

УДК 538.546.79

© 1991

**ПРОБЛЕМА УЧЕТА ЭФФЕКТОВ
ЛОКАЛИЗАЦИИ 5f-СОСТОЯНИЙ
В ЗОННЫХ РАСЧЕТАХ:
КОМПЕНСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО САМОДЕЙСТВИЯ
И АНАЛИЗ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АМЕРИЦИЯ**

И. В. Соловьев, А. И. Лихтенштейн, В. А. Губанов

Представлена методика компенсации электронного самодействия на основе релятивистского формализма локальной спиновой плотности. Рассмотрен вопрос о возможностях использования приближения локальной спиновой плотности с коррекцией электронного самодействия для учета эффектов сильного орбитального магнетизма в системах с локализованными 5f-электронами. Исследованы возможности развитого подхода для описания физико-химических свойств металлического америция. Показано, что использование стандартного приближения локальной спиновой плотности к моделированию электронного строения америция сопряжено с серьезными трудностями. Напротив, точная компенсация нефизичного электронного самодействия приводит к разумному согласию с экспериментальными данными.

Прогресс в исследовании электронного строения и свойств твердых тел связан в последние десятилетия с использованием расчетных методик, основанных на приближении локальной спиновой плотности (ЛСП) [1]. Несмотря на значительные достижения, полученные в этой области, все более отчетливо проявляются трудности ЛСП-подхода применительно к системам с локализованными электронными состояниями (описание α - γ фазового перехода в Се [2], энергетической щели в антиферромагнитных изоляторах FeO, CoO, NiO [3], антиферромагнетизма в La₂CuO₄ [4]). Для систем с полузаполненной зоной приближение ЛСП может описать эффекты локализации как переход в магнитное состояние [5] (в этом случае связывающие и антисвязывающие орбитали будут одинаково заполнены и вклад данной зоны в формирование химической связи будет минимален). Другой круг проблем, обусловленных локализацией, связан с возможностью размораживания орбитальных составляющих полного момента в системах с произвольным зонным заполнением [6]. Поскольку структура обменно-корреляционного функционала в рамках приближения ЛСП определяется распределением только спиновой составляющей тока [7, 8], описание эффектов сильного орбитального магнетизма выходит за рамки стандартных ЛСП-подходов.

С другой стороны, использование ЛСП-подходов с учетом коррекции электронного самодействия (КСД) позволяет описывать эффекты локализации в системах с произвольным числом электронов на атом [5, 9]. Более того, зависимость потенциала с учетом КСД от орбитальных индексов дает принципиальную возможность учета эффектов сильного орбитального магнетизма в расчетах электронной структуры. Однако до настоящего времени подобный аспект использования формализма ЛСП—КСД еще не рассматривался.

Хорошо известно, что актиноидные металлы характеризуются резким изменением характера $5f$ -электронов от коллективизированного в начале ряда к локализованному в области $Pu-Am$ [10, 11]. Следовательно, корректное моделирование электронного строения и свойств тяжелых актиноидов также сопряжено с указанными трудностями. Наибольший интерес в этом отношении представляет металлический америций, который, согласно [12], является первым актиноидным аналогом редкоземельных металлов. Фотоэмиссионные исследования валентной полосы металлического америция [12] указывают на существование локализованных $5f$ -состояний, расположенных на 3—4 эВ ниже уровня Ферми. Отсутствие температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T > 80$ К большинство авторов [10, 11] связывают с существованием в металлическом америции валентности, равной трем (электронная конфигурация $5f^6$), с нулевым полным моментом $J=0$. Однако подобная модель не позволяет объяснить существование резких аномалий температурной зависимости магнитной восприимчивости вблизи абсолютного нуля. Более того, хорошо известно [13], что редкоземельный аналог америция — европий — является двухвалентным и обладает при низких температурах магнитоупорядоченной структурой с большой величиной магнитного момента (5.9 μ_B на атом). Расчеты электронного строения америция, выполненные в скалярно-релятивистском подходе [14, 15] (в котором полностью пренебрегается спин-орбитальным взаимодействием), приводят к полностью поляризованному решению для $5f$ -состояний. При этом предполагалось, что большой спиновый момент должен быть точно скомпенсирован орбитальным (учет которого выходит за рамки скалярно-релятивистского подхода). С другой стороны, одновременный учет спин-орбитального взаимодействия и спиновой поляризации приводит к появлению наряду со спиновым наведенного орбитального вклада в полный момент [16]. В связи с этим представляет интерес рассмотреть вопрос о точной компенсации спиновой и орбитальной составляющих полного момента в рамках релятивистского формализма ЛСП и на примере металлического америция проанализировать возможности приближения ЛСП для описания магнитных свойств систем с произвольным зонным заполнением.

В разделе 1 представлены основные результаты релятивистского формализма функционала плотности, более подробно обсужден вопрос о границах применимости стандартного приближения ЛСП и возможностях выхода за его пределы на основе формализма ЛСП—КСД. В разделе 2 обсуждается вопрос о возможностях использования приближения ЛСП для моделирования электронного строения америция как типичного представителя систем с локализованными $5f$ -электронными состояниями, исследуется влияние КСД-поправок на структуру энергетического спектра данного объекта.

