

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Загадка $\gamma \rightarrow \alpha$ и других фазовых переходов в церии

А.В. Николаев, А.В. Цвященко

В обзоре обсуждаются последние данные по фазовым переходам в церии под давлением, в том числе новые эксперименты по $\gamma \rightarrow \alpha$ переходу, из которых следует, что этот фазовый переход является скрытым структурным переходом. Большое внимание уделяется теоретическим и вычислительным моделям.

PACS numbers: 61.50.Ks, 64.70.K-, 71.10.-w, 71.27.+a, 71.70.Jp, 76.80.+y, 81.30.-t DOI: 10.3367/UFNr.0182.201207b.0701

Содержание

1. Введение (701).
2. Особенности электронного строения атомарного церия и химической связи в димере церия (Ce_2) (703).
3. $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии (обзор моделей) (706).
4. Существенная роль решётки в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе (707).
 - 4.1. Смягчение объёмного модуля упругости при $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе и другие упругие аномалии.
 - 4.2. Амплитуды колебаний атомов церия и решёточный вклад в энтропию перехода.
 - 4.3. Интерпретация экспериментальных результатов.
5. Моделирование электронной структуры γ -Ce и α -Ce без изменения их пространственной симметрии (710).
 - 5.1. Зонные расчёты церия.
 - 5.2. Динамическая теория среднего поля (DMFT).
 - 5.3. Попытки объяснить решёточные аномалии в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе.
6. $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии как скрытый структурный переход (712).
 - 6.1. Термодинамический анализ Элиашберга и Капельмана.
 - 6.2. Квадрупольная модель $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода.
 - 6.3. Уменьшение объёма и смягчение модуля упругости в квадрупольной модели.
 - 6.4. Образуется ли в квадрупольной модели ядерная подсистема α -Ce ГЦК решётку?
 - 6.5. Обсуждение квадрупольной модели.
 - 6.6. Фазовые переходы с квадрупольным упорядочением электронной плотности.
7. Измерение градиентов электрического поля на пробных ядрах ^{111}Cd в решётке церия (718).

8. Особенности строения β -Ce и δ -Ce (720).

- 8.1. β -Ce (двойная гексагональная плотная упаковка, ДГПУ).
- 8.2. δ -Ce (объёмноцентрированная кубическая, ОЦК).

9. Фазы высокого давления церия (α'' , α' и ε) (722).

- 9.1. Идентификация α'' -Ce и α' -Ce.
- 9.2. Схемы понижения симметрии в фазах высокого давления.

10. Заключение (724).

Список литературы (724).

1. Введение

Церий был открыт в 1803 г. одновременно в Швеции и Германии. Своё название он получил в честь карликовой планеты Церера (Ceres), обнаруженной двумя годами ранее [1]. (На сегодняшний день Церера является крупнейшим и наиболее массивным телом в поясе астероидов и содержит почти треть (32 %) общей массы пояса.) Церий является наиболее распространённым (содержание церия в земной коре оценивается в 0,0046–0,0068 %) и наименее дорогим редкоземельным элементом. В настоящее время церий довольно широко используется в коммерческих целях, например, в катализаторах. Его добавляют в топливо (в виде оксида), чтобы уменьшить загрязнение окружающей среды, в стёкла и эмали — для изменения цвета, в виде смеси с железом используют для высекания искр в зажигалках. Оксид церия (CeO_2) представляет собой важный компонент порошка для шлифовки стёкол и люминофоров ламп дневного света.

Однако с фундаментальной физической точки зрения церий наиболее интересен благодаря своему необычному электронному строению, которое в конденсированном состоянии проявляется в фазовом многообразии [2]. В настоящее время различают семь аллотропных форм церия: α (кубическая), β (двойная гексагональная плотная упаковка — ДГПУ [3]), γ (гранцентрированная кубическая — ГЦК, $Fm\bar{3}m$), δ (объёмноцентрированная кубическая — ОЦК [4]), α' (орторомбическая C-типа [5, 6] или структура α -U), α'' (моноклинная $C2/m$ [7, 8]), ε (объёмноцентрированная тетрагональная — ОЦТ, $I2/m$ [9, 10]) (табл. 1, 2 и рис. 1). Заслуживает внимания и жидкая фаза церия, в которой плотность больше, чем в твёрдой δ -фазе. Кроме того, жидкая фаза церия устойчива в необычно большом диапазоне температур

А.В. Николаев. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп. 31, 119071 Москва, Российская Федерация, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Воробьёвы горы, стр. 2, 119234 Москва, Российская Федерация, Тел. (495) 429-94-66. Факс (495) 952-53-08 E-mail: alex_benik@yahoo.com

А.В. Цвященко. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Калужское ш. 14, 142190 Троицк, Московская обл., Российская Федерация, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Воробьёвы горы, стр. 2, 119234 Москва, Российская Федерация, Тел. (496) 751-05-93. E-mail: tsvash@hpi.troitsk.ru

Статья поступила 23 мая 2011 г.,
после доработки 26 марта 2012 г.

Таблица 1. Аллотропные формы церия

Фаза	Кристаллическая структура	Пространственная симметрия	Параметры решётки, Å	Условия измерения, ссылки
α	Кубическая	$Pn\bar{3}m, Pa\bar{3}$ (см. разделы 6, 7)	$a = 4,824$	$P = 0,81$ ГПа, комнатная T [15]
β	Двойная гексагональная плотная упаковка (ДГПУ)	$P6_3/mmc$	$a = 3,6810$ $c = 11,857$	$P = 0$, комнатная T [16]
γ	Гранецентрированная кубическая (ГЦК)	$Fm\bar{3}m$	$a = 5,1610$	$P = 0$, комнатная T [16]
δ	Объёмноцентрированная кубическая (ОЦК)	$Fm\bar{3}m$	$a = 4,11$	$P = 0$, $T = 1041$ К [2, 4]
α'	Структура α -U: орторомбическая С-типа (с центр. основаниями)	$Cmcm$	$a = 3,0143(2)$ $b = 5,8935(3)$ $c = 5,1603(3)$ $y = 0,1014(2)$	$P = 7,5$ ГПа, комнатная T [8]
α''	Моноклинная	$C2/m$	$a = 5,813(2)$ $b = 3,145(1)$ $c = 5,612(2)$ $\beta = 113,10(2)^\circ$ $(x, y, z) = (0,2800(5), 0,02516(6), c = 6,300)$ $\beta' = 55,02^\circ$	$P = 8,3$ ГПа, комнатная T [8]
ϵ	Объёмноцентрированная тетрагональная (ОЦТ)	$I4/mmm$	$a = 2,92$ $b = 4,84$	$P = 17,5$ ГПа, комнатная T [17]

Таблица 2. Расстояния между ближайшими соседями в разных фазах церия

Фаза	Длины связей (Ce – Ce), Å	Объём на атом Ce, Å ³	Параметры решётки, Å	Условия измерения
α	3,411	28,065	$a = 4,824$	$P = 0,81$ ГПа, комнатная T
β	3,681(6) 3,647(6)	34,784	$a = 3,6810$ $c = 11,857$	$P = 0$, комнатная T
γ	3,649	34,367	$a = 5,1610$	$P = 0$, комнатная T
δ	3,559	34,713	$a = 4,11$	$P = 0$, $T = 1041$ К
α'	2,8435(2), 3,0394(4), 3,0143(2), 3,3098(4)	22,918	$a = 3,0143(2)$ $b = 5,8935(3)$ $c = 5,1603(3)$	$P = 7,5$ ГПа, комнатная T
α''	2,9633(1), 3,1142(2), 3,145(2), 3,3046(4), 3,3525(2), 3,3629(1)	23,593	$a = 5,813(2)$ $b = 3,145(1)$ $c = 5,612(2)$ $\beta = 113,10(2)^\circ$	$P = 8,3$ ГПа, комнатная T
ϵ	2,92(4) 3,181(4)	20,634	$a = 2,92$ $b = 4,84$	$P = 12$ ГПа, комнатная T

(2648 К), уступая только торию. Считается, что аналогом церия в актинидной серии является плутоний [11], у которого в твёрдом состоянии также наблюдается много фаз — α , β , γ , δ , δ' , (ζ).

Среди фазовых переходов наибольшую известность получил переход от γ -Ce к α -Ce [2]. Чаще всего его наблюдают при комнатной температуре под давлением $P \approx 0,8$ ГПа либо при атмосферном давлении при понижении температуры. В последнем случае переход идёт через промежуточную β -фазу [3], от которой потом трудно избавиться полностью. Впервые $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение наблюдал Бриджмен в 1927 г. [12]. Однако самое

известное свойство данного перехода — его изоструктурность — было установлено только в 1949 и 1950 гг., сначала в рентгеновских экспериментах под давлением [13], а затем — при понижении температуры [14]. В обоих случаях оказалось, что структура и γ -Ce, и α -Ce — гранецентрированная кубическая решётка (ГЦК). Обе фазы, таким образом, различаются только численными значениями постоянной решётки (см. табл. 1). Поскольку ранее не наблюдалось двух минимумов энергии для одной и той же структуры, то данное обстоятельство вызывало большой научный интерес. Впоследствии, однако, оказалось, что существуют и другие изострук-

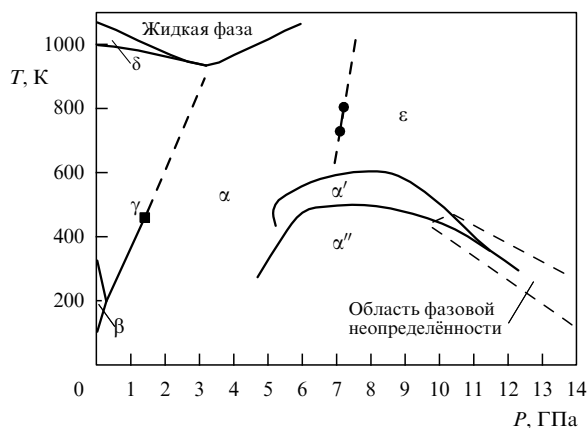


Рис. 1. Фазовая диаграмма церия. Межфазовые α - β - γ границы взяты из работы [2], α - α' - α'' границы, соответствующие направлениям переходов $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\alpha \rightarrow \alpha''$ и $\alpha'' \rightarrow \alpha'$, — из работы [25], граница между α и ϵ фазами из [26], уточнённая критическая точка $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода — из работы [70]. Область фазовой неопределённости — смесь фаз (α , α' , α'' и ϵ), состав которых зависит от траектории на P - T плоскости, ведущей в данную точку [25].

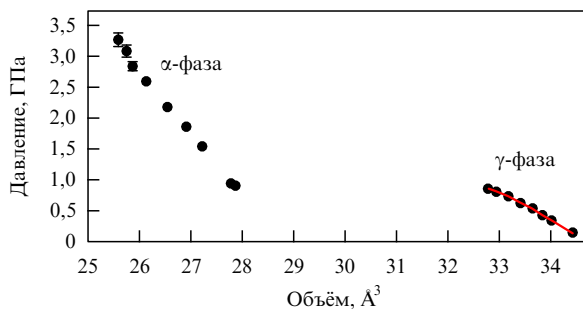


Рис. 2. Изменения объёма (на один атом церия) в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового перехода под давлением (рисунок и данные работы [27]).

турные фазовые переходы, например в NpO_2 ($T_c = 25,5$ К) [18, 19] и YbInCu_4 ($T_c = 42$ К) [20] (NpO_2 обсуждается дальше в разделе 6.6.1). Что касается $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода, то при комнатной температуре он сопровождается таким значительным изменением объёма (15 %), что само явление получило в англоязычной литературе название "объёмного коллапса" (volume collapse) (рис. 2). Такое изменение объёма в ряде статей называется уникальным, но это не совсем так. В природе существуют примеры и большего изменения объёма одного и того же элемента. Например, при переходе от графита к алмазу уменьшение объёма на атом углерода намного больше (57–69 %). В данном случае мы имеем дело с *разной ковалентной связью* углерода, которая хорошо изучена как теоретически, так и экспериментально. Однако по аналогии с углеродом можно предположить, что в γ -Ce и α -Ce мы имеем дело с *разными проявлениями металлической связи* церия. В частности, металлическая связь в γ -Ce может отличаться от связи в α -Ce своей пространственной направленностью. В таком случае $\gamma \rightarrow \alpha$ переход, строго говоря, уже не будет изоструктурным. Это будет скрытый структурный переход, связанный с изменением симметрии электронной плотности церия. Эта идея лежит в основе теории квадрупольного упорядочения, которую мы обсудим в разделе 6.

