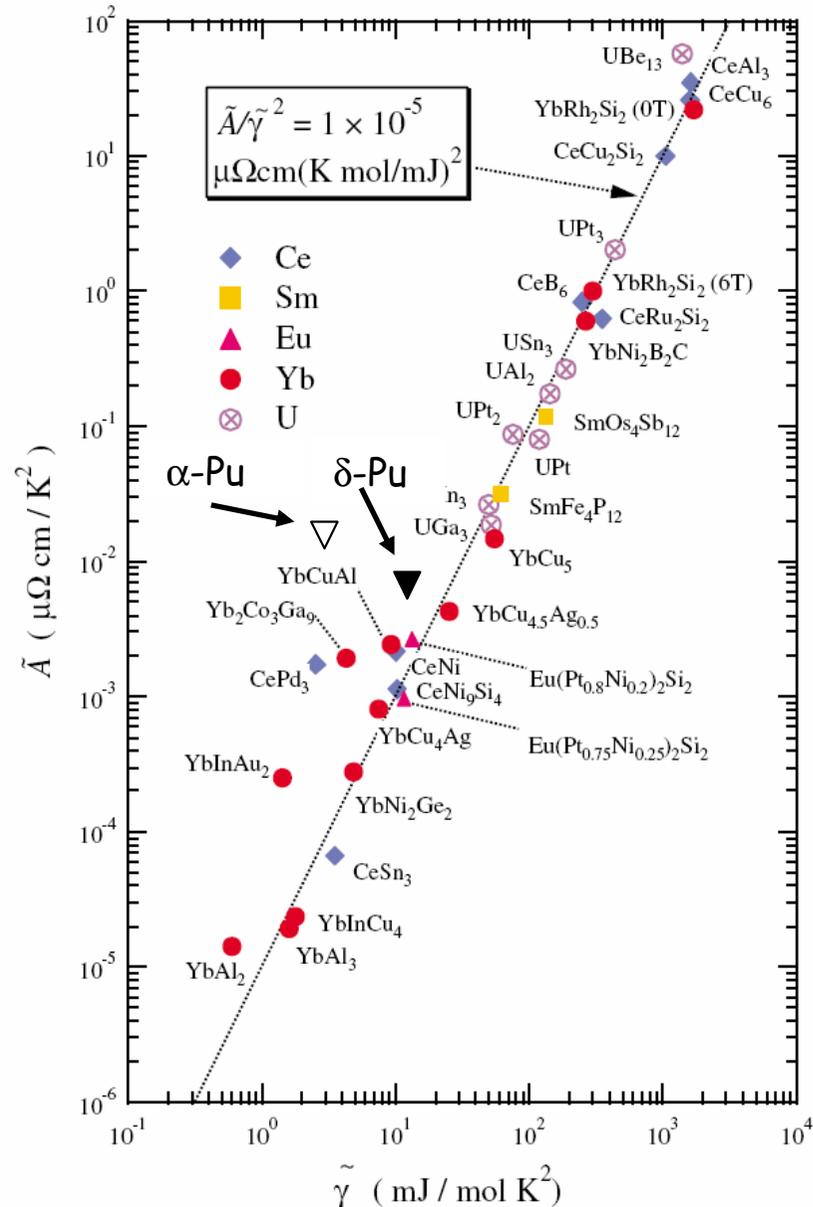
В Кондо-системах наблюдается Ферми-жидкостное поведение $\rho = A T^2$

Коэффициент A квадратичного транспортного члена и коэффициент γ при линейном вкладе в теплоемкость связаны универсальным соотношением Кадоваки-Вудса

$$A/\gamma^2 = 10^{-5} \mu\Omega \text{ cm} (\text{K mol/mJ})^2$$

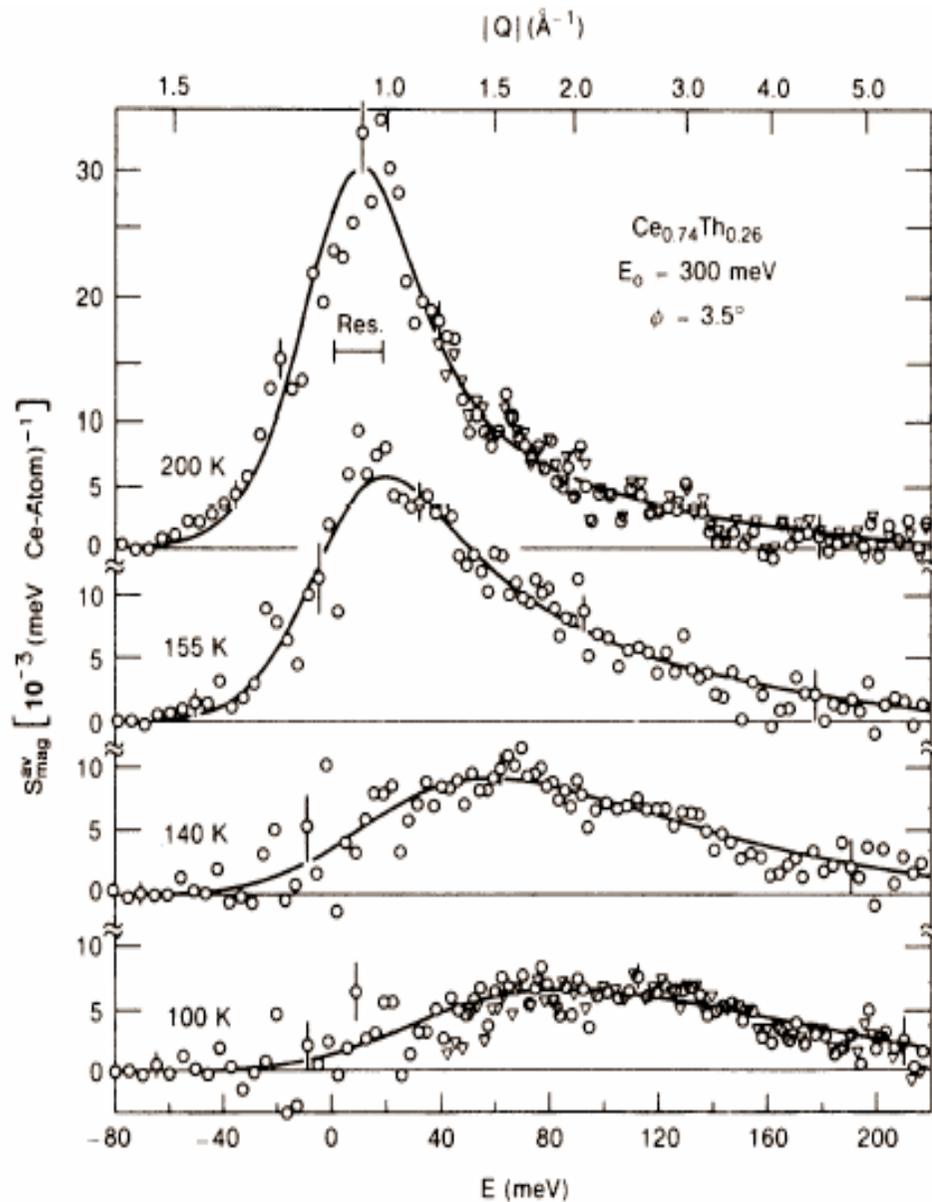
После некоторой модификации данного соотношения (учета кратности вырождения основного f -мультиплета) практически все Кондо-системы на основе Ce , Yb , Sm , Eu , Tm , U , и Pu ложатся на одну универсальную зависимость.

