

УДК 538.546.79

АНАЛИЗ ЛИНЕАРИЗОВАННЫХ ПОДХОДОВ В СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫХ РЕЛЯТИВИСТСКИХ РАСЧЕТАХ АКТИНИДОВ

И. В. Соловьев, А. И. Лихтенштейн

Проведено последовательное обобщение линеаризованного подхода МТ-орбиталей на случай одновременного учета эффектов спиновой поляризации и спин-орбитального взаимодействия. Предложена матричная формулировка магнитного релятивистского метода ЛМТО в двух- и трехцентровом вариантах. Исследованы возможности применения указанных схем для расчета электронного строения и свойств соединений на основе трансурановых элементов. На примере ферромагнитного ГЦК Вк проведен анализ точности различных приближений.

В последние годы значительно вырос интерес к изучению электронного строения и магнетизма актиноидов и их соединений. Большое число экспериментальных работ, выполненных в этой области (см., например, [1-4]), указывают на существование резких аномалий физических свойств данных систем (широкое разнообразие кристаллических структур, свойственное прежде всего элементам начала актиноидного ряда U, Np, Pu; немонотонная зависимость молярного объема актиноидных металлов от номера элемента и т. д.). Подобные изменения наблюдаются и в магнитных свойствах актиноидов. Согласно [3], легкие актиноиды Th, Pa, U, Np, Pu являются обменно-усиленными парамагнетиками Паули, в то время как в тяжелых (Sm, Vb, Cf) обнаружено магнитное упорядочение. Так, нейтронно-графические исследования показали, что α -модификация кюрия и берклия (двойная гексагональная плотноупакованная структура) испытывают переход в антиферромагнитное состояние соответственно при 50 и 22 К. В то же время получено, что β -Sm (кубическая гранецентрированная кристаллическая решетка) при низких температурах имеет ферромагнитную (или неколлинеарную) магнитную структуру [2, 3]. Сведения о магнитных свойствах α -калифорния противоречивы: при низких температурах в α -Cf обнаружено ферро- или ферромагнитное упорядочение, переход же системы в антиферромагнитное состояние при повышении температуры пока остается под вопросом [3]. В β -берклии и β -калифорнии с кубической структурой магнитного упорядочения пока обнаружено не было. Следует также отметить, что если магнитные свойства легких актиноидов к настоящему времени исследованы сравнительно хорошо, то экспериментальных данных, относящихся к трансурановым элементам, очень мало.

В то же время природа магнетизма актиноидов и их соединений, определяющаяся главным образом взаимодействием электронов в $5f$ -оболочке, изучена недостаточно. Все большее значение в этом направлении придается численным расчетам электронного строения актиноидных систем [1, 5]. С теоретической точки зрения, прогресс исследования электронной структуры магнитных кристаллов, содержащих тяжелые d - и f -элементы, связан в последние годы с развитием нового спин-поляризованного релятивистского ККР формализма [6-8]. В этом случае одноцентровая t -матрица рассеяния перестает быть диагональной в базисе шаровых спинов и удобная методика стандартных расчетов с использованием фазо-

вых сдвигов рассеяния [9] перестает быть применимой. Громоздкость оригинальной версии не позволяет проводить самосогласованные спин-поляризованные релятивистские расчеты кристалла с несколькими атомами в элементарной ячейке [8]. С другой стороны, развитие линейризованных ККР методик [10] позволяет значительно сократить вычислительные трудности и проводить широкий круг исследований актинидных металлов и их соединений [5]. Попытка обобщения стандартного ЛМТО метода [11] на случай спин-поляризованных релятивистских расчетов была предпринята недавно в работе [12]. По мнению авторов [12], строгое обобщение формализма ККР на случай спин-поляризованных релятивистских ЛМТО расчетов приводит к весьма необычной форме эффективного гамильтониана. Поэтому в работе [12] было предложено использовать приближенное условие шивки радиальных решений внутри атомной сферы с общим решением в свободном пространстве.

Основной целью настоящей работы является последовательное обобщение линейризованного подхода МТ-орбиталей на случай расчетов, одновременно учитывающих эффекты спиновой поляризации и спин-орбитального взаимодействия. На примере типичного представителя тяжелых актиноидов — ГЦК Вк (β -фаза) — мы проанализируем сходимость результатов расчета электронной структуры в зависимости от степени параметризации одноузельной t -матрицы рассеяния, возникающей при линейризации по сравнению со стандартной ККР методикой, и тем самым обсудим возможность применения ЛМТО формализма для изучения электронного строения и свойств магнитных актиноидов и их соединений.