Кроме $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового перехода, в научной литературе большую дискуссию вызывала идентификация фазы, в

которую переходит церий под давлением из α -Ce [8]. В качестве вероятных кандидатов называлась моноклинная структура ($I2/m$ [10] или $C2/m$ [7, 8]) или орторомбическая с центрированными основаниями (структура α -U) [5, 6]. В настоящее время можно считать установленным, что симметрия этой фазы зависит от приготовления и истории образца [8]. Если образцы приготовлены путём "низкотемпературного" синтеза, то, как правило, это α'' -фаза церия, которая является моноклинной ($C2/m$). Если же образец отжигался при высокой температуре (и давлении), то переход из α -церия идет в α' -фазу, которая имеет структуру α -урана. В обзоре этот вопрос обсуждается в разделе 9.

Фазовая диаграмма церия (рис. 1) тоже постоянно изучается и уточняется, особенно в области существования и переходов между фазами α , α' , α'' и ϵ [21–26]. Границы между фазами определялись по нескольким P - T точкам путём измерения электрического сопротивления образца. В первой работе Эндо и Фуджиоки [21] граница между α' (а точнее, α'') и ϵ -фазой представлялась в виде прямой линии, которая экстраполируется к минимуму кривой плавления. Эти данные приводятся в широко используемом справочнике [22]. Однако ещё в 1981 г. в работе Антоновой с соавторами была найдена необычная куполообразная форма линий [23], получившая затем подтверждение в работе Жао и Хольцапфеля [24], а также Циок и Хвостанцева [25]. Сравнительно недавно фазовая диаграмма церия изучалась под высоким давлением и при высокой температуре [25, 26]. При этом был обнаружен прямой фазовый переход из тетрагональной (ϵ) фазы в кубическую α -фазу [25] и наоборот (т.е. $\alpha \rightarrow \epsilon$) при давлениях 7,1 ГПа ($T \approx 735$ К) и 7,2 ГПа ($T \approx 800$ К) [24, 26] (см. рис. 1). На этом основании авторы [26] высказали предположение о существовании α - α' - ϵ тройной точки вблизи 6,9 ГПа и 600 К.

В данном обзоре мы рассмотрим все затронутые выше проблемы, в частности, обсудим последние экспериментальные работы по $\gamma \rightarrow \alpha$ переходу [27–29], а также по другим фазовым переходам под давлением, уделяя при этом значительное внимание теоретическим и вычислительным методам.

2. Особенности электронного строения атомарного церия и химической связи димера церия (Ce_2)

Считается, что фазовое многообразие церия обусловлено наличием одного 4f-электрона среди его четырёх валентных электронов ($4f5d6s^2$). Действительно, церий — это фактически первый элемент в таблице Д.И. Менделеева, в котором происходит значимое заполнение 4f-оболочки. Однако прямое участие 4f-электронов в образовании металлической связи находится под большим вопросом. В церии свойства валентных электронов, а именно, 4f, с одной стороны, и $5d6s^2$, с другой стороны, настолько различны, что их выделяют в две разные электронные подсистемы [36]. Три валентных $5d6s^2$ -электрона считаются обычными металлическими. Это означает, что они образуют обычную химическую (металлическую) связь, в то время как 4f-электрон остаётся преимущественно локализованным, или остовным. Этот вывод следует из графиков электронной плотности в зависимости от радиуса (рис. 3). Из общей теории химической связи следует, что оптимальная длина связи между

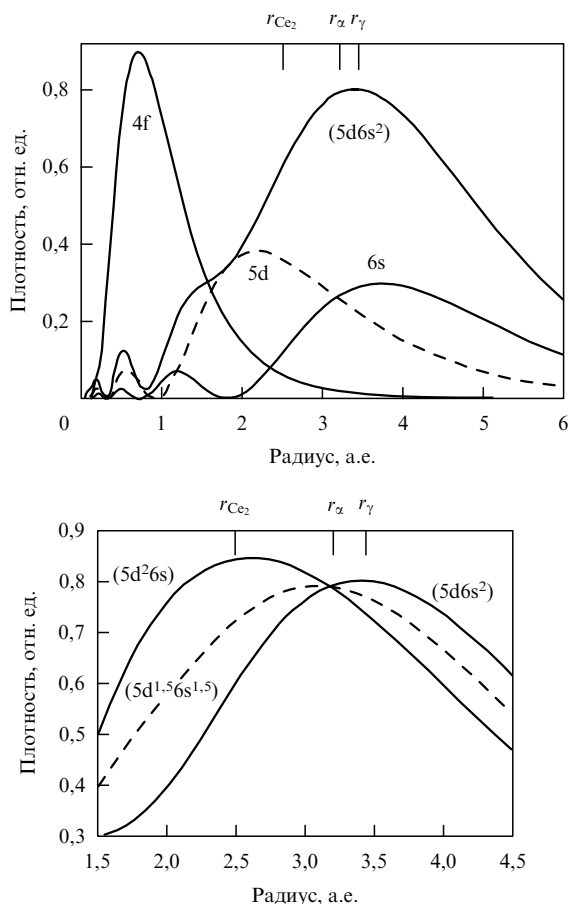


Рис. 3. Распределение парциальной электронной плотности (4f, 5d, 6s²) и валентной электронной плотности (5d6s²) в церии (релятивистский расчёт методом ФЭП-ПЛП атома церия [184]). Радиусы r_γ , r_α и r_{Ce_2} соответствуют радиусам контактных сфер в γ -фазе, α -фазе и в димере церия (Ce_2) соответственно.

атомами церия должна соответствовать максимальному перекрытию валентных орбиталей. В соответствии с этим критерием видно (см. рис. 3 и табл. 3), что за металлическую связь отвечают скорее 5d- и 6s-электроны, плотность которых максимальна при значении r_γ — радиусе γ -Ce (радиус соприкасающихся сфер). В то же время 4f-электрон не участвует или почти не участвует в этом процессе, поскольку его средний радиус r_f значительно меньше характерных размеров связывания ($r_f \ll r_\gamma$) (см. табл. 3). Далее мы увидим полное подтверждение такой картины на примере многоэлектронного и релятивистского расчёта димера церия (Ce_2) [32, 33].

Тем не менее 4f-электрон влияет на металлическую связь, но косвенным образом. Дело в том, что 4f-электрон нельзя считать обычным остовным электроном, единственная роль которого заключается в экранировании заряда ядра. От других внутренних оболочек его

Таблица 3. Радиальные максимумы ($\rho(r)r^2$) атомных оболочек и электронной валентной плотности церия (А). (Данные взяты из релятивистского атомного расчёта церия методом функционала электронной плотности (ФЭП) [107] в приближении локальной плотности (ПЛП) [184].) Для сравнения, радиусы соприкасающихся сфер r_c церия: $r_\gamma = 1,825$, $r_\alpha = 1,706$ и в димере церия $r_{Ce_2} = 1,31 - 1,33$ (А)

	4f _{5/2}	5d _{3/2}	6s _{1/2}	(5d¹6s²)	(5d¹·⁵6s¹·⁵)	(5d²6s¹)
r_{max}	0,375	1,154	1,971	1,800	1,634	1,379

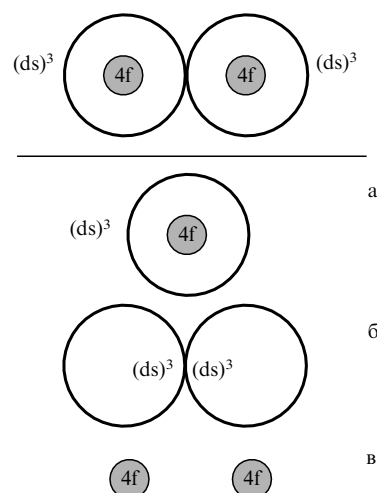


Рис. 4. Основные электронные взаимодействия между двумя соседними атомами церия в твёрдом теле: (а) внутриатомное кулоновское отталкивание ("хундовское взаимодействие"), (б) химическая (металлическая) связь между перекрывающимися d- и s-электронами, (в) межузельное 4f–4f-взаимодействие. Поскольку последнее взаимодействие самое слабое, оно и отвечает за спектр низколежащих возбуждений.

отличает то, что 4f-оболочка является открытой, т.е. не полностью заполненной. Это фундаментальное обстоятельство проявляется в наличии электронных степеней свободы, которых нет в случае полностью заполненной оболочки. Полностью заполненная электронная оболочка приводит к сферически симметричной электронной плотности и потенциалу, который просто экранирует поле ядра. А состояния 4f-электрона комбинируются с состояниями других валентных электронов — 5d и 6s, чтобы минимизировать результирующее межузельное кулоновское отталкивание (рис. 4, табл. 4). Поэтому уже в атомарном церии присутствует довольно сильное 4f–5d- и 4f–6s-взаимодействие, которое обуславливает корреляции 4f–5d [37] и 4f–6s [38].

Эти взаимодействия наблюдаются в атомарном спектре возбуждений (см. табл. 4). Его четыре валентных электрона — 4f5d6s² — группируются в многоэлектронное основное состояние 1G_4 , в котором спиновое квантовое число $S = 0$. Это довольно редкий случай в атомной физике, когда *нарушается* первое правило Хунда [40], в соответствии с которым в основном состоянии S должно быть максимально. Происхождение такой аномалии подробно обсуждается в работе [39], где показано, что в 1G_4 -состоянии образуется так называемая ферми-дырка "четвёртого порядка", которая оптимизирует энергию 4f–5d кулоновского отталкивания.

В работах [41–43] для описания церия в конденсированном состоянии авторы пытаются моделировать многоэлектронные эффекты 4f5d6s² валентной оболочки, вводя спиновую поляризацию и орбитальную добавку в одноэлектронный гамильтониан, которые искусственным образом приводят к первому правилу Хунда для атома Ce. В свете того, что в основном 1G_4 -состоянии атома церия первое правило Хунда не выполняется, адекватность такого приближения и его результатов находится под вопросом.

Другая особенность — это наличие возбуждённой конфигурации 4f5d²6s (см. 5H в табл. 4), которая начинает доминировать в спектре церия начиная с 0,29 эВ.

Таблица 4. Низколежащий спектр возбуждений в атоме церия

Конфигурация	Терм	J	g (Ландэ)	ΔE , эВ, эксп. [45]	ΔE , эВ [33]
4f5d6s ²	¹ G	4	0,945	0	0
4f5d6s ²	³ F	2	0,765	0,028	0,076
		3	1,077	0,206	0,197
		4	1,077	0,384	0,397
4f5d6s ²	³ H	4	0,890	0,159	0,188
		5	1,032	0,274	0,305
		6	1,160	0,493	0,539
4f5d6s ²	³ G	3	0,735	0,172	0,227
		5	1,150	0,521	0,521
4f5d ² 6s	⁵ H	3	0,600	0,294	0,299
		4	0,986	0,302	0,340
		6	1,166	0,589	0,631
		7	1,237	0,719	0,752
4f5d6s ²	¹ D	2	0,937	0,295	0,338
4f5d ² 6s	⁵ I	4	0,666	0,396	0,602
		5	0,907	0,467	0,690
		6	1,117	0,552	0,797
		7	1,216	0,659	0,921
		8	1,250	0,844	1,066
4f ² 6s ²	³ H	4	0,805	0,591	
		5	1,035	0,774	
		6	1,169	0,965	

Очевидно, что 4f5d²6s подмешивается к 4f5d6s² в молекулах и твёрдых телах. Действительно, потенциально переход 6s $\rightarrow$ 5d приводит к усилению химической связи, поскольку 6s-оболочка становится в результате незаполненной. Это позволяет образовать 6s–6s связь между соседними атомами церия в молекуле димера и 6s-зону в твёрдом теле. Как видно из табл. 3 и рис. 3, при этом происходит эффективное уменьшение характерных радиусов и длин связей, что приводит к упрочению металлической связи. Интересно, что частичное увеличение заселённости d-орбиталей было зафиксировано в экспериментах по комптоновскому рассеянию [44], так что данный процесс действительно происходит при $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовом переходе в церии. Отметим также, что на основе практического анализа эффективной энергии ячейки было замечено, что различные фазы твёрдых тел отличаются не только кристаллической структурой, но и электронным строением [46]. Разное электронное строение γ - и α -церия отмечалось при измерении оптической проводимости [47].

Представляется полезным изучить особенности образования химической связи в димере церия [34], поскольку это самая простая связанная электронная система и самая простая молекулярная связь между двумя атомами церия. Здесь, конечно же, имеются в виду многоэлектронные расчёты, в которых к тому же учитываются релятивистские эффекты. Расчёты такого уровня стали возможны относительно недавно [32, 33]. В соответствии с их результатами, в Ce₂ образуется тройная связь: первая возникает между 6s-состояниями соседних атомов, другие две — между 5d-состояниями. (Если два ядра церия находятся на оси z , то двойная d-связь образуется между d-функциями с одинаковой азимутальной (m) зависимостью, т.е. между $\exp(-\varphi)$ и $\exp(-\varphi)$, $\exp(+\varphi)$ и $\exp(+\varphi)$.) Соответственно на этой связи находится

шесть валентных электронов: $(6s\sigma_g)^2(5d\pi_u)^4$ (многоэлектронное состояние $^1\Sigma_g^+$). Особенно важным является вывод о том, что на каждом атоме церия остаётся только один 4f-электрон, который не принимает участия в образовании химической связи. Вывод о химической инертности 4f-электронов является нетривиальным. Дело в том, что в молекуле димера урана (U₂), к примеру, 5f-состояния участвуют в образовании пятикратной химической связи [48].