Отклонение возникает в случае NFL (нефермижидкостных) Кондо-систем.





Нейтронная спектроскопия аномальных систем

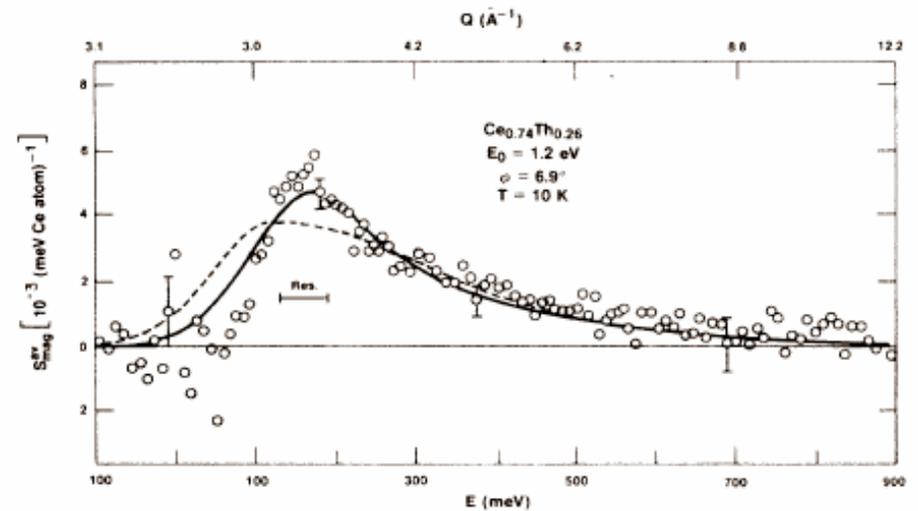


Наличие температурного множителя делает даже квазиупругий пик сильно асимметричным и сдвигает максимум вправо на величину \sim полуширины

Флуктуационно-диссипационная

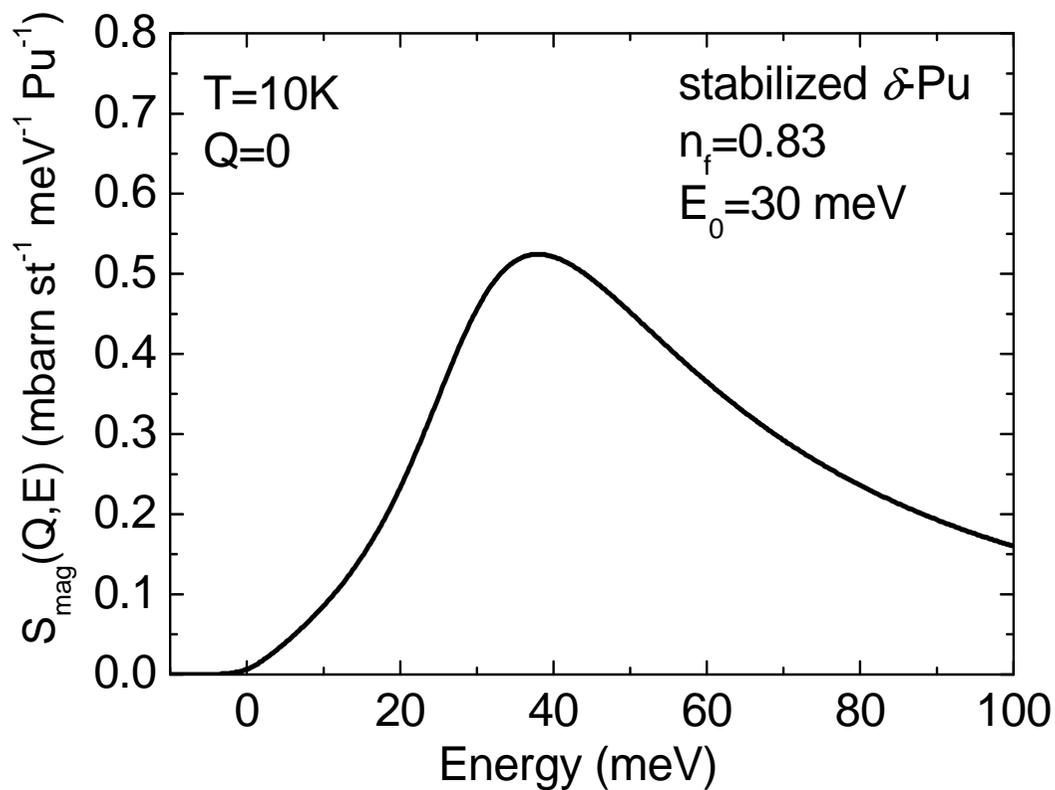
теорема

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{\hbar}{\pi} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \text{Im}\chi(\vec{Q}, \omega)$$





Расчет магнитного спектрального отклика для δ -Pu



Спектральная функция:

$$S(Q, E) = \frac{C\chi(Q)F^2(Q)}{(1 - \exp(-E/k_B T))} \frac{\alpha E}{u^2(u^2 + 4\alpha^2)} \left[\alpha \ln((1-u^2)^2 + 4u^2\alpha^2) + |u| \left(\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left(\frac{1-u^2}{2|u|\alpha} \right) \right) \right]$$