1. Методика расчетов

В работах [7, 8] показано, что одновременный учет релятивистских и магнитных эффектов приводит к решению одноэлектронных уравнений Кона—Шема вида

$$(-i\hbar\hat{\alpha}\nabla + \beta mc^2 + \hat{1}V[J_\mu; \mathbf{r}] - e\hat{\alpha}\mathbf{A}[J_\mu; \mathbf{r}])\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где

$$V[J_\mu; \mathbf{r}] = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + (\partial E_H[n]/\partial n(\mathbf{r})) + (\partial E_{xc}[J_\mu]/\partial n(\mathbf{r})),$$

$$\mathbf{A}[J_\mu; \mathbf{r}] = \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \left[e \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + (\partial E_{xc}[J_\mu]/\partial \mathbf{J}(\mathbf{r})) \right] c^{-1}, \quad (2)$$

$\mathbf{J}_\mu = (n, \mathbf{J})$ — 4-вектор тока

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \text{Sp}(\psi_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})), \quad (3)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = c \sum_i \text{Sp} [\psi_i(\mathbf{r}) \hat{\alpha} \psi_i(\mathbf{r})], \quad (4)$$

$E_H [n]$ — классическая кулоновская энергия

$$E_H [n] = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5)$$

1 — единичная матрица размерности 4×4 ; $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ — матрицы Дирака; $E_{xc} [J_\mu]$ — функционал обменно-корреляционной энергии, включающий в себя магнитные эффекты через зависимость от пространственных компонент тока. Однако в настоящее время E_{xc} известен только для однородного электронного газа, что составляет основу приближения ЛСП. В этом случае $E_{xc}^{LSD} \equiv E_{xc}^{LSD} [n, m]$ зависит только от распределения зарядовой плотности $n(\mathbf{r})$ и модуля спиновой плотности $m = |\mathbf{m}|$

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) \sum_i \text{Sp} [\psi_i(\mathbf{r}) \hat{\beta} \hat{\Sigma} \psi_i(\mathbf{r})], \quad (6)$$

$\hat{\Sigma}$ — матрица 4×4 , построенная из обычных матриц Паули $\hat{\Sigma} = \begin{bmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & \alpha \end{bmatrix}$, что приводит к уравнениям вида [7, 8]

$$(-i\hbar \hat{\alpha} \nabla + \hat{\beta} m c^2 + \hat{1} V [n; m] + \hat{\beta} \hat{\Sigma} \mathbf{B} [n; m]) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где

$$\mathbf{B} [n; m] = e\hbar / (2mc) [\mathbf{B}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \delta E_{xc}^{LSD} / \delta \mathbf{m}(\mathbf{r})]. \quad (8)$$

Однако, несмотря на значительное упрощение вычислительной схемы, указанный подход приводит к ряду трудностей. Во-первых, в приближении ЛСП обменно-корреляционный функционал связан только с распределением спиновой плотности; какая-либо зависимость от орбитальных составляющих вектора тока полностью исключена. В результате использование формализма ЛСП может быть оправдано только применительно к системам со слабым орбитальным магнетизмом. Во-вторых, в случае приближения ЛСП открытой остается проблема компенсации электронного самодействия. В случае точного формализма кулоновское взаимодействие электрона с самим собой точно компенсируется обменно-корреляционным самодействием. Использование же различных приближений для E_{xc} (в том числе ЛСП) приводит к нарушению точной компенсации и появлению нефизичного вклада в полную энергию, обусловленного электронным самодействием. Как показано в работе [17], этот вклад оказывается существенным для локализованных электронных состояний. Указанное противоречие привело многих авторов к рассмотрению обменно-корреляционных функционалов с коррекцией электронного самодействия E_{xc}^{SIC} (см., например, [1]). E_{xc}^{SIC} — функционал, полученный на основе приближения ЛСП, может быть представлен в форме [17]

$$E_{xc}^{\text{SIC}} = E_{xc}^{\text{LSD}} [n, m] - \sum_i \delta_i, \quad (9)$$

где

$$\delta_i = E_H [n_i] + E_{xc}^{\text{LSD}} [n_i, m_i], \quad (10)$$

n_i и m_i — вклады заполненного состояния i в зарядовую (3) и спиновую (6) плотности.

Использование функционала E_{xc}^{SIC} приводит к одноэлектронным уравнениям вида

$$[-i\hbar \hat{\alpha} \nabla + \hat{\beta} m c^2 + \hat{1} V_i + \hat{\beta} \Sigma \mathbf{B}_i] \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (11)$$

с орбитально зависящими скалярными потенциалами и магнитными полями

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + [\delta E_H[n_i|\delta n_i(\mathbf{r})] + [\delta E_{xc}^{\text{LSD}}[n_i, m_i]|\delta n_i(\mathbf{r})] - [\delta E_H[n_i]|\delta n_i(\mathbf{r})] - [\delta E_{xc}^{\text{LSD}}[n_i, m_i]|\delta n_i(\mathbf{r})],$$

$$B_i(\mathbf{r}) = (e\hbar/2mc)[B_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \delta E_{xc}^{\text{LSD}}[n_i, m_i]|\delta \mathbf{m}_i(\mathbf{r}) - \delta E_{xc}^{\text{LSD}}[n_i, m_i]|\delta \mathbf{m}_i(\mathbf{r})]. \quad (12)$$

В силу орбитальной зависимости потенциала и поля условие ортогональности решений (11) уже не будет автоматически выполняться, что приводит к появлению недиагональных параметров Лагранжа ϵ_{ij} в уравнении (11) как результат существования дополнительного условия $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ при процедуре варьирования функционала полной энергии. Серьезные трудности ЛСП—КСД-подходов связаны с нарушением инвариантности уравнения (11) по отношению к преобразованиям орбиталей $\psi_i(\mathbf{r})$. В случае твердых тел использование в качестве $\psi_i(\mathbf{r})$ блоховских функций не приводит к каким-либо поправкам в одноэлектронное уравнение (11), в то время как коррекция потенциала и магнитного поля, построенная на локализованных орбиталях, является конечной [1]. Устранить указанный произвол позволяет требование минимальности полной энергии по отношению к орбиталям $\psi_i(\mathbf{r})$, однако подобная процедура трудновыполнима для твердых тел. Поэтому для практических расчетов кристаллических систем используют частную форму орбиталей $\psi_i(\mathbf{r})$: атомные функции, Ванье-орбитали [18].