В работах [6-8] показано, что одновременный учет релятивистских эффектов и эффектов спиновой поляризации приводит внутри изолированной сферы к цепочке зацепляющихся уравнений вида

$$c \left(\frac{d}{dr} g_k^\mu + \frac{k+1}{r} g_k^\mu \right) = \left(E - V(r) + \frac{c^2}{2} \right) f_k^\mu + B(r) \Sigma \sigma_{-k', -k, \mu}^z f_{k'}^\mu,$$

$$c \left(\frac{d}{dr} f_k^\mu + \frac{1-k}{r} f_k^\mu \right) = \left(E - V(r) - \frac{c^2}{2} \right) g_k^\mu + B(r) \Sigma \sigma_{k', k, \mu}^z g_{k'}^\mu, \quad (1)$$

где c — скорость света; $\sigma_{kk'; \mu}^z = \langle \chi_k^\mu | \hat{\sigma}_z | \hat{\delta} \chi_{k'}^\mu \rangle$; $\chi_k^\mu(\mathbf{r})$ — шаровые спиноры; μ — магнитное квантовое число; k — релятивистское квантовое число,

$$k = i, \quad j = i - 1/2; \quad k = -i - 1, \quad j = i + 1/2.$$

Пренебрегая в последнем зацеплении между функциями с различным значением орбитального квантового числа i и используя в приближении атомных сфер условие шивки двух частных регулярных решений уравнения (1) ($g_{k\alpha}^\mu, f_{k\alpha}^\mu, g_{k'\alpha}^\mu, f_{k'\alpha}^\mu$), $\alpha = 1, 2, k' = -k - 1$ с решением вне сферы в виде

$$a_{k1} g_{k'1} + a_{k2} g_{k'2} = \sqrt{2/S} \left(\frac{1}{2(2i+1)} \left(\frac{r}{S} \right)^i \delta_{kk'} - t_{kk'} \left(\frac{r}{S} \right)^{-i-1} \right),$$

$$a_{k1} f_{k'1} + a_{k2} f_{k'2} = \frac{1}{c} \sqrt{2/S} \left(\frac{k+i+1}{2(2i+1)S} \left(\frac{r}{S} \right)^{i-1} \delta_{kk'} - (k-i) S t_{kk'} \left(\frac{r}{S} \right)^{-i-2} \right), \quad (2)$$

которое является предельным случаем аналогичного выражения метода ККР [6] при $p \rightarrow 0$ (p — импульс электрона в межсферной области), можно получить следующее матричное выражение для одноузельной t -матрицы рассеяния:

$$\hat{t}(E) = \frac{1}{2(2i+1)} (\hat{D} - i) (\hat{D} + i + 1)^{-1}, \quad (3)$$

где D — матричный аналог стандартных логарифмических производных радиальных решений внутри атомной сферы

$$\hat{D}(E) = cS \hat{f} \hat{g}^{-1} - \hat{k} - 1, \quad (4)$$

\hat{f} , \hat{g} — матрицы, построенные из больших и малых компонент частных решений уравнения (4),

$$\hat{g} = \|\hat{g}_{k\alpha}\|, \quad \hat{f} = \|\hat{f}_{k\alpha}\|. \quad (5)$$

В работе [12] предполагалось, что логарифмические производные имеют скалярную структуру в отличие от строгого выражения (4). При этом вместо точного условия сшивки (2) в [12] использовалась приближенная запись, в которой пренебрегалось недиагональными компонентами t -матрицы, полагая при $k \neq k'$ правую часть уравнений (2) равной нулю. Естественно, что такое допущение может привести к неконтролируемым результатам.

Разложим радиальные решения (1) в ряд Тейлора по энергии вблизи фиксированного значения E_0 , с точностью до членов $O(\epsilon^2)$, где $\epsilon = E - E_0$. Тогда, используя матричный аналог известной теоремы Грина [11], обобщенный на случай решений с зацепляющимися радиальными уравнениями

$$\langle \hat{\Psi}_{\alpha'} | H - E | \Psi_{\alpha} \rangle - \langle \Psi_{\alpha} | H - E | \hat{\Psi}_{\alpha'} \rangle = cS^2 \|\hat{g}^T \hat{f} - \hat{f}^T \hat{g}\|_{\alpha\alpha'}, \quad (6)$$

где $|\Psi_{\alpha}\rangle$ и $|\hat{\Psi}_{\alpha'}\rangle$ — две произвольные функции, имеющие структуру решений уравнения (1), можно получить первые три члена разложения функции $[\hat{D}(E) - \hat{D}_0]^{-1}$ в ряд по энергии

$$[\hat{D}(E) - \hat{D}_0]^{-1} = -(\hat{m}S^2\epsilon)^{-1} + \hat{a} + \hat{b}S^2\epsilon, \quad (7)$$