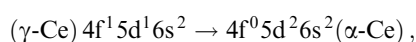
Несмотря на то что оставшиеся два 4f-электрона церия не принимают участия в химической связи, они играют значительную роль в низколежащем спектре возбуждений Ce₂. В расчётах из первых принципов [32, 33] наблюдается 6 низколежащих многоэлектронных состояний ($^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^3\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\sigma_u$, $^1\sigma_g$), которые практически неразличимы (0,01–0,07 эВ). Как показано в работе [49], наличие таких возбуждений обусловлено исключительно 4f–4f взаимодействиями, из которых доминирующим является кулоновское отталкивание двух локализованных 4f-электронов. В целом в димере церия реализуется следующий сценарий (рис. 4). Химическая связь в Ce₂ образуется на основе 5d и 6s электронных состояний, которые образуют заполненные молекулярные орбитали. Наличие связывающих фиксированных 5d- и 6s-орбиталей посредством кулоновского отталкивания оказывает прямое влияние на пространство 4f-состояний. Эффективное пространство 4f-состояний в Ce₂ сужается до двух орбитальных f-состояний (с азимутальными зависимостями $\exp(-3\varphi)$ и $\exp(+3\varphi)$), но, тем не менее, в отличие от других 5d- и 6s-электронов, электронные степени свободы для 4f-локализованного электрона не полностью заморожены. Эти электронные степени свободы почти вырожденных 4f-состояний и обуславливают низколежащий энергетический молекулярный спектр. Возможно, что такой же сценарий наблюдается и в кристаллическом церии.

3. $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии (обзор моделей)

Как уже отмечалось во введении, главной особенностью $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового перехода является его "изоструктурность", обнаруженная в 1949–1950 гг. [13, 14]. В 1970–1980 гг. наибольший интерес был вызван различными магнитными свойствами γ - и α -фазы [2, 50–52], поэтому от теоретических моделей требовалось объяснить эту разницу.

В γ -церии магнитная восприимчивость (χ_γ) описывается законом Кюри–Вейса ($\Theta = -50$ или -9 К, $p_{\text{eff}} = (2,4 - 2,52) \mu_B$) [50, 51], при этом эффективный магнитный момент близок к значению $p_{\text{eff}} = 2,54 \mu_B$, характерному для одного свободного f-электрона. В α -церии магнитная восприимчивость слабо зависит от температуры, что позволяет охарактеризовать его как паулевский парамагнетик [52, 53]. При этом минимальное значение χ_α ($T \approx 50$ К) в 4,5 раз выше значения, рассчитанного из данных по электронной теплоёмкости [53]. χ_α демонстрирует небольшой рост с температурой при $T > 60$ К и резкий рост при уменьшении температуры в области $T < 20$ К (обычно объясняется наличием β -примесей). Эти данные интерпретируются таким образом, что в γ -фазе присутствует один почти свободный f-электрон, который в α -фазе становится связанным. На самом деле это упрощённая трактовка. Действительно, в разделе 2 мы убедились, что даже в атомарном церии f-электрон не является свободным — он взаимодействует с d- и s-электронами посредством кулоновского внутриатомного отталкивания, которое по порядку величины составляет 1 эВ (см. табл. 4). Поэтому совпадение эффективного магнитного момента с моментом свободного f-электрона, возможно, является случайным [49]. Как и в случае димера церия, в твёрдом теле могут присутствовать низколежащие многоэлектронные 4f-возбуждения. Эти возбуждения могут быть как магнитными (т.е. с ненулевым магнитным моментом), так и немагнитными (с нулевым магнитным моментом). Характерные расщепления между разными возбуждениями 10–100 К, поэтому описать их с уверенностью на современном уровне моделирования практически невозможно. (Тем не менее в некоторых случаях это можно сделать — см. [49].)

Переход $\gamma \rightarrow \alpha$, вероятно, является рекордсменом по числу предложенных для его объяснения моделей. Первоначально считалось, что локализованный f-электрон, который присутствует в γ -фазе, становится частью металлической (6s5d) зоны в α -фазе. Это так называемая теория промотирования [54–56], которая в то время увязывалась с валентной нестабильностью церия [57, 58]. Таким образом, рассматривался следующий сценарий:



т.е. γ - и α -фазы должны отличаться числом f-электронов. Этот факт проверялся в экспериментах по аннигиляции позитронов [59, 60] и комптоновскому рассеянию [44]. В обоих экспериментах было найдено одинаковое число f-состояний в двух фазах ($n_f \approx 1$), так что механизм промотирования был признан неверным. Это подтверждается и аккуратным теоретическим рассмотрением. Дело в том, что процесс перехода $4f \rightarrow 5d$ ($4f \rightarrow 6s$) является чрезвычайно энергозатратным. Его можно

оценить в 4 эВ по известным экспериментальным атомным спектрам церия ($4f5d^2(4H_{7/2}) \rightarrow 5d^3$ в Ce^{1+} [45]). Кроме того, в расчётах электронной зонной структуры γ - и α -фазы методом функционала электронной плотности (ФЭП) в приближении локальной плотности (ПЛП) оказалось, что число парциальных f-состояний почти не меняется и близко к единице на атом церия [61]. Недавно вывод об одинаковом числе состояний был даже усилен: данные по неупругому нейтронному рассеянию [62, 63] указывают на то, что 4f-электрон остается локализованным при $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовом переходе.

Хотелось бы несколько подробнее остановиться на работе по комптоновскому рассеянию [44], поскольку в ней сделан детальный анализ парциальных чисел заполнения в γ - и α -фазе. Оказалось, что число 4f-электронов в α -фазе не только равно единице, но даже небольшое изменение числа f-состояний приводит к ухудшению соответствия между экспериментом и моделью. В то же время числа заполнения d- и s-состояний меняются: в α -фазе число d-состояний увеличивается на 0,6, что соответствует картине химической связи в церии, которую мы обсуждали в разделе 2.

В 1974 г., проанализировав термодинамические свойства церия, Йоханссон предложил рассматривать $\gamma \rightarrow \alpha$ переход как моттовский (типа локализация–делокализация) для 4f-электронной подсистемы [36]. Таким образом, теперь число 4f-электронов остаётся постоянным в обеих фазах, а меняется только их природа: в α -фазе они полагаются зонными, а в γ -фазе — локализованными. Две ГЦК фазы (γ и α) при этом соответствуют двум минимумам свободной энергии, которые появляются в рамках одной и той же пространственной симметрии ($Fm\bar{3}m$). В дальнейшем данная теория подкреплялась модельными расчётами зонной структуры церия [41–43, 64].

Описание $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода в церии и в других металлах (например, в актинидах [65, 66]) в рамках дилеммы локализация–делокализация f-электронов [36, 41–43, 64] получило широкое распространение. Тем не менее объяснение физических и химических свойств в рамках парадигмы локализованных или делокализованных состояний является существенно одноэлектронным. В многоэлектронном приближении такое противопоставление, строго говоря, не имеет смысла. В действительности, локализованные атомные или делокализованные блоховские состояния являются всего лишь характеристиками базисных функций. В самом деле, из блоховских функций с помощью линейного преобразования можно получить локализованные атомные функции и наоборот, но корректное решение электронной задачи не должно зависеть от выбора базиса. Иногда говорят о том, что блоховские функции являются правильными по симметрии, поскольку они учитывают трансляционную симметрию кристалла. Но блоховские функции являются приведёнными по симметрии только для одного электрона, т.е. в случае одноэлектронной задачи. В случае многоэлектронной задачи, которую мы рассматриваем, трансляционная симметрия является *точной*, только если трансляции подвергаются *все* электроны кристалла. С принципиальной точки зрения ситуация здесь похожа на многоэлектронную атомную задачу. В атомной задаче многоэлектронный гамильтониан является инвариантом по отношению к операциям вращения всех электронов вокруг ядра атома. В случае вращения только одного

электрона это будет неправильно. То же самое происходит и в отношении трансляций в многоэлектронной задаче.

С концепцией моттовского перехода конкурирует другая модель: объёмный кондовский коллапс [30, 31, 67]. Как следует из названия, здесь подчёркивается большое изменение объёма в процессе фазового перехода, с одной стороны, и механизм Кондо [68], лежащий в основе модели, с другой стороны. В кондовской модели 4f-электрон в первом приближении остаётся локализованным, как в γ -, так и в α -фазе. Но в α -фазе взаимодействия между 4f-электроном и зонными электронами вблизи уровня Ферми становятся намного более интенсивными, чем в γ -фазе. С количественной точки зрения это означает, что кондовская температура в γ -фазе маленькая (50–100 K), а в α -фазе — относительно большая (1000–2000 K). Кроме того, гибридизация между 4f- и зонными состояниями приводит к образованию синглетного основного состояния, которое отделено от магнитных состояний энергетической щелью $k_B T_K$. Таким образом, в кондовской модели остаётся описать появление двух минимумов в одной ГЦК решётке. Заметим, что подобное поведение никогда не наблюдалось в молекулярных структурах. Часто молекулы обладают несколькими близлежащими минимумами энергий, но они соответствуют разным структурам (конформациям). Поэтому в кондовской модели всегда используется некая нелинейная эмпирическая зависимость. Так, в первой формулировке постулировалась зависимость температуры Кондо от объёма ячейки церия [30]. В поздней формулировке для этих целей использовалась зависимость эффективной дебаевской температуры [70].

Другой недостаток модели заключается в том, что её (как и модель по типу локализация–делокализация 4f-электронной плотности) можно использовать только для одного уникального фазового перехода ($\gamma \rightarrow \alpha$). Оставшиеся фазовые переходы в церии придётся описывать с других, традиционных позиций. Тем самым происходит выделение одного фазового перехода ($\gamma \rightarrow \alpha$) из целой серии фазовых переходов, что, в общем, не очень логично.

Две описанные выше модели (по типу Мотта и Кондо для 4f-состояний) активно развивались в течение последних 20 лет и становились всё более и более сложными с технической точки зрения (см. раздел 5.1). В дальнейшем эффект Кондо стал описываться в рамках так называемой динамической теории среднего поля (см. раздел 5.2) и утратил черты эмпирического подхода. Однако даже на сегодня нет консенсуса по поводу однозначного принятия только одной из этих моделей [70, 71]. Отметим, что недавно были выполнены измерения магнитного форм-фактора α -Ce (в образце, допированном 10 ат.% Sc) методом неупругого рассеяния нейтронов [62]. Оказалось, что экспериментальный форм-фактор значительно отличается от рассчитанного [42], где 4f-состояния считались зонными (делокализованными) (рис. 5). Таким образом, в соответствии с [62] получается, что даже в α -Ce 4f-электроны остаются локализованными. Этот вывод полностью согласуется с работами [32, 33] по многоэлектронным расчётам димера церия, из которых также следует, что 4f-электроны не принимают участия в образовании химической связи (см. раздел 2).

Отметим также, что и в модели Кондо, и в модели локализация–делокализация 4f-подсистемы изострук-

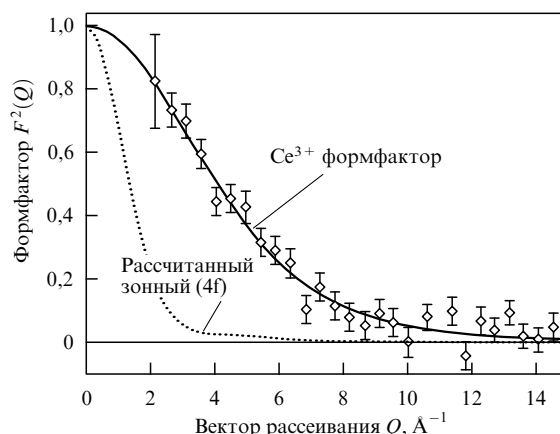


Рис. 5. Магнитный формфактор $F^2(Q)$ в α -Ce (в $\text{Ce}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}$), полученный в результате неупругого рассеяния нейтронов высокой энергии [62]. Кривая, проходящая через экспериментальные точки, соответствует формфактору Ce^{3+} [72]. Пунктирная линия — результат расчётов с орбитальной поляризацией [42] (методом ЛМТО–ПЛП).