В настоящей работе мы рассмотрим влияние КСД-поправок на почти локализованные $5f$ -состояния магнитных актинидов. При этом при построении орбитально зависящих потенциалов и магнитных полей (12) внутри каждой сферы Вигнера—Зейтца мы будем использовать распределения зарядовой $n_i(\mathbf{r})$ и спиновой $m_i(\mathbf{r})$ плотностей, соответствующих набору квантовых чисел $i=(l, \mu)$, где l — орбитальное квантовое число (для f -состояний $l=3$), μ — проекция полного момента на ось квантования $\mu = -l-1/2, \dots, l+1/2$. Мы также сделаем следующие предположения, относящиеся только к процедуре построения КСД-поправок к потенциалу и полю.

1) Пренебрежем перекрытием между f -состояниями, относящимися к различным центрам кристалла (что должно являться хорошим приближением для локализованных состояний). Таким образом, условие ортогональности между f -состояниями, локализованными на различных центрах системы, будет автоматически выполнено.

2) В соответствии с приближением атомных сфер произведем сферическое усреднение $n_i(\mathbf{r})$ и $m_i(\mathbf{r})$ внутри сферы Вигнера—Зейтца

$$\bar{n}_i(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_r n_i(\mathbf{r}), \quad \bar{m}_i(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_r m_i(\mathbf{r}). \quad (13)$$

В результате условие ортогональности между состояниями i , относящимися к одному центру кристалла, будет также автоматически выполнено.

Таким образом, в рамках указанных приближений недиагональные параметры Лагранжа ϵ_{ij} в уравнении (11) могут быть опущены. Также заметим, что в силу зависимости потенциала и поля от индексов проекций полного момента μ в данном подходе появляется принципиальная возможность учета эффектов, связанных с сильным орбитальным магнетизмом, в отличие от обычного формализма ЛСП.

Остановимся на практической реализации схемы КСД в релятивистских спин-поляризованных расчетах электронного строения твердых тел. Рассмотрим приближение атомных сфер. Предположим, что магнитное поле направлено по оси z . Будем искать решение внутри сфер Вигнера—Зейтца в виде разложения по шаровым спинорам $\chi_k^\mu(\hat{r})$

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k\mu} \begin{bmatrix} q_k^\mu(r) \chi_k^\mu(\hat{r}) \\ i f_k^\mu(r) \chi_k^\mu(\hat{r}) \end{bmatrix}. \quad (14)$$

Тогда, согласно (11), потенциал, действующий на μ составляющую четырехкомпонентного спинора $\psi_i(\mathbf{r})$ (14), может быть представлен в виде

матрицы 4×4 : $\hat{V}_{l_\mu} + \beta \hat{\Sigma}_z B_{l_\mu}$. Таким образом, внутри атомной сферы задача сводится к решению цепочки зацепляющихся уравнений вида (3.7) работы [19], но с μ -зависящими эффективными скалярным потенциалом V_{l_μ} и магнитным полем B_{l_μ} (заметим, что указанная зависимость не приводит к дополнительным зацеплениям).

Используя далее разложение волновых функций (14) внутри сферы Вигнера—Зейтца в ряд Тэйлора по энергии вблизи фиксированного значения E_j с точностью до членов второго порядка малости (ЛМТО-подход), можно показать [16, 20], что задача о нахождении энергетического спектра кристалла $\{E_j(\mathbf{k})\}$ сводится к диагонализации эффективного двухцентрового гамильтониана

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \hat{V} + \hat{R}^T [\hat{Q} - \hat{S}(\mathbf{k})]^{-1} \hat{R}, \quad (15)$$

где \hat{V} , \hat{Q} , \hat{R} — матрицы потенциальных параметров [16]; $\hat{S}(\mathbf{k})$ — не зависящие от энергии структурные константы [21]. Влияние следующих порядков энергетического разложения на собственные значения $\{E_j(\mathbf{k})\}$ может быть учтено по теории возмущений [20]. Значения зарядовой $n_{l_\mu}(\mathbf{r})$ и спиновой $m_{l_\mu}(\mathbf{r})$ плотностей, необходимых для самосогласования, могут быть найдены из проекции функции Грина кристалла [16] на состояния (l_μ) $G_{l_\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)$ при помощи соотношений

$$n_{l_\mu}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE \text{Sp} G_{l_\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E),$$

$$m_{l_\mu}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{i\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE \text{Sp} \{\beta \hat{\Sigma} G_{l_\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)\}. \quad (16)$$

2. Результаты и обсуждение

Учитывая, что α -модификация Am имеет достаточно сложную кристаллическую структуру (ДГПУ), для исследования возможностей использования различных подходов (раздел 1) для моделирования электронного строения и магнитных свойств металлургического америция мы провели расчеты гипотетической ферромагнитной ГЦК-фазы с экспериментальным значением атомного объема. При этом полагалось, что магнитное поле направлено вдоль оси (111) кристалла. Самосогласование осуществлялось с использованием обменно-корреляционного потенциала Барта—Хедина [22] в параметризации Джанака [23]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по методу тетраэдров с использованием 116 неэквивалентных k -точек. При этом учитывалось, что взаимное влияние релятивистских и магнитных эффектов приводит к понижению симметрии кристалла [24] и увеличению неприводимой части ГЦК-зоны Бриллюэна до $1/12$.