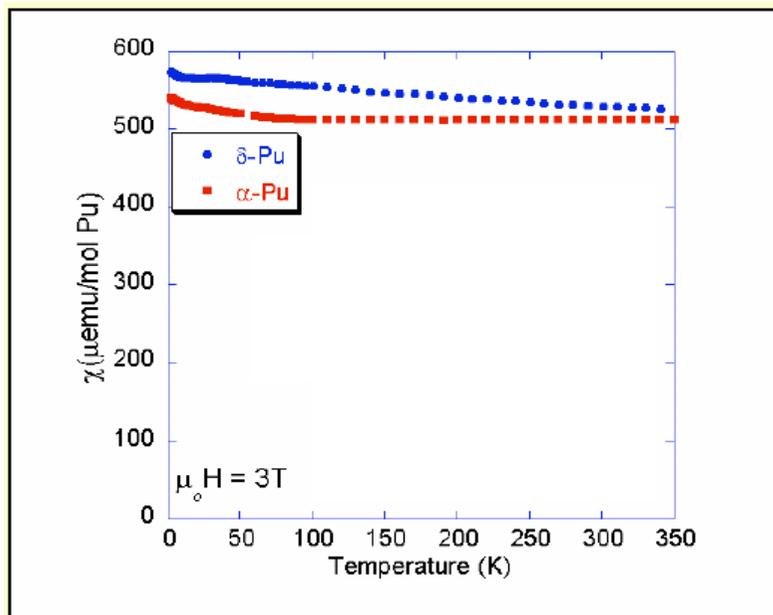
$$u = E / E_0$$

$$\alpha = \sin(\pi \langle n_f \rangle / N)_0$$

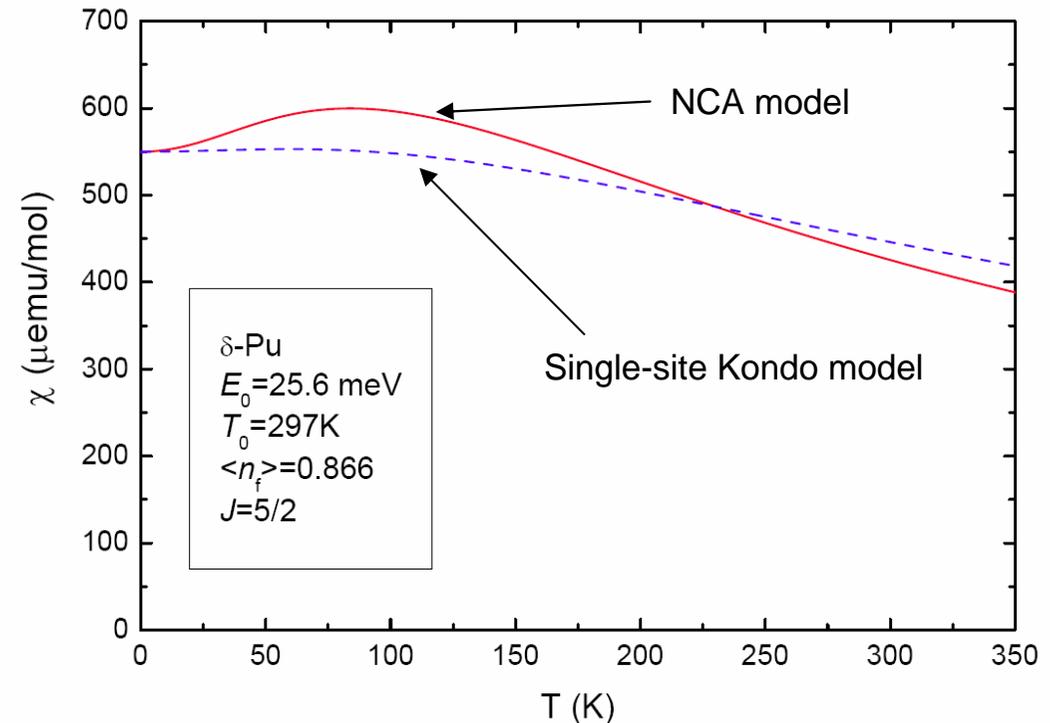


Проблема: температурная зависимость магнитной восприимчивости Pu

эксперимент (М.Фласс и др.)



наши расчеты в рамках 2х конфигураций



При $T < 150\text{K}$ расчет согласуется с экспериментом, при $T > 150\text{K}$ проблема остается: расчет не в состоянии обеспечить практическое отсутствие температурной зависимости магню восприимчивости при высоких T