турность самого фазового перехода никогда не вызывала сомнений и всегда рассматривалась как экспериментально установленный факт. Однако в последнее время появилось другое направление [73–75], в соответствии с которым $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовое изменение рассматривается как *скрытый структурный* переход (см. раздел 6). В 2010 г. оно впервые получило экспериментальную поддержку [28, 29]. Кроме того, появилось экспериментальное свидетельство активной роли решётки в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе [27].

4. Существенная роль решётки в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе

До появления работы Джеонга с соавторами [27] считалось, что решётка церия в процессе $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода играет пассивную роль. Во всех теоретических моделях она, как правило, не рассматривалась. В работе [27] впервые обращается внимание на то, что колебательный вклад в энтропию ($\Delta S_{\text{vib}}^{\gamma \rightarrow \alpha} \approx (0,75 \pm 0,15) k_B$, где k_B — постоянная Больцмана) приблизительно составляет половину полного изменения энтропии ($1,5 k_B$ [2]), что является довольно большой величиной. В этом разделе мы рассмотрим активную роль решётки в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе, а именно: значительное смягчение как некоторых ветвей фононного спектра γ -церия [76, 77], так и объёмного модуля упругости [78, 79], что в итоге и приводит к такому значительному решётчному вкладу в энтропию перехода [27, 80].

4.1. Смягчение объёмного модуля упругости при $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе и другие упругие аномалии

Первым аномалии упругих свойств в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе наблюдал Воронов с соавторами [78]. При комнатной температуре под давлением с помощью ультразвукового метода на поликристаллических образцах церия измерялся объёмный модуль упругости (B), модуль сдвига ($G = c_{44}$), эффективная температура Дебая (Θ_D) и коэффициент Пуассона. Было обнаружено, что при увеличении давления выше величины 0,4 ГПа при приближении к границе $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода B и коэффициент Пуассона быстро уменьшаются, тогда как G медленно увеличивается, а дебаевская температура Θ_D остаётся прибли-

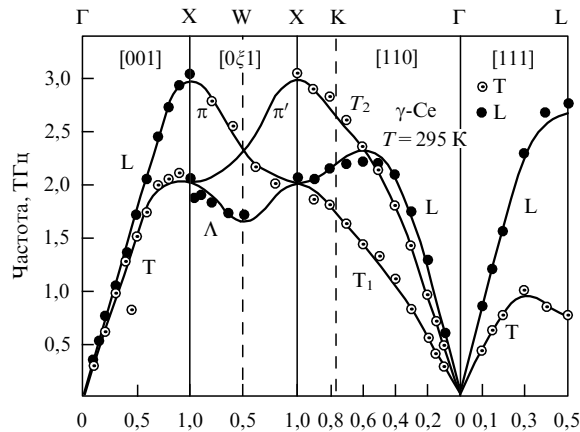


Рис. 6. Фононные дисперсионные кривые γ -Ce (295 K), полученные методом нейтронного неупругого рассеяния [76]. Линии представляют результат расчёта с подгоночными силовыми константами (модель Борна–фон Кармана с 8 ближайшими оболочками).

тельно постоянной. В α -фазе все модули упругости и температура Дебая скачкообразно увеличиваются, после чего продолжают медленно расти. Впоследствии данное поведение получило подтверждение в более точных измерениях [69, 79]. В работе [79] эксперименты проводились под давлением вплоть до 9 ГПа, так что, кроме $\gamma \rightarrow \alpha$, измерения были выполнены и для последующего фазового перехода: $\alpha \rightarrow \alpha'$ (или $\alpha \rightarrow \alpha''$ [8]).

Фононные частоты монокристалла γ -церия вдоль высокосимметричных направлений [100], [110], [111], [0ξ1] зоны Бриллюэна приводятся в работах Стассиса с соавторами [76, 77] (рис. 6). Сравнение фононных дисперсионных кривых с аналогичными для тория [81] показывает, что в целом в церии фононный спектр намного мягче (т.е. обладает более низкими частотами колебаний), чем можно было бы ожидать из критерия Линдемана для оценки температуры плавления. Данная аномалия объясняет разницу в межатомных расстояниях и температурах плавления этих металлов. Смягчение особенно ярко выражено для всех продольных (L) мод и поперечных T [111] и T₁[110], менее выражено — для T₂[110] и T [100] (см. рис. 6). Мода T [100] практически соответствует аналогичной в тории (нет смягчения) [81]. То есть смягчения нет только в тех модах (T [100] и T₂[110]), которые в упругом длинноволновом пределе

($q \rightarrow 0$) не связаны с модулями упругости c_{11} и c_{12} . Таким образом, доминирующий эффект — смягчение фононного спектра церия — прямо связан с уменьшением его объёмного модуля упругости $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$.

Заметим, что аномально низкие частоты вдоль направления Γ –L (кривая T [111]) обусловлены влиянием другого (мартенситного) фазового перехода, $\gamma \rightarrow \beta$ (ГЦК $\rightarrow$ ДГПУ), при 260 K (см. раздел 8). Этот вывод подтверждается аномальным поведением фононных частот вблизи точки L: $(2\pi/a)$ (1/2, 1/2, 1/2) на границе зоны Бриллюэна [77]. Частота в точке L понижается с уменьшением температуры с 0,94 ТГц (875 K) до 0,82 ТГц (295 K), в то время как для всех остальных ветвей в γ -церии наблюдается обратный эффект [77]. Такая же мягкая мода ($\approx 0,82$ ТГц) в точке L была обнаружена в лантане ($T = 660$ K), в котором происходит переход такого же типа: ГЦК $\rightarrow$ ДГПУ. (Преобразование ГЦК $\rightarrow$ ДГПУ связано с четырьмя поперечными волнами, распространяющимися в направлении [111], в трёх точках $(2\pi/a)(\xi, \xi, \xi)$, где $\xi = 1/4, 1/3$ и $1/2$ [82].)

По измеренным дисперсионным кривым γ -церия Стассис с соавторами определили силовые константы модели Борна–фон Кармана (табл. 5), которые полностью определяют фононный спектр, а именно: эффективную температуру Дебая $\Theta_D(T)$ ($\Theta_D = 119$ –135 K), а также модули упругости: $c_{11} = 2,41$, $c_{12} = 1,02$ и $c_{44} = 1,94$, в единицах 10^{10} н м⁻² или 10^{11} дин см⁻². Кроме того, Стассис с соавторами сделали важный вывод о том, что в γ -Ce нет чётко выраженных дискретных возбуждённых состояний (спектр кристаллического поля). Полученные модули упругости означают большую анизотропию кубического кристалла γ -Ce: модули сдвига c_{44} и

$$c' = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \quad (1)$$

различаются почти в три раза, т.е. $A = c_{44}/c' = 2,8$. Как оказалось, в высокотемпературной δ -фазе (ОЦК) анизотропия ещё больше: $A = 5,6$ [82]. Подробнее фононный спектр δ -Ce [82] обсуждается в разделе 8.

Зависимость фононных спектров церия от давления при комнатной температуре была недавно получена методом неупругого рентгеновского рассеяния [80]. В данной работе, в частности, впервые приводится и фононный спектр α -Ce при $P = 0,8$ и 2,5 ГПа. Криш с соавторами отметили, что дисперсионные кривые меняются вдоль направлений [110] и [111], при этом

Таблица 5. Силовые константы $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_n)$ (в 10^2 н м⁻² или 10^3 дин см⁻²) для γ -Ce в модели Борна–фон Кармана с 8 ближайшими оболочками, полученные путём подгонки фононного спектра [76]. N — число атомов в оболочке, $\alpha(\beta) = x, y, z$

$\mathbf{R}_n$	N	xx	yy	zz	xy	xz	yz
$a(1/2, 1/2, 0)$	12	4,373		–0,226	4,580		
$a(1, 0, 0)$	6	–2,356	0,077				
$a(1, 1/2, 1/2)$	24	0,206	0,317			–0,050	–0,055
$a(1, 1, 0)$	12	0,123		0,011	0,151		
$a(3/2, 1/2, 0)$	24	–0,053	–0,099	–0,104	0,019		
$a(1, 1, 1)$	8	–0,332					–0,219
$a(3/2, 1, 1/2)$	48	0,106	–0,114	0,026	–0,007	0,076	0,005
$a(2, 0, 0)$	6	0,001	0,222				

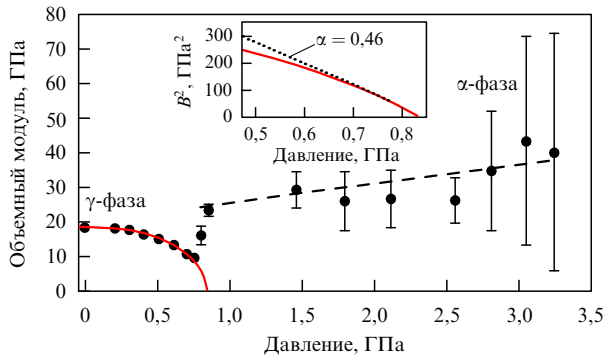


Рис. 7. Зависимость объёмных модулей от давления вблизи $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода, см. текст (рисунок и данные работы [27]). Вставка: точечная линия — результат подгонки в интервале $0,7 \leq P \leq 0,83$ ГПа (значения фазового перехода) по формуле $B_T \propto |P - P_c|^2$, $P_c = 0,83$ ГПа, $\alpha = 0,46$. Пунктирная линия в α -фазе взята из работы [183].

наибольшие изменения наблюдаются в окрестности точки X. Вблизи точки X во время $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового перехода параметры Грюнайзена γ_q для мод T[001], T₂[110] и L[110] становятся отрицательными, что, с одной стороны, прямо указывает на фазовую нестабильность, а с другой стороны, выделяет особый вклад именно этих мод.

Джеонг с соавторами [27] изучали поведение объёмного модуля упругости на поликристаллических образцах вблизи $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода, вычисляя его посредством конечной разности по формуле $B = -V dP/dV \approx -VP/\Delta V$ (рис. 7). Значительное смягчение объёмного модуля γ -фазы при приближении к точке фазового перехода свидетельствует об усилении решёточной нестабильности, а скачкообразное изменение B_T в области перехода — о том, что переход относится к первому роду. Оказалось, что изменение объёмного модуля в γ -фазе хорошо описывается полиномиальной зависимостью $B_T \propto |P - P_c|^\alpha$ ($P_c = 0,83$ ГПа, $\alpha = 0,46$). Полученные при постоянной температуре модули B_T хорошо соответствуют адиабатическим модулям B_S , полученным ультразвуковым методом Вороновым с соавторами [78, 79]. В кубической фазе объёмный модуль находят из выражения

$$B = \frac{1}{3} (3c_{11} - 4c' + P),$$

где c' — модуль сдвига, а P — приложенное гидростатическое давление. Поскольку в первом приближении c' не зависит от давления [78, 79], то смягчение объёмного модуля прямо связано со смягчением c_{11} . Этот вывод подтверждается смягчением измеренной продольной скорости звука с увеличением давления [69, 78, 79] и продольных фононных частот при нормальном давлении [76].

4.2. Амплитуды колебаний атомов церия и решёточный вклад в энтропию перехода

Изучение температурных колебаний атомов решётки в γ -Ce и α -Ce проведено в работах [27, 83], где Джеонг с соавторами [27] использовали новую экспериментальную методику. Традиционно фононные спектры получают в результате неупругого рассеяния нейтронов или методом высокоточной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. В обоих

случаях требуется монокристалл, тогда как поликристалл считается непригодным для данных целей. Однако в случае с церием использование монокристалла в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе связано с серьёзными трудностями (см. раздел 7). Поэтому представляет интерес альтернативный подход, основанный на получении парной функции распределения путём облучения поликристаллического образца импульсным нейтронным или синхротронным излучением большой энергии [84]. Парную функцию распределения получают из спектра дифракции с помощью Фурье-преобразования в реальное пространство. Из парной функции распределения (положения пиков и их ширины), в свою очередь, можно получить среднеквадратичное значение (тепловое) смещения для ядра церия, $\langle u_{\text{iso}}^2 \rangle$, которое используется для дальнейшего анализа. В работе [27] в γ - и α -фазах церия определялся средний квадрат амплитуды колебаний атома церия в кристаллической решётке $\langle u_{\text{iso}}^2 \rangle$ как функция температуры при давлениях 0,412 и 0,527 ГПа и как функция давления при 300 К. Для данной величины в приближении Дебая можно записать следующее выражение:

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_0 + \frac{3\hbar}{M\omega_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \Phi_1 \right],$$

где $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ — температура Дебая, $\langle u^2 \rangle_0$ — температурно-независимая константа, а

$$\Phi_1 = \int_0^{\Theta_D/T} x (\exp(x) - 1)^{-1} dx$$

С помощью линейной подгонки параметров авторы [27] получили температуры Дебая в обеих фазах: $\Theta_D^\gamma = 104(3)$ К и $\Theta_D^\alpha = 133(3)$ К.