где

$$\hat{m} = [S^2 \hat{g}_v \hat{g}_v^T]^{-1}, \quad \hat{a} = \frac{S^2}{2} (\hat{g}_v \hat{g}_v^T + \hat{g}_v \hat{g}_v^T),$$

$$\begin{aligned} \hat{b} = & -\frac{S}{6} (\hat{g}_v \hat{g}_v^T + \hat{g}_v \hat{g}_v^T) - \frac{S}{4} \hat{g}_v \hat{g}_v^T + \frac{S}{12} \hat{g}_v \hat{g}_v^T (\hat{g}_v^T)^{-1} \hat{g}_v^{-1} \hat{g}_v \hat{g}_v^T + \\ & + \frac{S}{12} (\hat{g}_v \hat{g}_v^{-1} \hat{g}_v \hat{g}_v^T + \hat{g}_v \hat{g}_v^T (\hat{g}_v^T)^{-1} \hat{g}_v^T), \end{aligned}$$

\hat{g}_v , \hat{g}_v^T , \hat{g}_v^{-1} — соответственно матрицы решений (5), их первая и вторая производные по энергии, взятые в точке E_0 , $\hat{D}_0 = \hat{D}(E_0)$.

Отметим, что обобщение коэффициента \hat{m} на матричный случай очевидно: его структура полностью идентична выражению, полученному в скалярно-релятивистском подходе [11]. Выражение для \hat{a} также допускает матричное обобщение, поскольку оно может быть получено путем записи его скалярно-релятивистского аналога в симметризованной матричной форме. Формальное же обобщение коэффициента \hat{b} , приведенного в [11], на спин-поляризованный релятивистский метод вряд ли представляется возможным, так как в нем, помимо симметризованного скалярно-релятивистского аналога (первое слагаемое), появляется ряд дополнительных вкладов, имеющих чисто матричную структуру, которые обращаются в нуль в том случае, когда матрицы решений (5) становятся диагональными (скалярно-релятивистский спин-поляризованный или релятивистский немагнитный пределы).

Таким образом, в ЛМТО формализме потенциальная функция $P(E) = t^{-1}(E)$ может быть представлена в матричной форме

$$\hat{P}(E) = \hat{R}(\hat{V} - \epsilon(1 - \hat{\rho}\epsilon^2)^{-1})^{-1} \hat{R}^T + \hat{Q}, \quad (8)$$

где матрицы потенциальных параметров есть

$$\begin{aligned} \hat{R} &= \sqrt{2S} (2i + 1) [\hat{a}(\hat{D}_0 - i) + \hat{1}]^{-1} \hat{g}_v, \\ \hat{V} &= S \hat{g}_v^T [(\hat{D}_0 - i)^{-1} + \hat{a}]^{-1} \hat{g}_v, \\ \hat{Q} &= 2(2i + 1)(1 + (2i + 1)[\hat{D}_0 - i + \hat{a}^{-1}]^{-1}), \\ \hat{\rho} &= S \hat{g}_v^{-1} \hat{b} (\hat{g}_v^T)^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Нахождение зонного спектра кристалла в методе ККР в приближении атомных сфер сводится к решению секулярного уравнения вида $\det || \hat{P}(E) - \hat{S}(\mathbf{k}) || = 0$, где $\hat{S}(\mathbf{k})$ — не зависящие от энергии структурные константы [11]. В случае пренебрежения коэффициентом \hat{b} в выражении (7) (\hat{p} в выражении (8)) эта задача значительно упрощается, одноэлектронный спектр кристалла определяется путем диагонализации эффективного двухцентрового гамильтониана [13]

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{h} + E_v, \quad \hat{h} = \hat{V} + \hat{R}^T (\hat{Q} - \hat{S}(\mathbf{k}))^{-1} \hat{R}, \quad (10)$$

учет параметра \hat{b} в выражении (7) приводит к решению секулярного уравнения

$$\det || \hat{H}^{(3)} - \hat{S}E || = 0, \quad (11)$$

$$\hat{H}^{(3)} = \hat{h} + (1 + \hat{h}\hat{p}\hat{h}) E_v, \quad \hat{S} = 1 + \hat{h}\hat{p}\hat{h}$$

— эффективные трехцентровый гамильтониан и матрица перекрытия.

Поскольку матрицы \hat{R} в отличие от \hat{V} , \hat{Q} , \hat{p} являются несимметричными, то в нашем случае весьма важно учитывать строгую матричную запись эффективного гамильтониана (10), (11).