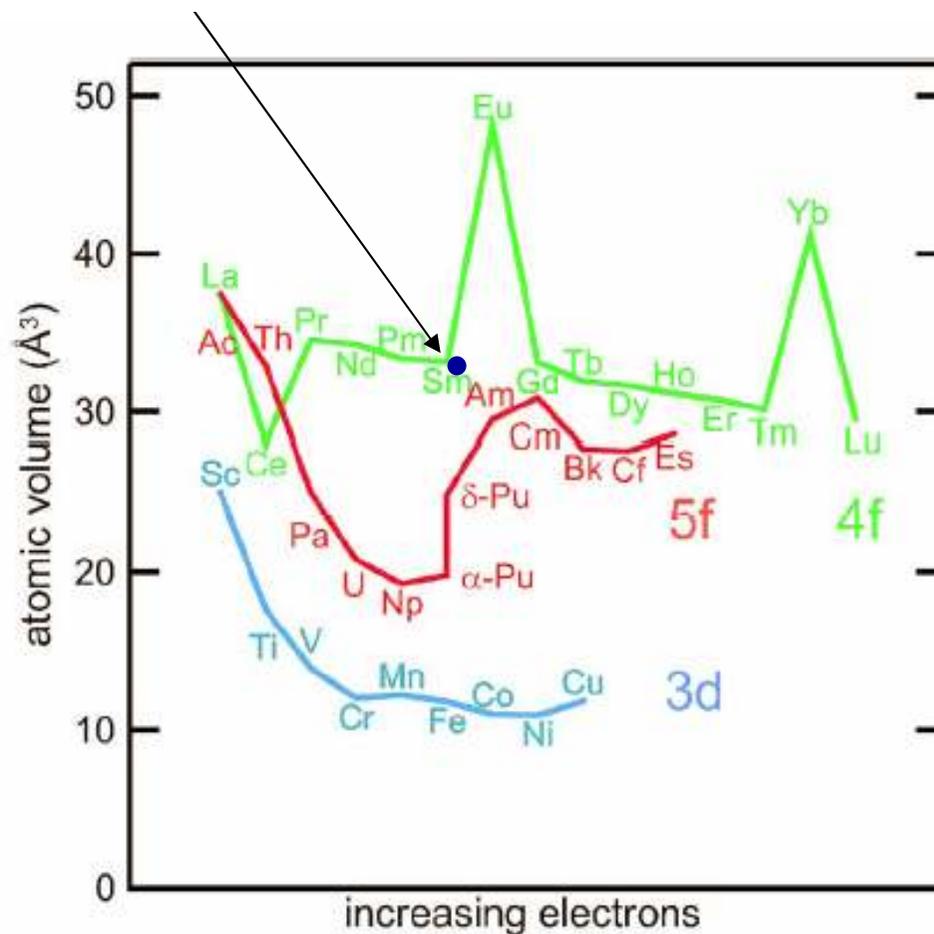


Конфигурации Pu²⁺, Pu³⁺ и Pu⁴⁺

ожидаемое положение для Pu в рамках 2х конфигураций: 2+ и

3+
В наивной физической картине флуктуаций между конфигурациями 2+ и 3+ (число f электронов >5) следует ожидать намного большего эффективного размера плутония чем в реальности. Подобный подход работает для ПВ ионов Sm, Eu и Yb.

Малый размер ионов Pu в металле свидетельствует о примеси конфигурации Pu⁴⁺





Обоснование множественной промежуточной валентности

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

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



Множественная промежуточная валентность в плутонии

Valence	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
7+															
6+															
5+															
4+															
3+															
2+															

Pu и **Am** являются уникальными элементами с 2мя направлениями флуктуаций



Концепция множественной промежуточной валентности в Pu

Схематично

$$|\psi\rangle = (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+}) |5f^n k\rangle + \varepsilon_{2+} |5f^{n+1}\rangle + \varepsilon_{4+} |5f^{n-1} k k\rangle \quad \text{Множественная ПВ}$$

$$|\psi\rangle = (1 - |\varepsilon_f|) |5f^n k\rangle + |\varepsilon_f| |5f^{n+1}\rangle \quad \text{Обычная ПВ}$$

ион	Pu	Pu ³⁺ ↔ Pu ²⁺	Pu ³⁺ ↔ Pu ⁴⁺
базовая конфигурация f^n	Pu ³⁺ : $5f^5$	Pu ³⁺ : $5f^5$ ($\varepsilon_f=0$)	Pu ³⁺ : $5f^5$ ($\varepsilon_f=0$)
альтернативные конфигурации $f^{n\pm 1}$	Pu ²⁺ : $5f^6$ & Pu ⁴⁺ : $5f^4$	Pu ²⁺ : $5f^6$ ($\varepsilon_f=-1$)	Pu ⁴⁺ : $5f^4$ ($\varepsilon_f=1$)
число f -электронов	$5 - \varepsilon_{4+} + \varepsilon_{2+}$	$5 - \varepsilon_f$	$5 - \varepsilon_f$
валентность	$3 + \varepsilon_{4+} - \varepsilon_{2+}$	$3 + \varepsilon_f$	$3 + \varepsilon_f$
относительная заселенность	<i>нет смысла</i>	$n_f = 1 - \varepsilon_f $	$n_f = 1 - \varepsilon_f $

$$\chi(T) = \varepsilon_{4+} \chi_{4+}(0) \xi_{4+}(T) + (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+}) \chi_{3+}(0) \xi_{3+}(T)$$

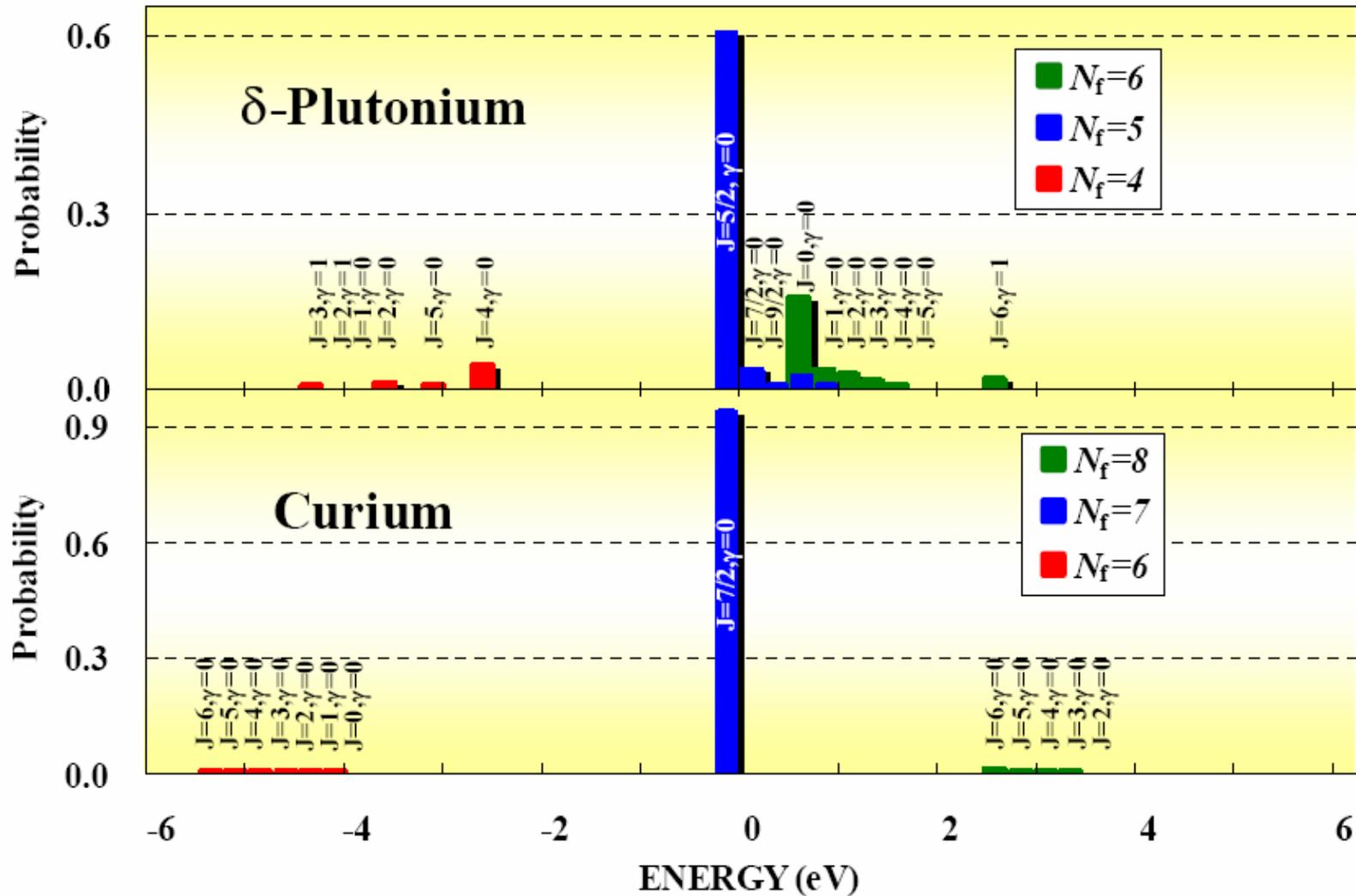
$$C_{mag}(T)/T = \varepsilon_{4+} \gamma_{4+}(0) \zeta_{4+}(T) + (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+}) \gamma_{3+}(0) \zeta_{3+}(T)$$