При высоких температурах ($T > \Theta_D$) энтропийный колебательный вклад описывается следующим выражением

$$\Delta S_{\text{vib}} \approx 3Nk_B \left[1 + \ln \frac{T}{\Theta_0} + \dots \right],$$

где Θ_0 — логарифмический фононный момент (далее полагается $\Theta_0 \propto \Theta_D$). Тогда

$$\Delta S_{\text{vib}}^{\gamma-\alpha} \equiv \Delta S_{\text{vib}}^\gamma - \Delta S_{\text{vib}}^\alpha \approx 3k_B \ln \frac{\Theta_D^\alpha}{\Theta_D^\gamma}.$$

Из последнего выражения следует, что

$$\Delta S_{\text{vib}}^{\gamma-\alpha} \approx 3k_B \ln \frac{133(\pm 3)}{104(\pm 3)} = (0,75 \pm 0,15) k_B.$$

Таким образом, в соответствии с работой [27], изменение решёточной энергии в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе $\Delta S_{\text{vib}}^{\gamma-\alpha}$ приблизительно составляет половину от полного изменения энтропии $\Delta S_{\text{tot}}^{\gamma-\alpha} = 1,5k_B$, которое получают из скрытой теплоты перехода и уравнения Клаузиуса – Клапейрона [2]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{tot}}^{\gamma-\alpha}}{\Delta V^{\gamma-\alpha}}.$$

Зависимость фононного спектра церия от давления при комнатной температуре изучалась недавно методом неупругого рентгеновского рассеяния [80]. Хотя авторы

подтвердили большой решёточный вклад в энтропию $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода, с количественной точки зрения их результат $\Delta S_{\text{vib}}^{\gamma-\alpha} = 0,33k_B$ расходится с работой [27]. Приведём для полноты значения температуры Дебая и $\langle u_{\text{iso}}^2 \rangle$, полученные в [80] сразу до и после фазового перехода: $\Theta_D^\gamma = 122$ К, $\Theta_D^\alpha = 138$ К; $\langle u_{\text{iso}}^2 \rangle = 0,0206 \text{ \AA}^2$ в γ -Ce и $0,0168 \text{ \AA}^2$ в α -Ce.

4.3. Интерпретация экспериментальных результатов

В работе [27] отмечается, что зависимость среднеквадратичных отклонений $\langle u^2 \rangle$ от температуры (давления) и поведение объёмного модуля B_T в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе можно описать с помощью известной модели [85, 86], где энергетический вклад (типа параметр порядка – деформация) имеет следующий вид:

$$\Delta F_{\text{vib}} = \lambda \varepsilon \rho^2. \quad (2)$$

Здесь ε — характерная деформация решётки (компонента тензора напряжений), а ρ — амплитуда параметра порядка. Эффект смягчения кристаллической решётки предшествует структурному фазовому переходу и носит универсальный характер. Физические механизмы, отвечающие за упругую решёточную нестабильность и перенормировку объёмных модулей, впервые изучены в теоретических работах Вагнера и Свифта [85], а также Бергмана с Гальпериным [86]. Это обстоятельство, как и сам вид уравнения (2), говорит о том, что смещения атомов (объёмный коллапс) — это вторичный параметр порядка. Отметим, что вклад именно такого типа был получен в квадрупольной модели (см. ниже уравнения (6), (7) и разделы 6.2, 6.3).

Авторы работы [27] также отметили несоответствие с моделью Кондо, поскольку полученное в ней изменение энтропии $\Delta S_{\text{tot}}^{\text{Kondo}} = k_B \ln(2J + 1)$, где $J = 5/2$, переоценивает экспериментальное значение $\Delta S_{\text{tot}}^{\gamma-\alpha}$ на 15 %. Таким образом, в модели Кондо нет места для решёточного вклада $\Delta S_{\text{vib}}^{\gamma-\alpha}$. Это уже не первый раз, когда обнаруживаются такого рода несоответствия. Прежде серьёзную дискуссию вызвала интерпретация резонансных фотоэмиссионных спектров [87, 88].

В последних работах [70] и [89] в рамках эмпирической модели Кондо и динамической теории среднего поля (DMFT) соответственно была сделана попытка включить решёточный вклад и устранить данное противоречие.

5. Моделирование электронной структуры γ -Ce и α -Ce без изменения их пространственной симметрии

Церий — совершенно уникальный элемент для разработки новых идей в теории электронной структуры коррелированных металлов, поскольку $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовый переход давно стал полигоном для апробации новых идей теоретиков в области вычислительной физики твёрдого тела. Об этом говорит громадное число публикаций, посвящённых моделированию его электронной структуры [41–43, 64, 65, 71, 90–103], начиная с первых расчётов в рамках ФЭП – ПЛП [90] и заканчивая последними публикациями [96–102], выполненными в рамках динамической теории среднего поля (Dynamical Mean-Field Theory — DMFT) [104, 105]. Некоторые из этих публикаций с основными приближениями и рассчитанными характеристиками приведены в табл. 6.

Важно отметить, что во всех этих расчётах [41–43, 64, 65, 71, 90–103] изоструктурность самого фазового перехода считается хорошо установленным фактом. Вместе с тем совсем недавно появились экспериментальные данные в пользу того, что этот переход является скрытым структурным переходом (см. разделы 6 и 7) [28, 29, 73–75, 37].

5.1. Зонные расчёты церия

Одним из первых стал спин-поляризованный расчёт Глётцеля [90] в рамках приближения локальной спиновой плотности (ПЛСП). В спин-поляризованном расчёте, который соответствует неограниченному методу Хартри – Фока [106], электронная плотность расщепляется на компоненты со спином вверх и вниз, при этом для обменного взаимодействия используются эмпирические выражения [107], полученные в теории электронного газа. В таком подходе γ -Ce описывается неудовлетворительно: он оказывается ферромагнитным, к тому же с неправильным равновесным объёмом. Последующие расчётные схемы шли по пути всё большего технического усложнения с использованием эмпирических паллиативных подходов. Так, в работах [41–43] использовалась так называемая орбитальная поляризация. Суть её заключается в эмпирической добавке к одноэлектронному гамма-функции, которая симулирует все три правила Хунда для церия. При этом игнорируется тот факт, что в собственно атомарном церии нарушается первое правило Хунда (см. раздел 2). В работах [92–95] зонные расчёты корректировались таким образом, чтобы явным образом исключить самодействие локализованных 4f-состояний церия. (Электронное самодействие [108] — это известный артефакт, который возникает из-за рассогласования кулоновского и обменного взаимодействия в приближении локальной плотности для обмена.)

Считается, что собственно корреляционные эффекты связаны с многоэлектронным кулоновским отталкиванием, которое сводится к хаббардовскому отталкиванию и мультиплетному расщеплению уровней локализованных 4f-электронов [109] (так называемое "Хаббард I" или LDA^{++} приближение). Примечательно, что в такой постановке задачи все корреляционные эффекты обусловлены только 4f-электронами. То есть зонные (spd) электроны в церии учитываются, как правило, в одноэлектронном приближении (электронный фон, или так называемый "электронный термостат"). Это существенное приближение. Как показано в работе [38], усреднённое (а значит, чётное для кубических кристаллов) одноузельное s–f-взаимодействие исключает важные нечётные флуктуации электронной плотности, связанные с обменом между s- и f-электронами (октапольные взаимодействия по терминологии мультипольного разложения).

5.2. Динамическая теория среднего поля (DMFT)

Для описания электронных особенностей $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового перехода в последнее десятилетие [96–102] стала активно применяться идеология динамической теории среднего поля [104, 105] (DMFT). DMFT является приближением для электронной задачи в кристаллической решётке, с помощью которого проблема многих степеней свободы сводится к эффективной одноузельной электронной задаче с гораздо меньшим числом степеней свободы.

Таблица 6. Моделирование электронной структуры γ -Ce и α -Ce различными методами

Литература	Авторы	Год	Основные приближения	Расчётные характеристики
[90]	Glötzel D	1978	Спин-поляризованный маффин-тин ЛМТО (ФЭП – ПЛП)	Равновесные расстояния, объёмные модули, магнитная восприимчивость γ -Ce, La, Th
[61]	Pickett W E, Freeman A J, Koelling D D	1981	Не-маффин-тин ЛППВ (ФЭП – ПЛП)	Магнитная восприимчивость, заселённость 4f-состояний в церии
[41]	Eriksson O, Brooks M S S, Johansson B	1990	Спиновая и орбитальная поляризация в ЛМТО (ФЭП – ПЛП), моделирование правил Хунда	Равновесные объёмы в γ -Ce и α -Ce
[92]	Svane A	1994	Поправка на самодействие 4f-электрона, спин-поляризация в ФЭП – ПЛП	Равновесные объёмы в γ -Ce и α -Ce
[93]	Szotek Z, Temmerman WM, Winter H	1994	Поправка на самодействие 4f-электрона, спин-поляризация в ФЭП – ПЛП	Равновесные объёмы и магнитные моменты в γ -Ce и α -Ce
[64]	Johansson B et al.	1995	Моттовский переход на основе ФЭП – ПЛП	$\gamma \rightarrow \alpha$ -фазовая диаграмма, критическая точка, вклады в свободную энергию
[91]	Söderlind P et al.	1995	Обобщённое градиентное приближение (GGA), спиновая поляризация в ФЭП – ПЛП, полный потенциал	Равновесный объём, объёмные модули упругости, уравнение состояния α -Ce
[95]	Laegsgaard J, Svane A	1999	Поправка на самодействие, магнитная примесь в ФЭП – ПЛП	Равновесные объёмы и магнитные моменты в γ -Ce и α -Ce, температурные эффекты
[96]	Zöhl M B et al.	2001	Динамическая теория среднего поля (DMFT) с ФЭП – ПЛП	Равновесные объёмы, фотоэмиссионные спектры γ -Ce и α -Ce и др.
[97]	Held K, McMahan A K, Scalettar R T	2001	Динамическая теория среднего поля (DMFT) с ФЭП – ПЛП, квантовое Монте-Карло	Равновесные объёмы и магнитные моменты в γ -Ce и α -Ce
[99]	Haule K et al.	2005	Динамическая теория среднего поля (DMFT) с ФЭП – ПЛП	Оптическая проводимость в γ -Ce и α -Ce по результатам [47]
[89]	Amadon B et al.	2006	Динамическая теория среднего поля (DMFT) с ФЭП – ПЛП для ЛМТО	Изменение энтропии в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе, равновесные объёмы, фотоэмиссионные спектры

Это приближение становится точным в гипотетическом пределе $z \rightarrow \infty$, где z — число ближайших соседей. (На практике $z \propto 2-12$.) Ближайшие соседи, таким образом, заменяются одноэлектронным "термостатом". Считается, что динамическая теория среднего поля даёт намного более корректное описание, чем моттовская модель и модель Кондо.

В гамильтониане задачи учитывается гибридизация между f-f локализованными состояниями и между делокализованными spd- и f-электронами. Сначала задача решается в эффективном одноэлектронном приближении, в результате чего вычисляются электронные зоны, построенные из spdf-состояний. Для учёта кулоновского отталкивания f-состояний затем вводится эффективное хаббардовское отталкивание $U \approx 6$ эВ и применяются разные реализации DMFT (так называемое непересекающееся приближение (NCA) в работе [96] и квантовое Монте-Карло (QMC) и Хаббард-I в работе [98]). Основным результатом таков, что при нулевой температуре найденный минимум соответствует α -Ce, но при увеличении температуры до 0,14 эВ минимум смещается в сторону большего объёма, который в первом приближении соответствует γ -Ce.

Таким образом, DMFT предлагает нам следующий сценарий $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового перехода. При большом объёме (γ -Ce) спектр f-электронов расщеплён хаббардовским отталкиванием, в результате чего на каждом узле наблюдаются локальные магнитные моменты. При уменьшении объёма образуется квазичастица на уровне Ферми (резонанс Абрикосова – Сула), которая приводит к исчезновению магнитного момента и уменьшению энтропии. Температурная зависимость пика квазичастицы свидетельствует о том, что температура Кондо в α -фазе ($T_{K,\alpha}$) намного больше, чем в γ -фазе ($T_{K,\gamma}$). В работе [96] $T_{K,\alpha} = 1000$ К, $T_{K,\gamma} \approx 30$ К, в работе [98] — $T_{K,\alpha} = 2100$ К, $T_{K,\gamma} < 650$ К, оценки температуры Кондо из экспериментальных данных: $T_{K,\alpha} = 945$ К, $T_{K,\gamma} = 95$ К (электронная спектроскопия [110]) и $T_{K,\alpha} = 1800-2000$ К, $T_{K,\gamma} = 60$ К (нейтронная спектроскопия [111]). Несмотря на такое различие в температуре Кондо, в DMFT металлический церий является сильнокоррелированным в обеих фазах. Некоторое различие в параметрах и рассчитанных данных работ [96, 98] объясняется различными методами решения эффективной одноузловой задачи. Интересно также отметить, что авторы работы [97] нашли много общего между DMFT и моттовским переходом.