Полученные парциальные s , p , d , f вклады и суммарные Σ значения спиновых M_S и орбитальных M_L моментов в ГЦК Вк в двух расчетных схемах

Схема	$M_S(^2B)$					$M_L(^2B)$				
	s	p	d	f	Σ	s	p	d	f	Σ
1	0.01	0.07	0.14	5.28	5.50	0	-0.02	-0.07	2.45	2.36
2	0.01	0.07	0.13	5.26	5.48	0	-0.02	-0.07	2.48	2.39

В заключение отметим, что если найдены собственные значения $E_j(\mathbf{k})$ и собственные функции $\Psi_j(\mathbf{k})$ гамильтониана $H^{(2)}$, то поправки следующего порядка по ϵ (11) в одноэлектронный спектр кристалла $E_j^*(\mathbf{k})$ легко могут быть учтены по теории возмущений [13]

$$E_j^* = \frac{E_j(\mathbf{k}) + E_v (E_j(\mathbf{k}) - E_v)^2 \langle \Psi_j(\mathbf{k}) | \hat{p} | \Psi_j(\mathbf{k}) \rangle}{1 + (E_j(\mathbf{k}) - E_v)^2 \langle \Psi_j(\mathbf{k}) | \hat{p} | \Psi_j(\mathbf{k}) \rangle}, \quad (12)$$

где \hat{p} в отличие от [13] имеет матричную структуру, составленную из блоков 2×2 , вследствие наличия зацепления в радиальных уравнениях (1).

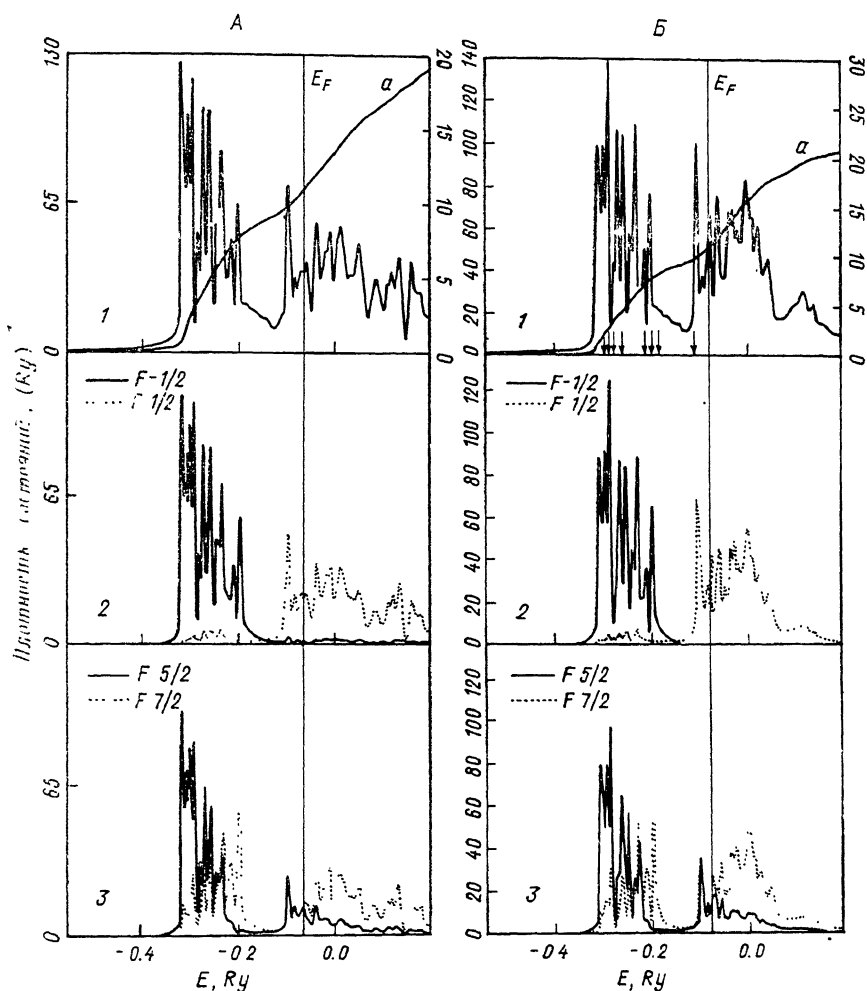
В настоящей работе мы рассмотрели случай ферромагнитного упорядочения ГЦК Вк при равновесной постоянной решетки (радиус сферы Вигнера—Зейтца $S=3.55$ а. е.). Расчеты проводились по двум схемам: 1) одноэлектронный спектр определялся путем диагонализации двухцентрового гамильтониана (10); при этом для каждой пары индексов $i\mu$ в качестве точки разложения решений E_i цепочки зацепляющихся радиальных уравнений (1) выбирались центры заполненных зон с соответствующими квантовыми числами; 2) при той же схеме вычисления одноэлектронного спектра кристалла производился учет следующих членов разложения по ϵ по теории возмущений (12).