$$V = \varepsilon_{4+} V_{4+} + (1 - \varepsilon_{2+} - \varepsilon_{4+}) V_{3+} + \varepsilon_{2+} V_{2+}$$



Проекции основного состояния в рамках DMFT на атомные СОСТ.

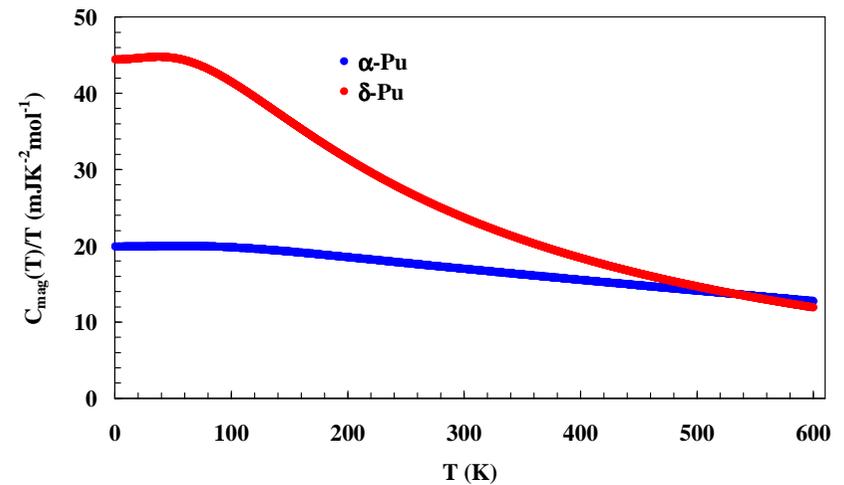
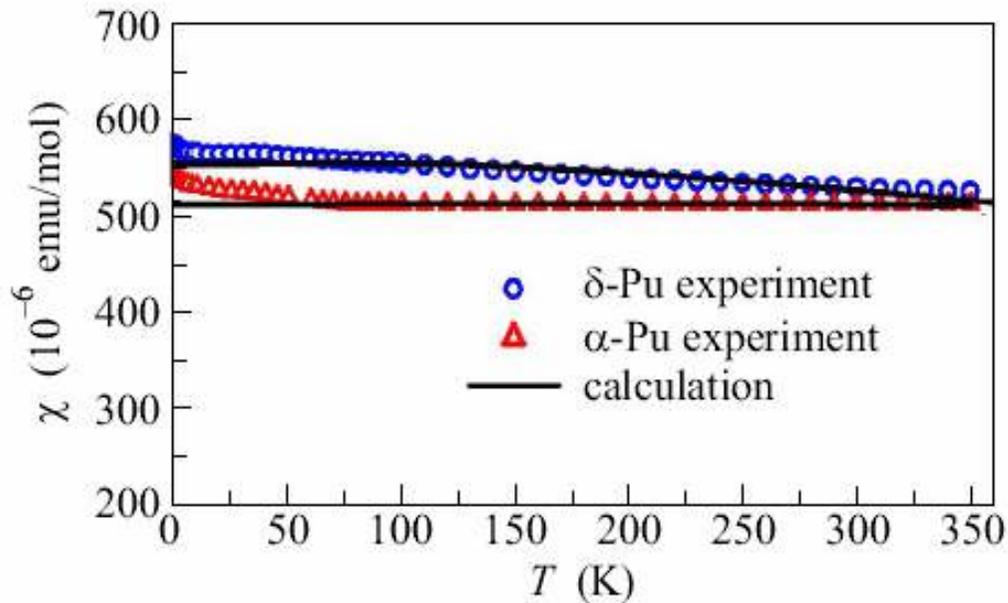
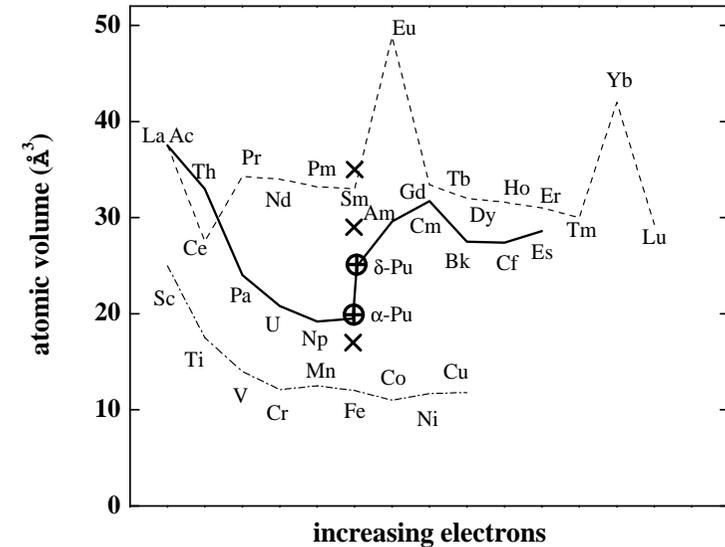
Расчет группы G. Kotliar