Коротко остановимся на рассмотрении основных результатов, полученных в рамках формализма ЛСП без учета КСД. В этом случае даже одновременный учет релятивистских эффектов и спиновой поляризации приводит к дробной заселенности $5f$ -оболочки Am $N_f = 6.39$ (скалярно-релятивистские расчеты дают близкое значение $N_f = 6.40$ [15]), что плохо согласуется, с одной стороны, с идеей о локализации $5f$ -электронов в тяжелых актинидах [10, 11], а с другой — с результатами экспериментальных исследований температурной зависимости магнитной восприимчивости [10], предсказывающими существование в Am немагнитной конфигурации $5f^6$. Более того, средние значения z -проекции спинового

$$\langle \hat{S}_z \rangle = -\frac{1}{2\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE \int d\mathbf{r} \text{Sp} \{\beta \hat{\Sigma}_z \hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)\} \quad (17)$$

и орбитального

$$\langle \hat{L}_z \rangle = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE \int dr \operatorname{Sp} \{ \beta \hat{L}_z \hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) \} \quad (18)$$

моментов, полученных в спин-поляризованном релятивистском формализме, для $5f$ -оболочки америция составляют соответственно -2.96 и 0.74 атомных единиц. В результате среднее значение полного момента $\langle \hat{J}_z \rangle$ в данном подходе отлично от нуля, $\langle \hat{J}_z \rangle = -2.21$. Таким образом, точная компенсация спиновой и орбитальной составляющих полного момента, предсказываемая в работе [14] для объяснения немагнитного поведения Am, не может быть выполнена в стандартном приближении ЛСП.

Полная и парциальные плотности состояний металлического америция, полученные в ЛСП-подходе, представлены на рис. 1. Видно, что заполненные f -состояния в этом случае находятся вблизи уровня Ферми, в то время как фотоэмиссионные исследования валентной полосы Am [12] указывают на более глубоко положение локализованных $5f$ -уровней ($3-4$ эВ ниже уровня Ферми).

Таким образом, попытки использования обычного формализма ЛСП для моделирования электронного строения и свойств металлического америция сопряжены с серьезными трудностями. Как отмечалось в разделе 1, подобные расхождения могут быть связаны с ограниченными возможностями формализма ЛСП применительно к системам с локализованными состояниями. Из общих соображений видно, что точная компенсация электронного самодействия (уравнение (11)) могла бы привести к дополнительному энергетическому расщеплению между пустыми и заполненными электронными состояниями (так как в данном подходе в отличие от обычного ЛСП-подхода потенциалы, действующие на пустые и заполненные состояния, будут отличаться на величину электронного самодействия). Следовательно, можно ожидать, что корректное рассмотрение электронного самодействия в америции приведет к более глубокому положению заполненных $5f$ -уровней и разумному согласию с фотоэмиссионными данными. Другой круг проблем описания локализованных состояний связан с размораживанием орбитальной составляющей полного момента и необходимостью учета эффектов, связанных с сильным орбитальным магнетизмом.

Для исследования природы указанных взаимодействий мы обратились к методу Хартри—Фока. В этом случае вклад в собственные состояния, обусловленный межэлектронными взаимодействиями, может быть представлен в виде [25]

$$\epsilon_i = \sum_j n_j [U_{ij} - I_{ij}],$$

где U_{ij} и I_{ij} — соответственно кулоновский и обменный интегралы

$$U_{ij} = e^2 \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle, \quad I_{ij} = e^2 \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle,$$

n_j — число электронов в состоянии j .

Если величина спин-орбитального взаимодействия мала по сравнению с обменным расщеплением между уровнями с $m_s = \pm 1/2$ (что реализуется в случае америция; рис. 1), то локализованное состояние i будет характеризоваться проекциями спинового m_s и орбитального m_l моментов.

В таблице представлены результаты расчетов, выполненных для атомоподобных f -состояний металлического америция, величин ϵ_i и их составляющих:

$$\epsilon_i^H = \sum_j n_j U_{ij} \text{ — кулоновское отталкивание (хартриевский вклад),}$$

$$\epsilon_i^x = -\sum_j n_j I_{ij} \text{ — обменный вклад,}$$

$$\epsilon_i^{\text{SIC}} = -n_i I_{ii} \text{ — компенсация кулоновского самодействия для орбитали } i.$$