В обоих случаях нами было получено самосогласованное ферромагнитное решение для β -модификации Вк с отличными от нуля магнитными моментами (см. таблицу).

На рисунке приведены плотности состояний для двух указанных случаев. Видно, что $5f$ -состояния Вк разделились на две подгруппы: первая, расположенная на $0.3R\gamma$ ниже уровня Ферми, представлена преимущественно состояниями с отрицательной проекцией спинового момента; вторая, частично заполненная, образована состояниями с противоположным

направлением спина. Более того, наблюдается значительное уширение каждой из указанных подгрупп за счет спин-орбитального взаимодействия.

При указанном выше выборе E , можно ожидать, что полностью заполненные состояния с отрицательной проекцией спина хорошо описываются в данном подходе. Напротив, учет состояний $f_{+1/2}$, расположенных главным образом выше уровня Ферми, по схеме 1 оказывается в значи-



Полная плотность состояний (1) и парциальные спиновые ($f_{-1/2}$, $f_{+1/2}$) (2) и релятивистские ($f_{5/2}$, $f_{7/2}$) (3) вклады в $N(E)$ для ферромагнитного Вк, вычисленные в схемах 1 (А) и 2 (Б).

Стрелками обозначены самосогласованные значения E , для f -оболочки. α — число состояний с энергией, меньшей E (ось ординат справа).

тельной степени приближенным. Действительно, включение в рассмотрение следующего порядка разложения по ϵ (схема 2) не приводит к значительным изменениям распределения состояний $f_{-1/2}$, в то время как состояния, расположенные выше уровня Ферми (главным образом $f_{+1/2}$), сильно перераспределяются.

В таблице приведены результаты расчета спинового и орбитального моментов Вк для двух случаев. Видно, что учет следующих порядков разложения по ϵ не приводит к значительным изменениям их величин, поскольку последние определяются лишь распределением заполненных состояний.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что для самосогласованных спин-поляризованных релятивистских ЛМТО расчетов

достаточно использовать двухцентровое приближение для эффективного гамильтониана с простым последующим учетом трехцентровых поправок по теории возмущений. Для корректного анализа электронного строения в широком энергетическом диапазоне необходимо применять строгие формулы (11), которые являются правильным обобщением полного формализма ЛМТО на случай одновременного учета обменных релятивистских эффектов.

Список литературы

- [1] The Actinides: Electronic Structure and Related Properties. V. 1. 2 / Ed. A. J. Freeman and J. B. Darby. N. Y.: Academic Press, 1974.
- [2] Fournier J. M., Troc. R. // Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides / Ed. A. J. Freeman and G. H. Lander. 1985. P. 29—173.
- [3] Гуртовой К. Г., Левитин Р. З. // УФН. 1987. Т. 153. № 2. С. 193—232.
- [4] Карпенко Б. В. Электронная структура и физические свойства редких земель и актиноидов / Под ред. С. В. Воиновского, Б. В. Карпенко. Свердловск, УИЦ АН СССР, 1981. С. 86.
- [5] Brooks M. S. S., Johansson B., Skriver H. L. // Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides / Ed. A. J. Freeman and G. H. Lander. 1984. V. 1. P. 153—269.
- [6] Strange P., Staunton J., Gyorffy B. L. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 3. P. 3355—3371.
- [7] Feder R., Rosicky F., Ackermann B. // Zs. Phys. B. 1983. V. 52. N 3. P. 31—36.
- [8] Schadler G., Weinberger P., Boring A. M., Alberts R. C. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 2. P. 713—722.
- [9] Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. Calculated electronic properties of metals. Oxford: Pergamon press, 1978. 189 p.
- [10] Andersen O. K. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 8. P. 864—871.
- [11] Skriver H. L. The LMTO Methods. Springer, Berlin, 1984. 280 p.
- [12] Ebert H., Gyorffy B. L. // J. Phys. F. 1988. V. 18. N 3. P. 451—457.
- [13] Andersen O. K., Jepsen O., Glotzel D. // Highlights of condensed—Mater Theory / Ed. F. Bassani, F. Fumi and M. Tosi. North—Holland, Amsterdam, 1985. P. 59.

Институт химии УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
15 мая 1989 г.
В окончательной редакции
3 июля 1989 г.