МПВ в действии

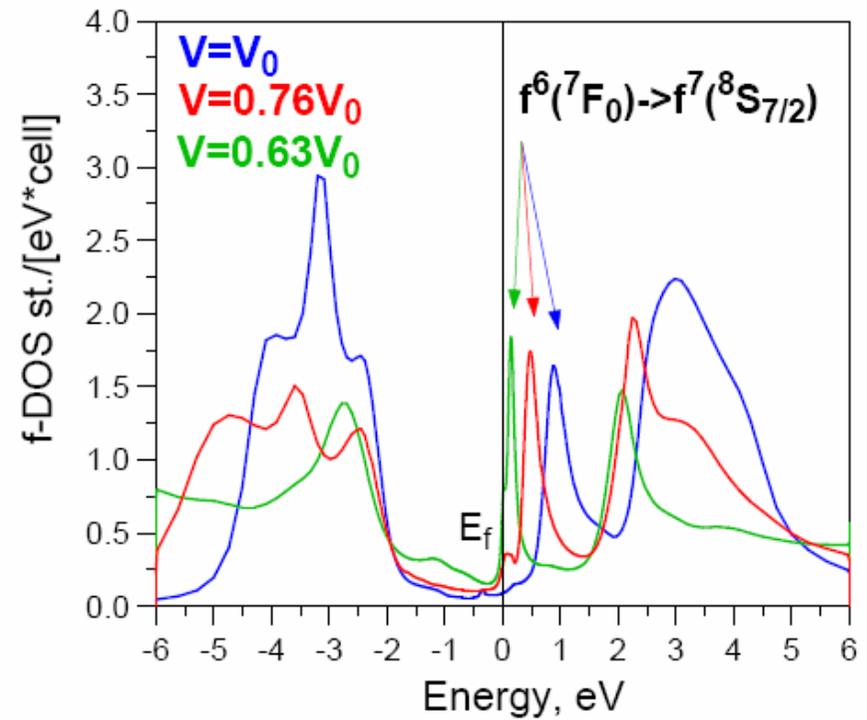
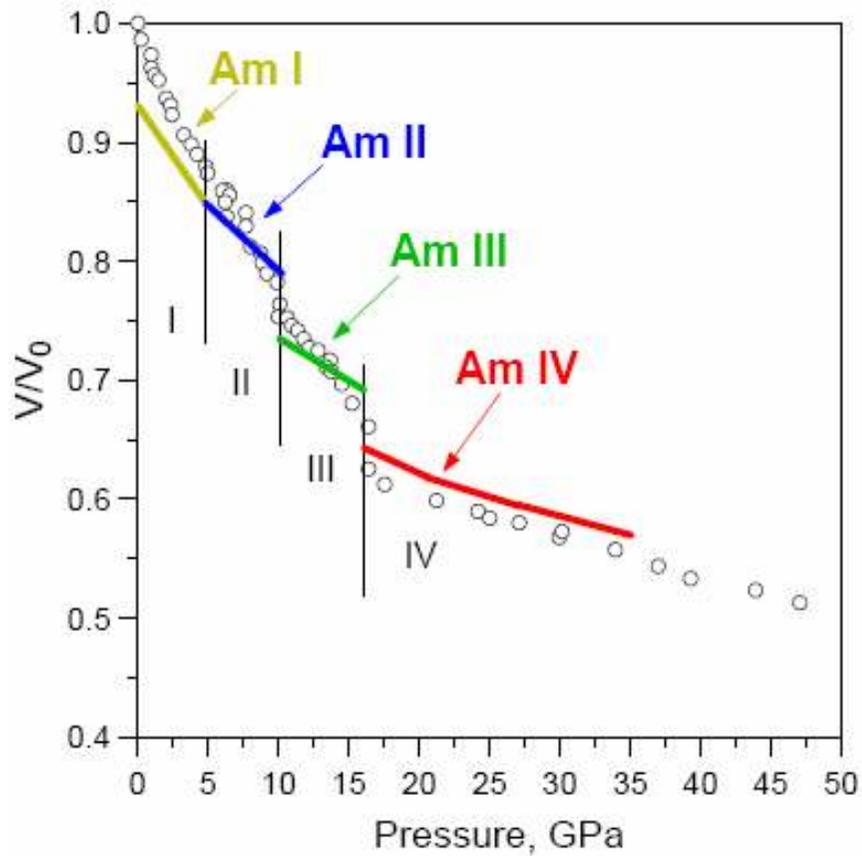
Параметр	Эксперимент/расчет	α -Pu	δ -Pu
ϵ_{4+}		0.8	0.41
$\epsilon_{3+} = 1 - \epsilon_{2+} - \epsilon_{4+}$		0.12	0.42
ϵ_{2+}		0.08	0.17
ν		3.72	3.24
N_f		4.28	4.76
E_0^{4+} (мэВ)		127	75
E_0^{3+} (мэВ)		35	25
V (Å ³)	эксперимент	19.5[22] 20.2[23]	24.9[22] 25.2[23]
	расчет	19.9	25.1
γ (мJK ⁻² · mol ⁻¹)	экспер. [9,15]	17 < γ < 22	42 < γ < 68
	расчет	20	45
$\chi(0)$ ($\mu\text{emu/mol}$)	экспер. [10,11]	~ 510	~ 550
	расчет	512	553





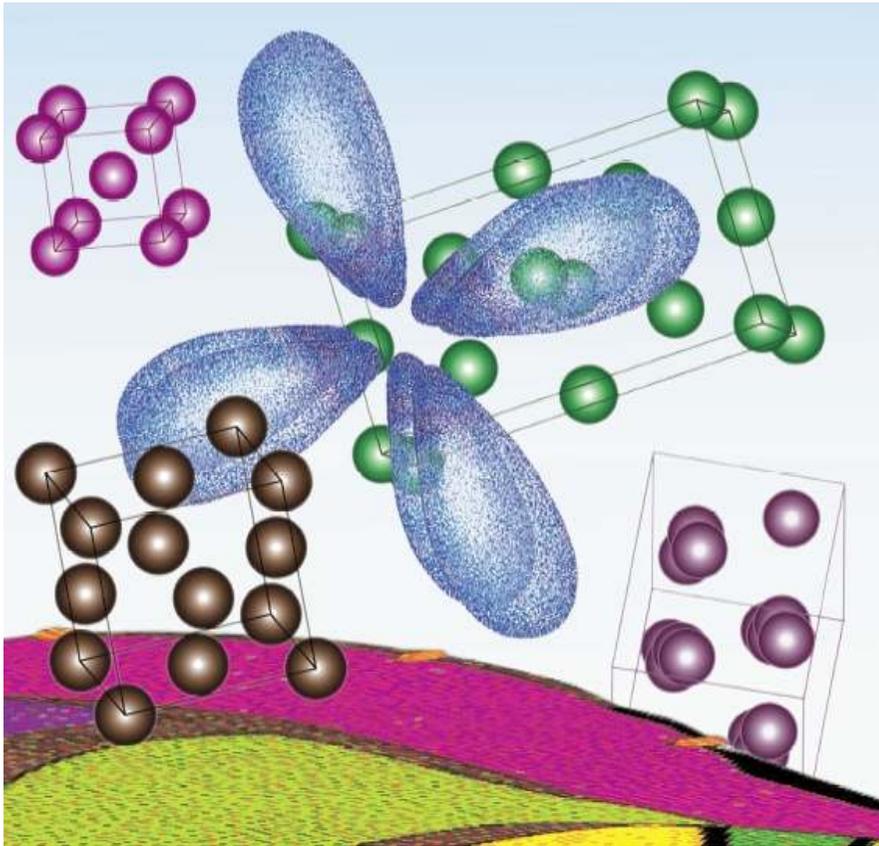
Америций под давлением

С. Саврасов и соавторы, DMFT





Есть ли место для нейтронного рассеяния?