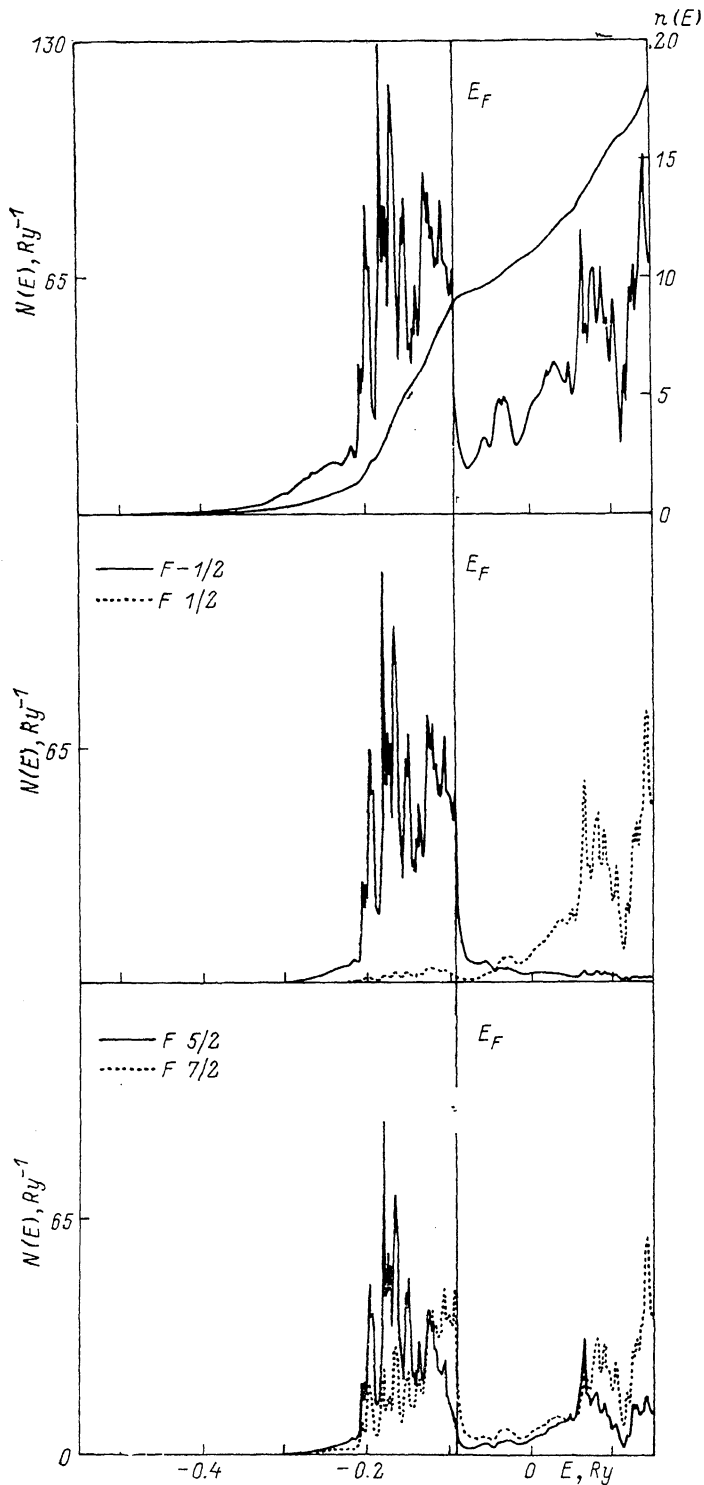


Рис. 1. Полная плотность состояний металлического Au и соответствующие расщепления $5f$ -состояний, обусловленные влиянием спиновой поляризации ($f_{-1/2}, f_{1/2}$) и спин-орбитального взаимодействия ($f_{1/2}, f_{3/2}$), полученные в рамках релятивистского ЛСП-подхода.

Парциальные заселенности $n_{m_s m_l}$,
хартри-фоковские одноэлектронные уровни $\epsilon_{m_s m_l}$ (в Ридбергах)
и их составляющие для f -оболочки металлического америция

m_l	$m_s = 1/2$					$m_s = -1/2$				
	$n_{m_s m_l}$	$\epsilon_{m_s m_l}$	$H_{\epsilon_{m_s m_l}}$	$\epsilon_{m_s m_l}^x$	SIC $\epsilon_{m_s m_l}$	$n_{m_s m_l}$	$\epsilon_{m_s m_l}$	$H_{\epsilon_{m_s m_l}}$	$\epsilon_{m_s m_l}^x$	SIC $\epsilon_{m_s m_l}$
3	0.04	8.76	8.80	-0.04	-0.04	0.74	7.48	8.80	-1.32	-1.10
2	0.05	8.76	8.81	-0.05	-0.04	0.82	7.37	8.81	-1.44	-1.21
1	0.04	8.77	8.81	-0.04	-0.04	0.91	7.25	8.81	-1.56	-1.38
0	0.04	8.77	8.81	-0.04	-0.03	0.87	7.30	8.81	-1.51	-1.36
-1	0.03	8.78	8.81	-0.03	-0.03	0.92	7.21	8.81	-1.60	-1.37
-2	0.02	8.78	8.81	-0.02	-0.02	0.94	7.19	8.81	-1.62	-1.35
-3	0.01	8.80	8.80	-0.01	-0.01	0.95	7.17	8.80	-1.63	-1.41

При этом в качестве заселенностей $n_{m_s m_l}$ использовались значения, полученные в самосогласованном спин-поляризованном релятивистском расчете; обменные и кулоновские интегралы оценивались по данным скалярно-релятивистских расчетов.

Наибольший интерес в подобном модельном расчете представляет появление поляризации энергетического спектра ϵ_i по азимутальному

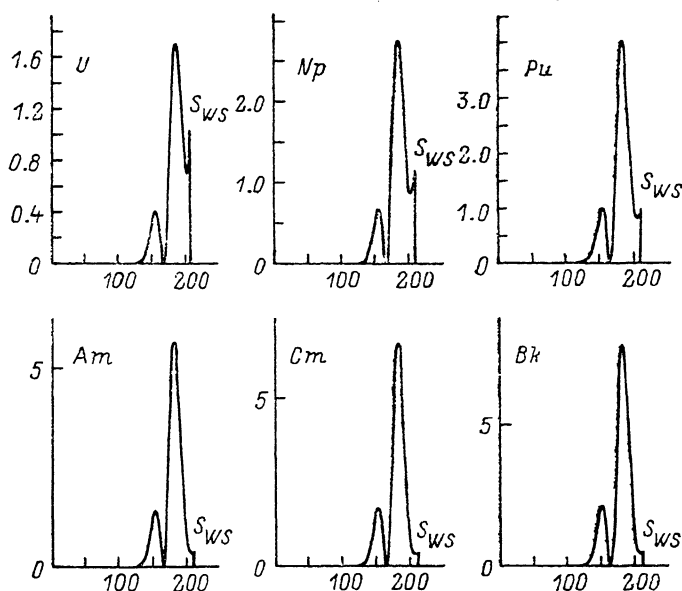


Рис. 2. Ось ординат: радиальные распределения парциальных вкладов 5f-состояний актинидных металлов V—Bk в зарядовую плотность $n_f(r)$ внутри сфер Вигнера—Зейтца, построенные в логарифмической шкале $20 \ln(r/r_1) + 1$. Ось абсцисс: r — точка «реальной» радиальной сетки, r_1 — начальная точка радиальной сетки.