Тем не менее DMFT, как любой другой метод, не лишён существенных допущений. Одно из них — наличие одноэлектронного термостата, на фоне которого изучаются корреляции 4f-состояний. Получается, что искусственным образом 4f-состояния отделяются от остальных. Кроме того, использование одноэлектронных функций ФЭП–ПЛП само по себе является неконтролируемым приближением. Другой класс приближений связан с параметром $1/z$, который должен быть малым. Из-за этого параметра DMFT формально не может учитывать корреляции в молекулах, хотя было бы полезно знать, как это приближение работает в случае известных многоэлектронных тестовых систем-молекул (например, в случае димера церия [34]). По сравнению с "классическими" многоэлектронными методами [32, 33], известными в квантовой химии, DMFT является новым подходом и вследствие этого его недостатки и неточности не так хорошо изучены. Такие недостатки и неточности как раз хорошо бы проявились в случае сравнения DMFT с "классическим" квантовохимическим подходом.

5.3. Попытки объяснить решёточные аномалии в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе

Как уже ранее обсуждалось в разделе 4, в работе Джеонга с соавторами [27] было показано, что решётка церия в процессе $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода играет существенную роль: при приближении к точке перехода происходит смягчение объёмных модулей упругости (рис. 7) [78, 79], а колебательный вклад в энтропию приблизительно составляет половину полного изменения энтропии [27].

До появления работы [27] роль решётки считалась незначительной. В работах [70] и [89] в рамках эмпирической модели Кондо и динамической теории среднего поля (DMFT) соответственно была сделана попытка описать существенную роль решётки [27]. В работе [89] даже сделано утверждение, что $\alpha \rightarrow \gamma$ переход вызван изменением энтропии.

В эмпирической модели Кондо [70] большой энтропийный решёточный вклад объясняется с помощью объёмной (в окрестности $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода $28,1 - 32,5 \text{ \AA}^3/\text{атом}$) зависимости "термодинамического" параметра Грюнайзена

$$\gamma = V \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_V.$$

При этом считалось, что параметр Грюнайзена состоит из электронной и решёточной составляющей (γ_{lat}). Для γ_{lat} было найдено два принципиально разных решения. Первое получалось из выражения для свободной энергии $F(V, T)$ в модели Кондо и подгонки под низкотемпературные изотермы $p(V)$ с точностью до 0,08 ГПа. Постоянная Грюнайзена $\gamma_{\text{lat}}(V)$ считалась только функцией объёма V . В результате в области переходных объёмов получали зависимость $\gamma_{\text{lat}}(V)$, которая проходила через нуль в точке $V = 30 \text{ \AA}^3$. Соответственно среднее значение γ_{lat} в области $28,1 - 32,5 \text{ \AA}^3$ оказывалось близким к нулю, а изменение энтропии решётки составляло только 2% от полной, что противоречило экспериментальным оценкам работы [27]. Однако, постулируя нелинейную зависимость (в духе модели Кондо) температуры Дебая $\Theta(V, T)$ от объёма и давления, но отказываясь от экспериментальной подгонки изотерм перехода $p(V)$, авторы получили принципиально другую зависи-

мость постоянной Грюнайзена. Теперь γ_{lat} проходил через максимум в 2,7 при $V = 31,7 \text{ \AA}^3$, оставаясь положительным. Одновременно качество подгонки с экспериментальными значениями ухудшилось до 0,09 ГПа. Теперь в результате интегрирования в области $28,1 - 32,5 \text{ \AA}^3$ авторы получили большое значение $\Delta S_{\text{vib}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, которое уже соответствовало экспериментальным данным работы [27].

Отметим, что сама по себе процедура включения упругих аномалий не является внутренне присущей кондовскому сценарию, в отличие от структурных фазовых переходов (см. раздел 6). Кроме того, недавно появились данные о том, что в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе параметры Грюнайзена γ_q для ряда фононных мод действительно становятся отрицательными в точке X зоны Бриллюэна [80].

6. $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии как скрытый структурный переход

В работах [73–75, 37] представлен ещё один подход, в котором $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовый переход считается скрытым структурным переходом. Отметим, что он естественным образом содержит смягчение объёмного модуля упругости [27, 78] (раздел 4). Совсем недавно он получил первое подтверждение в экспериментах [28, 29], использующих метод возмущённых угловых $\gamma\gamma$ -корреляций на пробных ядрах ^{111}Cd (раздел 7).

6.1. Термодинамический анализ Элиашберга и Капельмана

Впервые сомнение в изоструктурности $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода было сформулировано в работе Элиашберга и Капельмана [73]. В основе этой работы лежит идея о том, что в церии на стыке γ - и α -фазы существует не обычная критическая точка, а "критическая точка переходов второго рода" (определение Ландау и Лифшица, см. гл. 150 [112]), которая позднее получила название трикритической. Как отмечено в монографии [112], такая трикритическая точка "в известном смысле аналогична обычной критической точке".

Её свойства можно понять из разложения соответствующего термодинамического потенциала Гиббса (или химического потенциала μ) в ряд по параметру порядка u :

$$\mu(P, T, u) = \mu_0(P, T) + A(P, T)u^2 + B(P, T)u^4 + C(P, T)u^6.$$

В трикритической точке $A_c = 0$, $B_c = 0$, $C_c = 0$. Главное свойство этой точки — это то, что линия переходов первого рода, определяемая уравнением

$$B < 0, \quad 4AC = B^2,$$

за пределами трикритической точки продолжается как линия переходов второго рода, определяемая уравнением:

$$B > 0, \quad A = 0.$$

Вывод о том, что линия продолжения фазовой границы за пределы критической (трикритической) точки представляет собой фазовую границу второго рода, был

сделан впервые. При этом естественным образом объясняется минимум кривой плавления церия, которая находится приблизительно на продолжении этой линии.

На основе термодинамических данных в работе [73] удалось получить линии фазовых границ, кривую плавления, скачок сжимаемости и энтропии, которые находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями.

Но самый главный вывод, который вытекает из такого рода анализа, заключается в том, что пространственная симметрия α -фазы должна быть ниже, чем симметрия γ -фазы. В [73] в качестве кандидата называется искажённая ГЦК решётка по крайней мере с двумя неэквивалентными атомами церия в примитивной ячейке. Элиашберг и Капельман приписали появление фазовой нестабильности наличию мягкой поперечной моды в точке L на границе зоны Бриллюэна [76, 77].

Работа Элиашберга и Капельмана вызвала большой интерес среди экспериментаторов и послужила стимулом для получения современных, более точных данных по α -фазе методом рентгеновской спектроскопии [27, 70, 113]. Однако последующие точные измерения [27, 70, 113] не выявили искажения ГЦК структуры в α -Ce, хотя в работе [70] подчёркивается существенная аномалия модулей упругости на предполагаемой линии фазового перехода 2-го рода (рис. 8).

Идея о неизоморфной природе $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода была независимо сформулирована в работах [74, 75, 37], где в качестве причины перехода называлось квадрупольное упорядочение электронной плотности в α -фазе. Хотя квадрупольную модель можно считать продолжением линии Элиашберга и Капельмана, уже в первой работе [74] было заявлено, что в α -Ce нет искажения ГЦК структуры ядер церия, а изменения происходят с электронной плотностью валентных электронов.

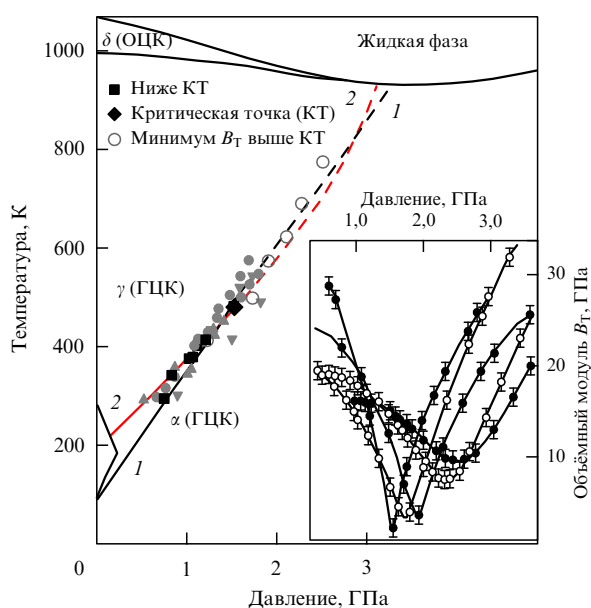


Рис. 8. Линия минимума модуля упругости на фазовой диаграмме церия за пределами критической точки, работа [70]. Чёрные квадраты на диаграмме — результаты измерений [70], серыми символами отмечены измерения других авторов. Белые кружки соответствуют минимумам модулей упругости. Вставка: поведение модуля упругости при следующих температурах: 481, 500, 577, 692, и 775 К.

6.2. Квадрупольная модель $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода

В работах [37, 74, 75] считалось, что хотя $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии является структурным, само понижение симметрии является весьма специфичным. Главная его особенность заключается в том, что данное изменение симметрии затрагивает электронную плотность, но при этом сохраняет ГЦК решётку ядер церия в α -фазе. А ведь именно по искажению ядерной решётки обычно делается вывод о понижении кристаллической симметрии. По мнению авторов, именно это обстоятельство и привело к тому, что структурный фазовый переход в процессе $\gamma \rightarrow \alpha$ преобразования не был обнаружен. Таким образом, в данном случае приходится говорить о своеобразном, или скрытом, понижении симметрии.

О квадрупольной модели можно говорить в широком и узком смысле слова. В широком смысле квадрупольная модель включает в себя специфическое понижение симметрии, которое маскирует структурный фазовый переход. Квадрупольная модель в узком смысле — это физическая модель, в которой рассматриваются лишь некоторые важные взаимодействия. В последнем случае эта модель не является полной, поскольку игнорирует другие взаимодействия. Так, в работе [74] рассматривалось только междоузельное кулоновское отталкивание f-электронов, в работе [75] — междоузельное кулоновское отталкивание s-, d-, f-электронной плотности, в работе [37] — двухэлектронное (f- и d-) узельное и междоузельное отталкивание. В последнем случае учитываются некоторые корреляционные эффекты, которые не рассматриваются в стандартных одноэлектронных методах расчёта электронной структуры.

Проще всего описать фазовый переход в рамках модели взаимодействующих f-электронов. Как обсуждалось в разделе 2, низколежащий спектр димера церия обусловлен взаимодействием 4f-электронов, где доминирующую роль играет междоузельное кулоновское отталкивание. Кулоновские взаимодействия между f-электронами на разных узлах являются наиболее слабыми среди всех остальных (см. рис. 4), но именно по этой причине они и обуславливают самые нижние возбуждения многоэлектронного спектра (см. [49]). Поэтому можно предположить, что источником фазовой нестабильности является кулоновская энергия отталкивания 4f-электронов, локализованных на узлах решётки церия, поскольку изменение их электронной плотности сопряжено с наименьшим изменением энергии. Именно такой подход использовался в работе [74]. Кулоновское взаимодействие между 4f-электронами можно записать в виде двойного мультипольного разложения

$$U^{ff} = \frac{1}{2} \sum_{n,n'}' \sum_{A,A'} \rho_A^F(n) v_{A,A'}(n-n') \rho_{A'}^F(n'), \quad (3)$$

Здесь A обозначает (l, τ) , где l — угловой индекс мультипольного разложения, а $\tau = (\Gamma, k)$. Γ обозначает неприводимое представление кубической точечной группы, а k нумерует строки Γ [114]. Величина $\rho_A^F(n)$ обозначает оператор мультипольной электронной плотности на узле церия n , а $v_{A,A'}(n-n')$ представляет собой матрицу мультипольного взаимодействия. В дальнейшем авторы удерживают в разложении (3) слагаемые двух типов. Это квадрупольные взаимодействия (U_{QQ}^{ff} , $l=l'=2$) и слагаемое типа кристаллического поля ($l=4$, $l'=0$). Выполняя преобразование Фурье, U_{QQ}^{ff} можно

выразить через фурье-образы квадрупольной плотности $\rho_{\mathbf{Q}}^F(\mathbf{q})$ и взаимодействия $v_{\mathbf{Q}\tau, \mathbf{Q}\tau'}(\mathbf{q})$ ($\tau = 1-5$). Матрица $v_{\mathbf{Q}\tau, \mathbf{Q}\tau'}(\mathbf{q})$ размерности 5×5 в некоторых точках зоны Бриллюэна обладает отрицательными собственными значениями, которые соответствуют эффективному притяжению между 4f-электронами. В частности, большое отрицательное значение ($-\lambda^X$) было найдено в точке X зоны Бриллюэна [$\mathbf{q}_X = 2\pi/a(1, 0, 0)$], с двумя собственными векторами, которые выражаются через две квадрупольные компоненты T_{2g} симметрии [74]. Это эффективное притяжение приводит к фазовой нестабильности при 86 К, которая сопровождается возникновением квадрупольной компоненты электронной плотности и соответствующим понижением симметрии. Поскольку полная группа вектора $\mathbf{q}_X$ состоит из трёх лучей: $2\pi/a(1, 0, 0)$, $2\pi/a(0, 1, 0)$, $2\pi/a(0, 0, 1)$, то данная электронная мода состоит из шести компонент. Чтобы описать структурный фазовый переход $Fm\bar{3}m \rightarrow Pa\bar{3}$ [114–116], нужно, чтобы в точке $\mathbf{q}_X$ конденсировались три из шести компонент плотности (оставшиеся три равны нулю) [37, 74, 75]. Таким образом, γ -Ce идентифицируется как неупорядоченная фаза (с амплитудой параметра порядка $\rho = 0$) с пространственной симметрией $Fm\bar{3}m$, а α -Ce — как квадрупольно упорядоченная фаза кубической симметрии, но с другой пространственной группой, $Pa\bar{3}$.