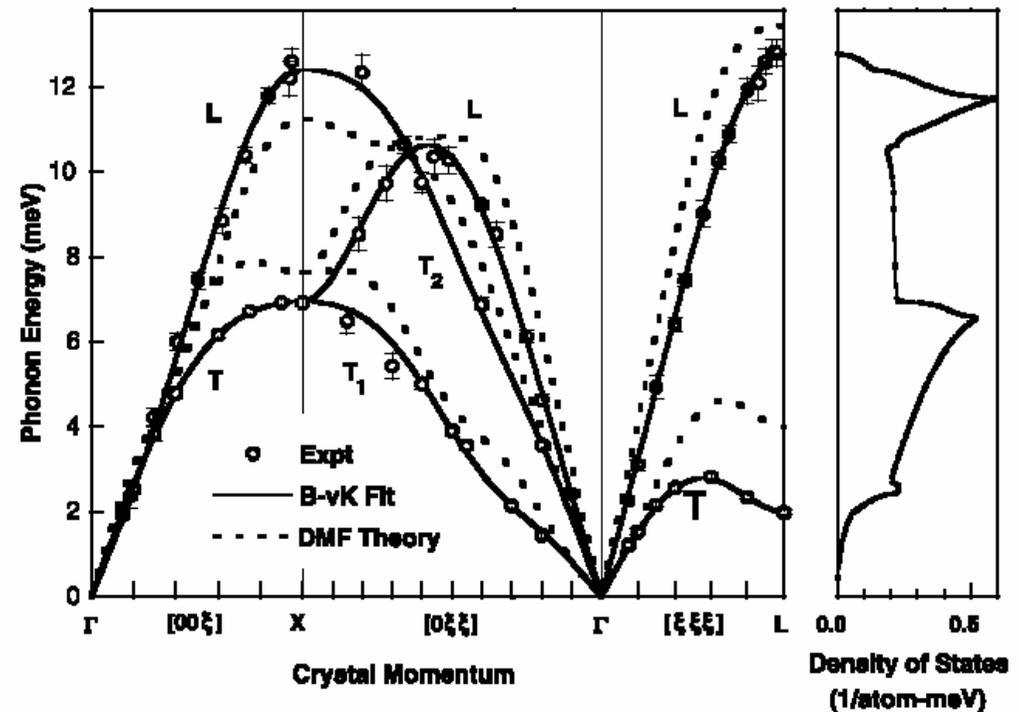
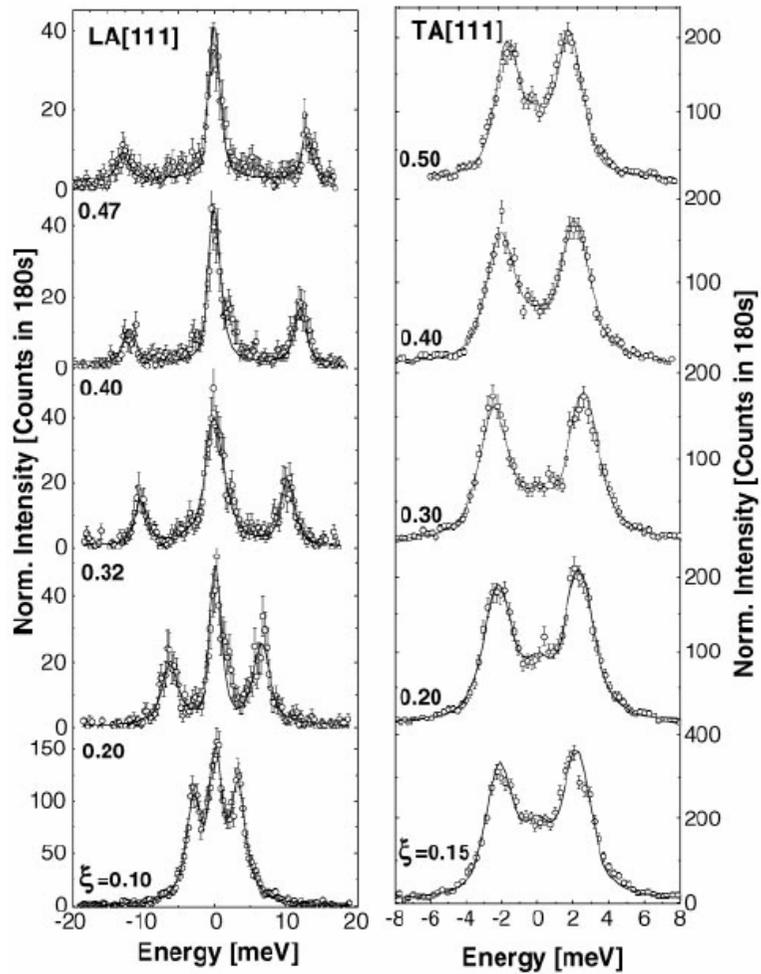


Рассеяние нейтронов является очень мощным инструментом для изучения актинидов, основных взаимодействий в них, природы формирования их физических свойств. Оно способно дать решающий вклад в физику актинидов



Есть ли место для синхротронных исследований?