квантовому числу m_l . В спин-поляризованных релятивистских подходах подобная тенденция обусловлена исключительно спин-орбитальным взаимодействием, с чем связано изменение заселенностей $n_{m_s m_l}$ в зависимости от m_l (см. таблицу) и появление наведенных орбитальных моментов в тяжелых актинидах. Подобная неэквивалентность в заполнении орбиталей должна привести к качественным изменениям электростатического взаимодействия между электронами. С одной стороны, это вызовет отклонение в распределении зарядовой плотности от сферически-симметричного. В результате хартриевские вклады $\epsilon_{m_s m_l}^H$ будут зависеть от m_l . Однако, как показали наши расчеты, для Am указанная зависимость является очень слабой. Напротив, обменные вклады для заполняющихся состояний

с $m_s = -1/2$ сильно поляризованы по m_l . Причем структура обменного взаимодействия такова, что основная зависимость от m_l в $\epsilon_{m_s m_l}^{\sigma}$ определяется максимальным по величине вкладом, компенсирующим кулоновское взаимодействие электрона с самим собой ($\epsilon_{m_s m_l}^{\text{SIC}}$). Корректный учет указанных эффектов, вероятно, мог бы привести к дополнительной поляри-

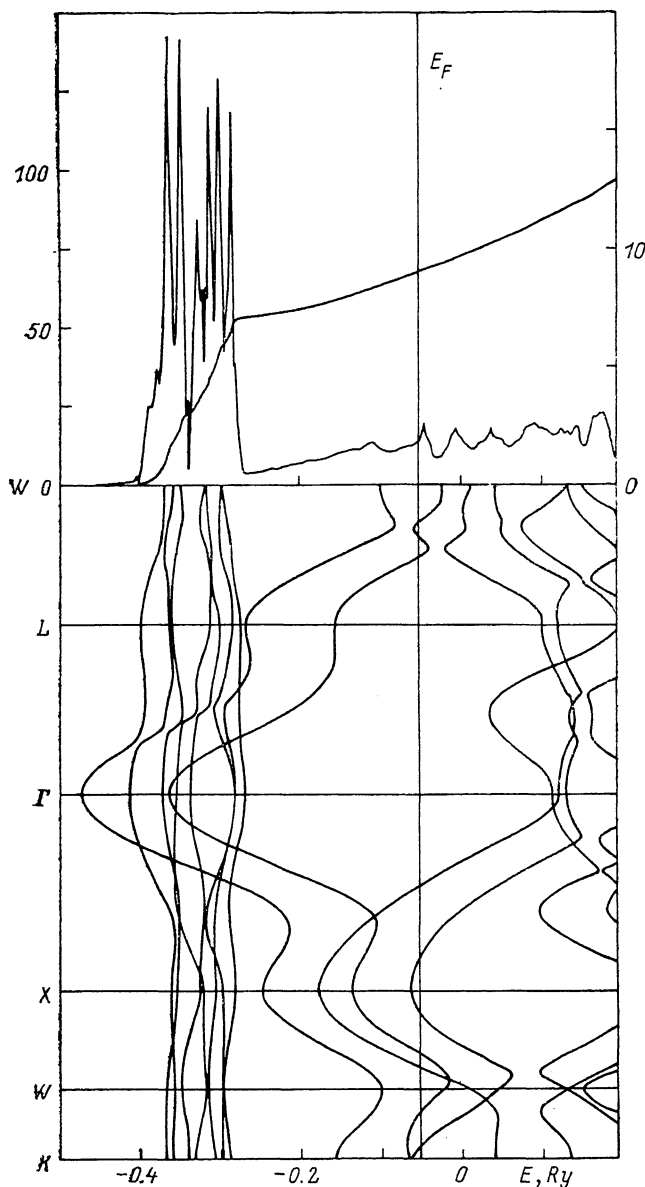


Рис. 3. Полная плотность (левая ось) и число (правая ось) состояний и энергетический спектр A_{m_l} вдоль симметричных направлений ГЦК-зоны Бриллюэна, полученные в рамках ЛСП—КСД-подхода по схеме «1».

зации энергетического спектра по азимутальному квантовому числу m_l , увеличению орбитальной составляющей полного момента и реализации состояния с $J=0$ в америиции.

Перейдем к рассмотрению результатов самосогласованного учета КСД-поправок на основе приближенной схемы, описанной в разделе 1. Прежде всего коротко остановимся на корректности используемых при этом предположений относительно выбора базиса для построения орбитально зависящих поправок к потенциалу и полю (12). Как показывает

анализ парциальных вкладов $5f$ -состояний металлов в распределение зарядовой плотности $n_f(r)$ (16), тяжелые актиниды (Am—Bk) характеризуются резким максимумом функции $n_f(r)$, расположенным внутри сферы Вигнера—Зейтца, и относительно малой величиной поверхностного вклада $n_f(S_{ws})$ (рис. 2). Следовательно, $5f$ -состояния тяжелых актинидов можно считать хорошо локализованными в пределах сферы Вигнера—Зейтца и пренебречь перекрытием между орбиталями соседних атомов в кристалле. Что касается процедуры сферического усреднения (13), то она кажется разумной в приближении атомных сфер. Учет влияния несферических поправок к потенциалу и полю на электронное строение требует рассмотрения реальной кристаллической структуры металлического америция (ДГПУ) и выходит за рамки настоящей работы.