В реальном пространстве конденсация одной компоненты в одном из лучей (к примеру, в $\mathbf{q}_X^x$) означает, что эта компонента меняет знак с плюса на минус и обратно при переходе от одной кристаллической плоскости (перпендикулярной оси x) к другой. Поскольку всего компонент три, то при переходе от одной плоскости к другой вдоль направлений x, y, z одна из компонент меняет свой знак. Такие структуры называют тройными- q -антиферроквадрупольными, или, сокращённо, 3- q -АФК. Внимательное изучение показывает, что $Pa\bar{3}$ структура описывается четырьмя различными подрешётками простой кубической решётки (рис. 9). Атомы церия каждой из подрешёток полностью эквивалентны, атомы церия из разных подрешёток — нет. Соответственно четыре подрешётки n_p содержат следующие узлы (которые в ГЦК фазе были полностью эквивалентными): $(0, 0, 0)$, $(a/2)(0, 1, 1)$, $(a/2)(1, 0, 1)$, $(a/2)(1, 1, 0)$. Понижение точечной симметрии связано с тем, что в упорядоченной фазе существует только одна ось симметрии третьего порядка (C_3), которая одновременно является главной диагональю куба. Если в качестве такой оси z' выбрать

направление $[111]$, то угловая компонента электронной плотности описывается функцией $S_{[111]}(\theta', \varphi') = Y_{\ell=2}^{m=0}(\theta', \varphi')$, сонаправленной с осью z' . В системе координат x, y, z эту угловую функцию можно записать в виде следующего разложения:

$$S_{[111]}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{3}} (Y_2^{1,s}(\theta, \varphi) + Y_2^{1,c}(\theta, \varphi) + Y_2^{2,s}(\theta, \varphi)).$$

Напомним, что в ГЦК структуре в каждом узле было четыре оси третьего порядка (главные диагонали) $[\rho_1, \rho_2, \rho_3]: [111], [\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1]$. В упорядоченной (α -Ce) фазе в каждой из четырёх подрешёток остаётся только по одной из этих осей (см. рис. 9). Угловую квадрупольную функцию на произвольном узле можно записать следующим образом:

$$S(\theta, \varphi) = \rho \left\{ \exp[i\mathbf{q}_y^X \mathbf{R}(n)] Y_2^{1,s}(\theta, \varphi) + \exp[i\mathbf{q}_z^X \mathbf{R}(n)] Y_2^{1,c}(\theta, \varphi) + \exp[i\mathbf{q}_x^X \mathbf{R}(n)] Y_2^{2,s}(\theta, \varphi) \right\},$$

где $Y_2^{1,s}(\theta, \varphi)$, $Y_2^{1,c}(\theta, \varphi)$, $Y_2^{2,s}(\theta, \varphi)$ (пропорциональные yz, zx, xy) — действительные сферические гармоники [114], а $\mathbf{R}(n)$ — радиус-вектор узла n . Квадрупольное упорядочение распространяется на все несферические состояния (т.е. p, d и f), так что в самом общем случае можно говорить о появлении локальной квадрупольной компоненты электронной плотности всех четырёх валентных электронов церия [37, 75]. Эта электронная компонента гораздо слабее сферически симметричной электронной плотности, которая присутствует как в γ -, так и в α -фазе и образована всеми 58 электронами церия.

6.3. Уменьшение объёма и смягчение модуля упругости в квадрупольной модели

Квадрупольная модель рассматривалась на деформируемой кристаллической решётке [74]. В таком случае решётка подстраивается под изменение электронной плотности, вызванное появлением квадрупольных компонент, т.е. является вторичным эффектом. Не вдаваясь в детали, отметим, что на деформируемой кристаллической решётке с учётом производных от кулоновского потенциала в гамильтониане появляется дополнительное слагаемое U^{QQT} (типа квадруполь-квадруполь-трансляция), которое является билинейным по параметру порядка ρ (квадруполь) и линейным по узельным смещениям $u_v(\mathbf{q})$ (трансляция) [74]. Это выражение аналогично хорошо известному вкладу типа вращение-вращение-смещение (rotation-rotation-translation, U^{RRT}), который изучался в теории фазовых переходов молекулярных кристаллов [117, 118]. В частности, сжатие решётки фуллерита (кристалла C_{60}) в результате фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow Pa\bar{3}$ [119, 120] рассматривалось в работе [117]. Ситуация в церии в рамках квадрупольной модели аналогична модели, рассмотренной в [117].

Как уже отмечалось в разделе 6.2, сам фазовый переход вызван конденсацией параметра порядка в точке X зоны Бриллюэна $\mathbf{q}_X$. На деформируемой решётке конденсация приводит к следующему дополнительному вкладу в свободную энергию (на один атом):

$$F^{QQT}[\rho, \varepsilon] = -2aA\rho^2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}), \quad (4)$$

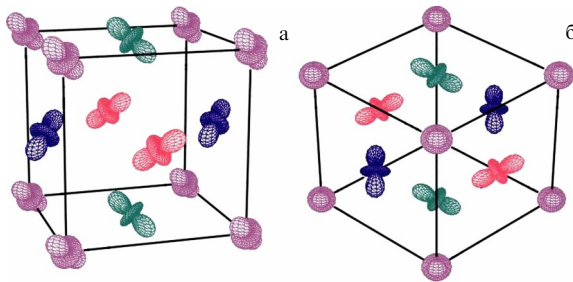


Рис. 9. (а) Тройная- q -антиферроквадрупольная структура (3- q -АФК), предложенная для α -Ce в работе [74]. Квадрупольные ($l = 2$) функции представляют электронную компоненту плотности четырёх валентных ($4f + 5d6s^2$) электронов. (б) Вид вдоль главной диагонали куба $[111]$, демонстрирующий тригональную точечную симметрию (S_3). (Рисунок из работы [28].)

где ε_{yy} — продольные компоненты тензора деформаций, ρ — амплитуда квадрупольного параметра порядка (см. раздел 6.2), a — постоянная решётки и A — параметр, связанный с производными от кулоновского потенциала между квадрупольными компонентами плотности. Кстати, в последних экспериментах по неупругому рентгеновскому рассеянию [80] указывалось на особую роль фононных мод именно в точке X зоны Бриллюэна. Складывая $F^{QQT}[\rho, \varepsilon]$ с упругим решёточным вкладом $F^{TT}[\varepsilon]$, квадратичным по ε_{yy} , и свободной энергией [74] и минимизируя по деформациям, получаем:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 8a^{-2} \kappa_L \rho^2 < 0, \quad (5)$$

где $\kappa_L = (c_{11}^0 + 2c_{12}^0)^{-1}$ — исходная (голая) сжимаемость, а c_{11}^0 и c_{12}^0 — модули упругости. Поскольку $A < 0$, уравнение (5) приводит к сжатию решётки в упорядоченной α -фазе и скачкообразному изменению (сжатию) постоянной решётки. В случае учёта только f-электронного отталкивания изменение постоянной решётки очень маленькое ($\Delta a = -0,002$ Å). Если учесть вклад от d- и s-валентных электронов, то Δa увеличивается в 4,4 раза [75], но эта оценка не учитывает смягчение модулей упругости (см. раздел 6.5).

Как известно [85, 86, 121], взаимодействие типа U^{RRT} приводит к смягчению модуля упругости:

$$c_{11} = \frac{c_{11}^0}{1 + v^2 \chi / c_{11}^0}.$$

Здесь c_{11}^0 — модуль упругости в отсутствие взаимодействия (4), v — соответствующая константа взаимодействия, а χ — статическая восприимчивость, пропорциональная квадрупольной удельной теплоёмкости. Фактически данный эффект представляет собой квадрупольный аналог сжимаемой модели Изинга [85, 86, 121]. Примечательно, что Джеонг с соавторами [27] прямо указали на данный механизм как наиболее вероятный в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе. Таким образом, смягчение объёмного модуля упругости [27, 70] и продольной скорости звука [78] в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе отражает увеличение теплоёмкости (по аналогии с деформируемой решёткой Изинга [85, 86]).

Отметим напоследок, что в работе [117] на основе полученного уравнения Клаузиуса–Клапейрона показано, что температура перехода T_1 возрастает линейным образом с увеличением внешнего давления P , при этом коэффициент пропорциональности — положительный. Соответствующее выражение для церия выглядит следующим образом:

$$\frac{dT_1}{dP_1} = 4a^{-2} \kappa_L x^{(2)},$$

где $x^{(2)}$ — одночастичное среднее. Это соотношение объясняет почти линейный характер межфазовой γ/α границы на P – T -диаграмме церия [2].

Таким образом, качественно в модели квадрупольного перехода в церии объясняются многие нетривиальные эффекты: уменьшение объёма, смягчение объёмного модуля упругости и линейный рост межфазовой γ/α границы на P – T -диаграмме, хотя с количественной точки зрения соответствие не такое хорошее.

6.4. Образуется ли в квадрупольной модели ядерная подсистема α -Ce ГЦК решётку?

Вывод о сохранении ГЦК симметрии ядерной подсистемы церия в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе был сформулирован авто-

рами в работах [37, 74, 75]. Альтернативная точка зрения на эту проблему, изложенная в отзывах Ю.А. Успенского на статью¹, базируется на следующих аргументах: "Пусть электронная плотность в α -фазе имеет вид $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho_Q(\mathbf{r})$, где $\rho_0(\mathbf{r})$ — часть плотности, имеющая ту же симметрию, что и в γ -фазе, а $\delta\rho_Q(\mathbf{r})$ — возмущение плотности, понижающее симметрию электронной подсистемы. Кулоновский потенциал (потенциал Хартри), связанный с электронами, будет иметь в α -фазе вид $V(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r}) + \delta V_Q(\mathbf{r})$, где потенциалы V_0 и δV_Q обусловлены соответственно ρ_0 и $\delta\rho_Q$. Возмущение потенциала $\delta V_Q(\mathbf{r})$ должно иметь такую же пониженную симметрию, как и $\delta\rho_Q(\mathbf{r})$. Электрическое поле, связанное с $\delta V_Q(\mathbf{r})$, будет действовать на все заряды в системе — и на электрон, и на ядра. Под действием этого поля ядра будут смещаться из положений равновесия, понижая симметрию ядерной системы. Таким образом, из-за кулоновского взаимодействия электронов и ядер симметрия электронной и ядерной подсистем должна стать одинаковой". "Смещения ядер могут быть очень небольшими и трудными для экспериментального наблюдения, но принципиально ненулевыми"².

Чтобы разобраться в данной ситуации, рассмотрим полный потенциал, используя в явном виде его мультипольное разложение. (Подробно мультипольные выражения для несферического потенциала кристалла обсуждаются в работах [122, 123].) Поместим ядро церия в начало координат, а в качестве оси z выберем главную диагональ куба. Тогда в α -Ce, в соответствии с квадрупольной моделью, полный потенциал $V(\mathbf{r})$ обладает квадрупольной ($l=2$) и монополюсной ($l=0$) компонентой. Монополюсная компонента присутствует и в γ -Ce. Из устойчивости ядерной конфигурации γ -Ce (ядро находится в минимуме) получаем:

$$V_0(\mathbf{r}) = V_0(r, \theta, \varphi) = -C_0 r^2 \quad (C_0 > 0). \quad (6)$$

В α -Ce присутствует квадрупольная компонента плотности

$$\delta\rho_Q(r, \theta, \varphi) = \rho_Q(r) Y_{\ell=2}^{m=0}(\theta, \varphi),$$

где $\rho_Q(r)$ представляет собой радиальную компоненту. Соответствующий данной плотности потенциал находим с помощью мультипольного разложения [75, 122, 123]:

$$\begin{aligned} \delta V_Q(\mathbf{r}) &= \delta V_Q(r, \theta, \varphi) = \\ &= \frac{4\pi}{5} \left(\frac{q_2(r)}{r^3} + r^2 q_2'(r) \right) Y_{\ell=2}^{m=0}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь

$$q_2(r) = \int_0^r \rho_Q(r') r'^4 dr' \quad \text{и} \quad q_2'(r) = \int_r^R \rho_Q(r') r'^{-1} dr'. \quad (8)$$

Здесь $q_2(r)$ описывает квадрупольный заряд, который находится внутри сферы радиуса r , а $q_2'(r)$ — эффектив-

¹ Фамилия рецензента сообщается с его согласия. (Примеч. ред. УФН.)