Dao et al. Science 2003





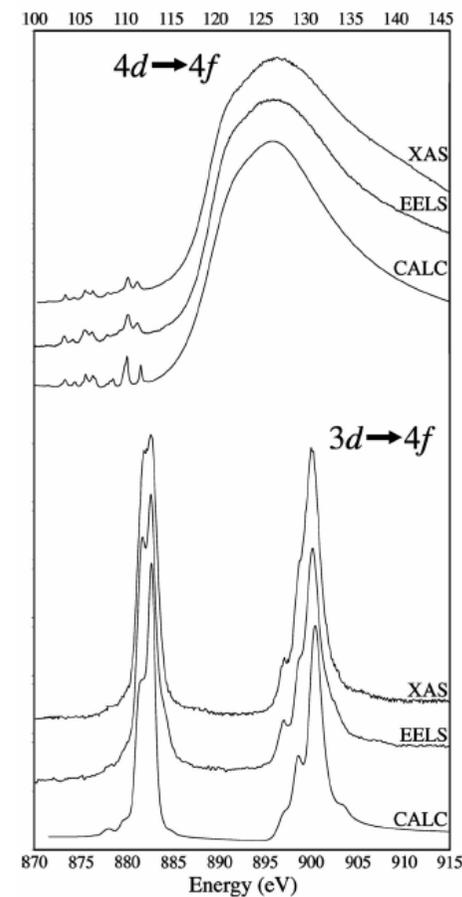
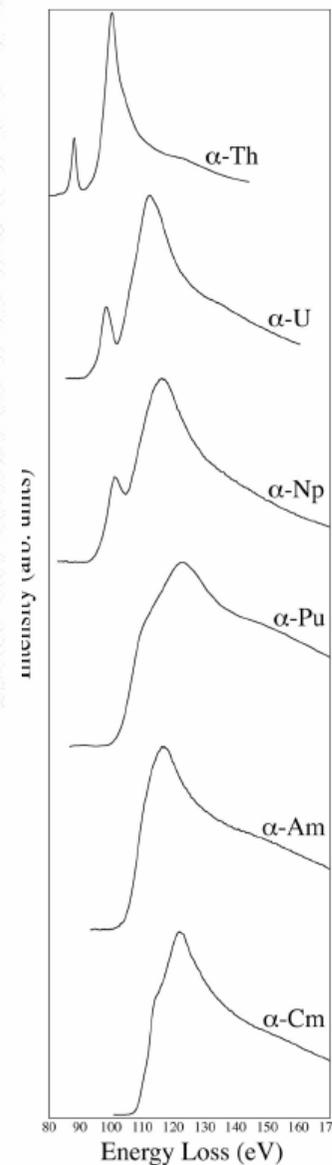
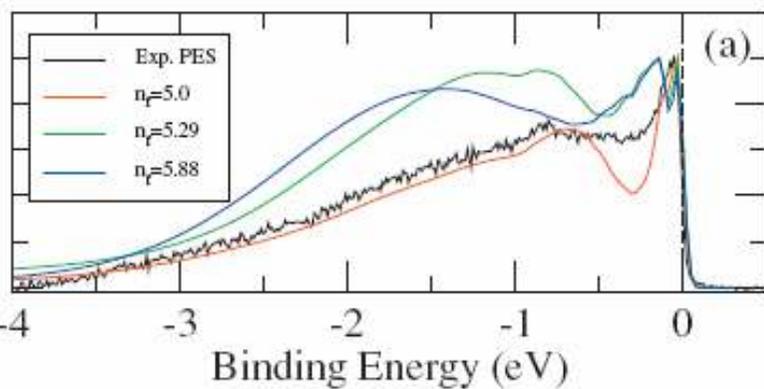
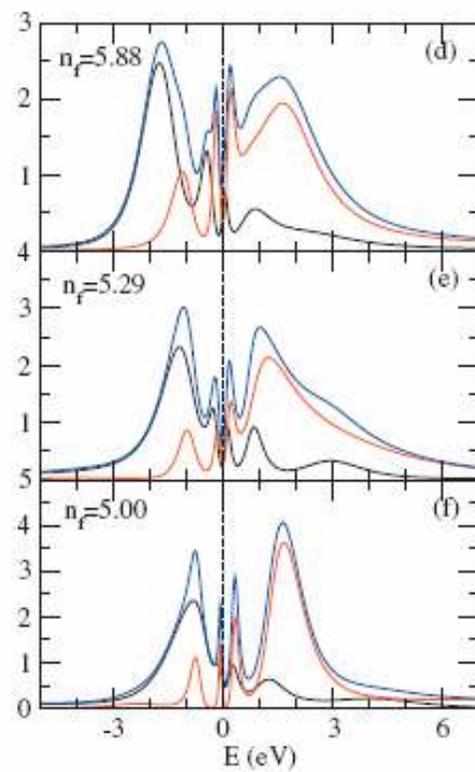
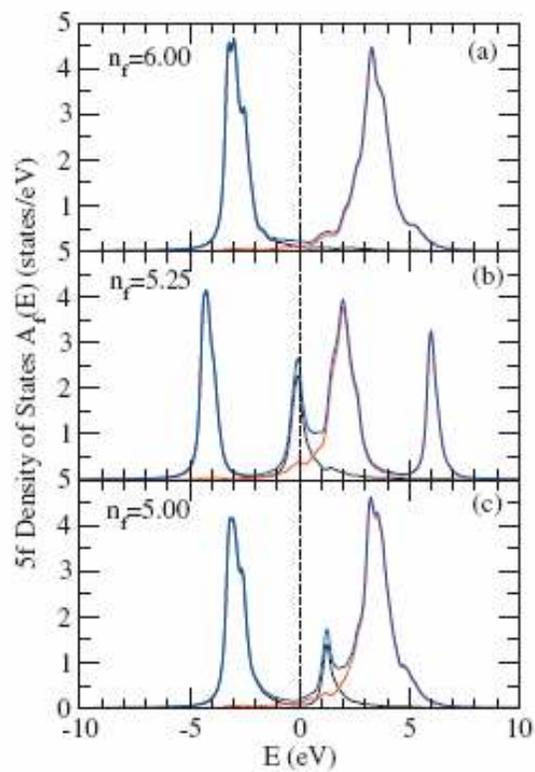
Заключение

- Наиболее интересные объекты среди актинидов – плутоний, америций, уран (и их соединения), в них электронные корреляции сильны
- Нет прямой гомологии $4f$ и $5f$ элементов за исключением второй половины ряда (тяжелые РЗМ и актиниды)
- Концепция множественной промежуточной валентности позволяет количественно описать макроскопические свойства плутония
- Ключевую роль в исследовании коллективных эффектов в актинидах может сыграть нейтронное рассеяние (нужны самые стабильные изотопы с низким сечением поглощения, энергии до ~ 250 мэВ для спектроскопии)

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!



Райвола, 19 марта 2010





Легированный плутоний