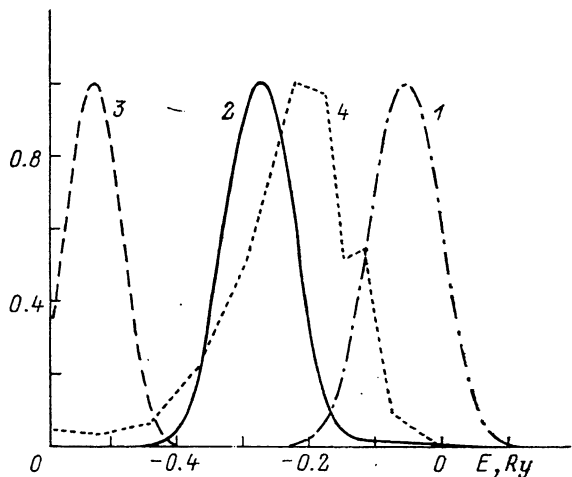


Рис. 4. Плотности заполненных f -состояний, размытые с помощью функции Гаусса с полушириной 0.5 эВ, полученные в приближении ЛСП (1), в рамках формализма ЛСП—КСД по схемам «1» (2) и «2», (3), и фотоэмиссионный спектр валентной полосы [12] (4) америция. $l=3$.

Мы выполнили расчеты с учетом КСД-поправок только для $5f$ -оболочки Am (при этом полагалось, что все остальные состояния делокализованы и для них соответствующие добавки к потенциалу и полю близки к нулю [17]). Расчеты проводились по двум схемам.

1) В качестве стартовой точки использовались значения скалярного потенциала $V(r)$ и магнитного поля $B(r)$, полученные в самосогласованном спин-поляризованном расчете в рамках приближения ЛСП. Самосогласованный учет КСД приводит к увеличению заселенности $5f$ -состояний ($N_f=6.881$) и реализации магнитного основного состояния металлического америция с электронной конфигурацией, близкой к $5f^7$, с отличной от нуля величиной полного момента $\langle J_z \rangle = -3.413$ (средние значения z -проекции спинового и орбитального моментов для f -оболочки Am составляют соответственно -3.414 и 0.001 а. е.). При этом происходит смещение заполненных $5f$ -состояний в низкоэнергетическую область (интенсивные максимумы плотности состояний, расположенные на $0.3 R_y$ ниже уровня Ферми; рис. 3), что хорошо согласуется с результатами фотоэмиссионных исследований валентной полосы металлического америция [12] (рис. 4).

2) В качестве начальной точки помимо потенциала и поля, полученных самосогласованно в рамках приближения ЛСП, мы ввели дополнительно отталкивающий скалярный потенциал V_{lp} для состояния с $l=3$, $\mu=-7/2$ внутри сферы Вигнера—Зейтца, что привело к некоторому уменьшению стартовой заселенности данной орбитали. В этом случае нам удалось получить другое самосогласованное решение, при котором

заселенность орбитали с $l=3$ $\mu=-7/2$ близка к нулю (0.037). Для сравнения заметим, что соответствующие значения, полученные в рамках обычного приближения ЛСП и в схеме «1» составляют 0.754 и 0.978. В результате в данном расчете была реализована электронная конфигурация,

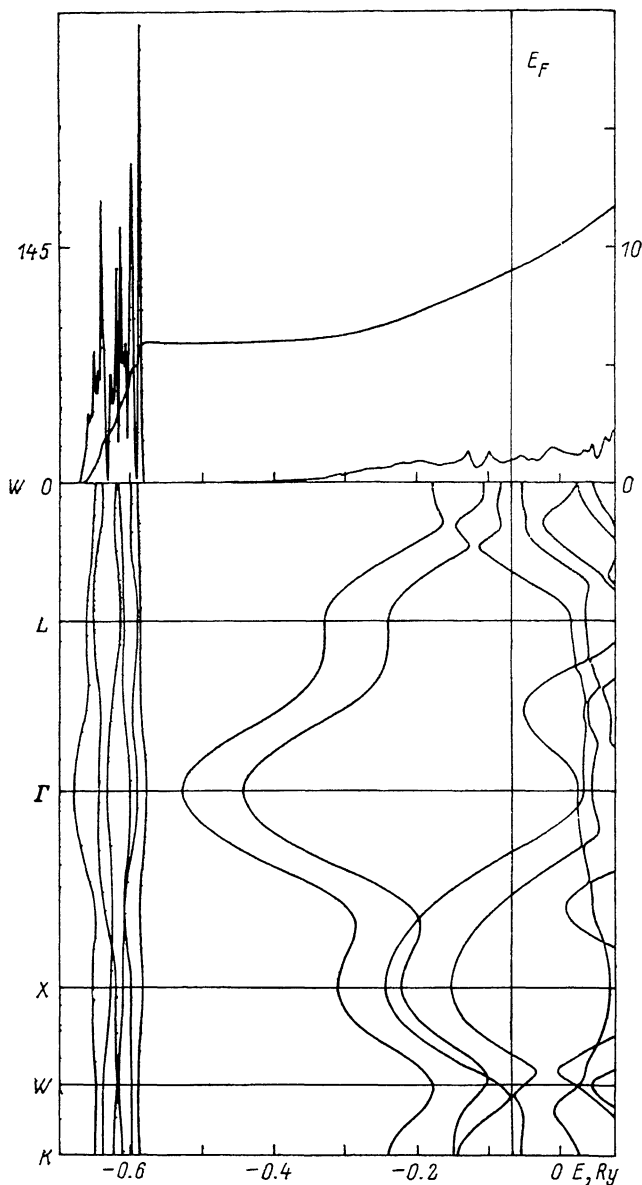


Рис. 5. Полная плотность состояний (расположение, как на рис. 3) и энергетический спектр A_{11} вдоль симметричных направлений ГЦК-зоны Бриллюэна, полученные в рамках ЛСП—КСД-подхода по схеме «2».

близкая к немагнитной $5f^6$ ($N_f=6.031$). При этом спиновая составляющая полного момента для $5f$ -оболочки $\langle S_z \rangle = -2.972$ практически полностью скомпенсирована орбитальной составляющей $\langle L_z \rangle = 2.865$. Уменьшение числа f -электронов приводит к уменьшению энергии кулоновского отталкивания в $5f$ -оболочке и дальнейшему смещению заполненных $5f$ -состояний в низкоэнергетическую область (0.6 Ry ниже уровня Ферми; рис. 5).

Как показали расчеты полной энергии (соответствующие нулевой температуре), магнитная конфигурация $5f^7$ в металлическом америции явля-

ется наиболее выгодной (разность полных энергий в пересчете на атом кристалла для двух возможных электронных конфигураций $5f^6$ и $5f^7$ составляет 0.2 Ry). Вероятно, данный факт может быть связан с существованием резких аномалий температурной зависимости магнитной восприимчивости Am вблизи абсолютного нуля [10].

Результаты настоящей работы показали, что использование формализма ЛСП (даже с учетом полного набора релятивистских эффектов) может привести к серьезным затруднениям при моделировании электронного строения систем с локализованными $5f$ -электронами. Напротив, точная компенсация нефизичного электронного самодействия (которая отсутствует в ЛСП-подходе) позволяет корректно воспроизвести многие свойства данных объектов. В частности, использование формализма ЛСП—КСД, по нашему мнению, является одним из возможных путей учета эффектов сильного орбитального магнетизма в зонных расчетах. Использование данного подхода позволило нам получить для металлического америция два самосогласованных решения с электронными конфигурациями, близкими к $5f^6$, с нулевым полным моментом $J=0$ (в соответствии с имеющимися в литературе экспериментальными данными) и магнитной $5f^7$. Причем как показали расчеты полной энергии, последняя является энергетически более выгодной, что косвенно подтверждается наличием резких аномалий температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T < 80$ К (существование которых большинство авторов [10, 11] связывают с присутствием магнитных примесей Cm и Bk в металлическом америции). Вероятно, вопрос о существовании в металлическом америции основного состояния с электронной конфигурацией $5f^6$ либо $5f^7$ остается пока открытым, и требуются дальнейшие как теоретические, так и экспериментальные исследования для его решения. С теоретической точки зрения, это возможно на основе реализации последовательной схемы ЛСП—КСД без учета дополнительных приближений.

Список литературы

- [1] Jones R. O., Gunnarsson O. // *Rev. Mod. Phys.* 1989. V. 61. N 3. P. 689—766.
- [2] Glötzel D. // *J. Phys. F.* 1978. V. 8. P. L163—L166.
- [3] Terakura K., Oguchi T., Williams A. R., Kübler J. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 30. N 8. P. 4734—4747.
- [4] Zaanen J., Jepsen O., Gunnarsson O., Paxton A. T., Andersen O., Svane A. // *Physica C.* 1988. V. 153—155. P. 1636—1639.
- [5] Svane A., Gunnarsson O. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 16. P. 9919—9922.
- [6] Coqblin P. B., Blandin A. // *Adv. Phys.* 1968. V. 17. P. 281—366.
- [7] Rajagopal A. K. // *J. Phys. C.* 1978. V. 11. N 11. P. L943—L948.
- [8] McDonald A. H., Vosko S. H. // *J. Phys. C.* 1979. V. 12. N 15. P. 2977—2990.
- [9] Svane A., Gunnarsson O. // *Europhys. Lett.* 1988. V. 7. N 2. P. 171—175.
- [10] Fournier J. M., Troc R. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides / Ed. by A. J. Freeman and C. H. Lander.* 1985. P. 29—73.
- [11] Гуртовой К. Г., Левитин Р. З. // *УФН.* 1987. Т. 153. № 2. С. 193—232.
- [12] Naegel J. R., Manes L., Spirlet J. C., Muller W. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. P. 1834—1837.
- [13] Никитин С. А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М., 1989. 248 с.
- [14] Skriver H. L., Andersen O. K., Johansson B. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 41. N 1.
- [15] Skriver H. L., Andersen O. K., Johansson B. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 44. P. 1230—1234.
- [16] Соловьев И. В., Шик А. Б., Антропов В. П., Лихтенштейн А. И., Губанов В. А., Андерсен О. К. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 8. С. 13—18.
- [17] Perdew J. P., Zunger A. // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 23. N 10. P. 5048—5079.
- [18] Heaton R. A., Lin C. C. // *J. Phys. C.* 1984. V. 17. P. 1853—1866.
- [19] Strange P., Staunton J., Gyorffy B. L. // *J. Phys. C.* 1984. V. 17. N 3. P. 3355.
- [20] Соловьев И. В., Лихтенштейн А. И. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 11. С. 253—258.
- [21] Skriver H. L. *The LMTO Methods.* Berlin: Springer, 1984. 280 p.
- [22] Barth U., Hedin L. // *J. Phys. C.* 1972. V. 5. N 13. P. 1629—1642.
- [23] Janak J. F. // *Solid State Commun.* 1978. V. 25. P. 53—55.
- [24] Cracknell A. P. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. N 3. P. 1261—1263.
- [25] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 662 с.