² Подобные соображения были высказаны авторам при обсуждении их работы на семинаре по теории твёрдого тела Отделения теоретической физики им. И.Е. Тамма ФИАН. Отметим также, что, согласно принципу симметрии, предложенному П. Кюри ещё в 1894 г., кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную симметрию так, что сохраняет лишь элементы симметрии, общие с элементами симметрии воздействия. (Примеч. ред. УФН.)

ный квадрупольный потенциал от электронной плотности снаружи сферы радиуса r . Отметим, что в выражениях (7) и (8) нет расходящихся особенностей в точке $r = 0$. Это связано с тем, что квадрупольная компонента плотности может быть образована p -, d - и f -электронами ($l = 1, 2, 3$), волновая функция которых вблизи нуля ведёт себя как r^l , а плотность — как r^{2l} . Тогда очевидно, что в области $r \approx 0$ первым слагаемым в (7) можно пренебречь (так как он даёт слабую зависимость типа r^4). Функцию $q'_2(r)$ при $r \approx 0$ оценим сверху: $q'_2(r) \approx q'_2(r=0) = q'_2$. Тогда для потенциала (7) получаем:

$$\delta V_Q(r, \theta, \varphi) = C_2 r^2 Y_{\ell=2}^{m=0}(\theta, \varphi), \quad (9)$$

где $C_2 = (4\pi/5) q'_2$. Заметим, что из мультипольного разложения следует, что вклад от всей удалённой области кристалла (весь кристалл, кроме ячейки церия в начале координат) будет также описываться функциональной зависимостью (9). Поэтому данный вклад можно учесть, изменив соответствующим образом параметр C_2 .

В α -Ce полный потенциал $V(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r}) + \delta V(\mathbf{r})$ и видно, что минимум в точке $r = 0$ сохраняется при условии

$$C_0 > |C_2| \max |Y_{\ell=2}^{m=0}(\theta, \varphi)| = |C_2| \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}}.$$

Данное условие выполняется, поскольку квадрупольная компонента, образованная из электронной плотности четырёх валентных электронов, гораздо меньше, чем монопольная, в образовании которой принимают участие все электроны (58 электронов), т.е. $C_0 \gg |C_2|$. Таким образом, по нашему мнению, ядра церия и в α -фазе останутся в ГЦК решётке.

В рамках данного обсуждения будет уместно сослаться на экспериментальные результаты по NdO_2 [132], где ситуация в некоторой степени аналогична $\gamma \rightarrow \alpha$ переходу в церии (см. подробнее разделы 6.5 и 6.6.1). В низкотемпературной упорядоченной фазе на атомах нептуния, образующих ГЦК подрешётку, появляется электронная квадрупольная компонента плотности, пространственная симметрия которой (3- q -АФК) очень близка к предсказанной квадрупольной моделью. При этом квадрупольное упорядочение в NdO_2 не приводит к экспериментально наблюдаемому искажению ГЦК подрешётки нептуния [18, 132].

6.5. Обсуждение квадрупольной модели

Квадрупольная модель даёт уменьшение объёма в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе, но если учитывать только отталкивание $4f$ -электронов [74], то численное значение на порядок меньше экспериментального. Здесь нужно учитывать следующие обстоятельства. Во-первых, как обсуждается в разделах 4.1 и 4.2, при приближении к $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовому переходу экспериментально обнаружено значительное смягчение фононных мод γ -Ce и уменьшение (см. рис. 7 и 8) объёмного модуля упругости [27, 70, 76–78]. Сильное смягчение решётки приводит к соответствующему увеличению её сжатия в точке перехода. Кроме того, как обсуждалось в разделе 2 (см. рис. 4), фазовый переход оказывает воздействие на электроны проводимости, которые отвечают за образование металлической химической связи. Напомним, что взаимодействие между $4f$ -электронами рассматривается как "затравочное"

[37, 75], которое может вызвать цепочку перестроек $5d$ - и $6s$ -электронов, отвечающих за образование металлической связи в церии (см. раздел 2). В-третьих, не следует и забывать о том, что большое изменение объёма характерно только для определённой области фазовой диаграммы церия — низких температур и давлений, где, возможно, наибольшим образом и сказывается изменение "металлических" $5d$ - и $6s$ -состояний. Вблизи и ниже "критической точки" происходит незначительное изменение объёма, что может быть обусловлено только $4f$ -электронами.

Отметим также, что в квадрупольной модели, как и в подходе Элиашберга и Капельмана [73] (см. раздел 5.1), нет критической точки в строгом смысле этого слова. Поскольку симметрия двух фаз различна, то линия межфазной границы должна быть продолжена вплоть до кривой плавления (см. рис. 1). И действительно, с экспериментальной точки зрения нет ясности по поводу того, что происходит выше критической точки. Как видно из рис. 8 (работа [70]), объёмные модули испытывают характерное V-образное смягчение даже при температуре 775 К и давлении 2,5 ГПа, несмотря на то что эта точка (рис. 1) находится далеко от критической точки и недалеко от минимума плавления. Поэтому пунктирная линия вполне может быть или кривой фазовых переходов 2-го рода (как предполагается в [73]), или кривой фазовых переходов 1-го рода с малым скачком параметра порядка [74].

Квадрупольная модель позволяет одновременно описать кристаллическое поле, фазовый переход, понижение симметрии и деформацию решётки. Однако в приближении среднего поля [74] для одного $4f$ -электрона на узел, в соответствии с теоремой Крамера, магнитная восприимчивость всегда будет следовать закону Кюри (Кюри–Вейса). В действительности, как уже говорилось в разделе 2, $4f$ -электрон взаимодействует посредством мультипольного кулоновского отталкивания [37, 38] с $5d$ - и $6s$ -электроном на том же узле (так называемое "хундовское" взаимодействие), поэтому даже в γ -фазе $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -состояния коррелированы (см. табл. 4). С учётом данного взаимодействия можно объяснить изменение магнитного момента основного состояния [37, 38, 124]. Рассчитать этот эффект детально довольно сложно, поскольку речь идёт об описании низколежащего спектра электронных возбуждений.

Конечно, исчезновение магнитных моментов в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе можно описывать и с помощью моделей кондовского типа [107]. Однако понижение симметрии, предложенное в квадрупольной модели, позволяет, по крайней мере в принципе, описать этот эффект исходя только из теоретико-групповых аргументов [29, 37, 38, 124]. Такой эффект возможен, если в результате понижения симметрии магнитное состояние в γ -Ce расщепляется и основным состоянием в α -фазе становится отщепившийся нижний немагнитный уровень (синглет) [38, 124].

Ранее мы уже отмечали, что хотя $\gamma \rightarrow \alpha$ переход является структурным, т.е. с понижением симметрии ($Fm\bar{3}m \rightarrow Pa\bar{3}$), внешне он выглядит совсем по-другому. Это связано с тем, что ядра атомов церия как до, так и после перехода находятся в ГЦК решётке, что значительно затрудняет экспериментальное определение истинного понижения симметрии. Между тем в молекулярных кристаллах структуры с пространственной симметрией типа $Pa\bar{3}$ встречаются довольно часто. Например,

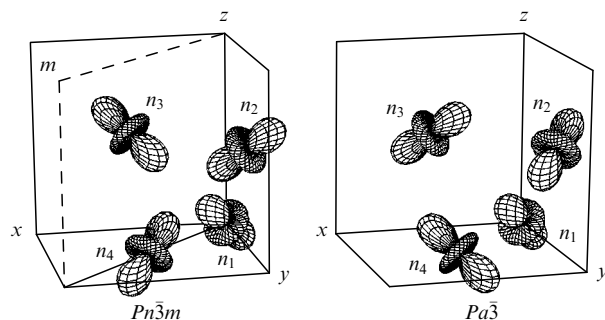


Рис. 10. Квадрупольные структуры $Pn\bar{3}m$ (NpO_2) и $Pa\bar{3}$ (из работы [133]). В обеих структурах одна и та же точечная группа $S_6 = C_3 \times i$ тригональной системы. Структуры отличаются распределением квадрупольных по четырём подрешёткам. $Pn\bar{3}m$ обладает тремя плоскостями симметрии, одна из которых показана на рисунке.

фаза такой симметрии встречается в молекулярном орто-водороде [125], в фуллерите C_{60} [126, 127], в молекулярном азоте (α -фаза) [128]. А фазовый переход типа $Fm\bar{3}m \rightarrow Pa\bar{3}$ в фуллерите C_{60} послужил отправной точкой [129, 130] для возникновения квадрупольной модели [74]. Однако во всех молекулярных кристаллах упорядочение в $Pa\bar{3}$ -структуру сопровождается смещением ядер, и поэтому его относительно легко идентифицировать. В металлах с кубической решёткой это не так, поэтому определение 3- q -АФК структуры является нетривиальной экспериментальной задачей. Тем не менее скрытые структурные переходы, напрямую связанные с квадрупольным упорядочением, были обнаружены в других соединениях (см. раздел 6.6.1). Наверное, самое удивительное — это история NpO_2 [19, 131, 132]. Долгое время считалось, что в NpO_2 при 25,5 К происходит изоструктурный переход. Когда же этот оксид был изучен методом резонансной спектроскопии с помощью синхротронного излучения, то выяснилось, что низкотемпературная фаза имеет скрытый порядок, связанный с квадрупольным упорядочением электронной плотности [132]. Оказалось, что в NpO_2 происходит переход типа $Fm\bar{3}m \rightarrow Pn\bar{3}m$, а симметрия упорядоченной фазы ($Pn\bar{3}m$) очень близка [133] к предложенной $Pa\bar{3}$ в квадрупольной модели [74] (рис. 10 и раздел 7). Таким образом, в NpO_2 был обнаружен тот самый эффект, который ожидался в экспериментах по кристаллическому церию. В принципе, дополнительные отражения (рефлексы) от электронной плотности церия можно было бы зарегистрировать в экспериментах по рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения, тем более что в последнее время очень активно развивается новый спектроскопический метод, основанный на резонансном неупругом рентгеновском рассеянии (resonant X-ray scattering technique — RXS) [134–136]. Однако недавно свидетельство в пользу квадрупольного упорядочения в α -Ce было получено совсем другим образом — с помощью метода возмущённых угловых корреляций в ядерных экспериментах [28, 29] (раздел 7).

В заключение прокомментируем связь между квадрупольным и орбитальным упорядочением [137]. В случае одного электрона на узел квадрупольное упорядочение эквивалентно концепции орбитального упорядочения. Однако при наличии двух и более электронов на узел выделить только одну орбиталь уже невозможно, пото-

му что орбитали разного типа оказываются перемешанными (как, например, при сложении двух орбитальных моментов). Концепция квадрупольного упорядочения кажется нам более правильной, потому что, во-первых, в отличие от орбитали, электронная плотность является наблюдаемой величиной, а во-вторых, именно плотность выступает в роли параметра порядка в теории фазовых переходов Ландау [112].

6.6. Фазовые переходы с квадрупольным упорядочением электронной плотности

6.6.1. Скрытый структурный переход в NpO_2 . Ещё в 1953 г. эксперименты по теплоёмкости кристалла NpO_2 выявили существование фазового перехода необычной природы при температуре $T_Q = 25,5$ К [19], который стал предметом широкого теоретического и экспериментального изучения [138–140]. При этом никаких структурных искажений в NpO_2 не было найдено [139]. Таким образом, фазовый переход в NpO_2 стал считаться изоструктурным, как и $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии. Сходство усиливалось исчезновением магнитных моментов в низкотемпературной (упорядоченной) фазе. Для объяснения этого явления Сантини и Аморецци предложили использовать магнитный октупольный параметр порядка [140]. В 2002 г. загадочная природа фазового перехода была разрешена в результате проведения рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения на краях поглощения $\text{Np } M_{IV}$ и M_V [132]. Оказалось, что в NpO_2 при температурах ниже T_Q наблюдаются пики сверхрешётки, которые свидетельствуют о формировании дальнего порядка среди квадрупольных непутия. Симметрия квадрупольной фазы $Pn\bar{3}m$ очень близка к $Pa\bar{3}$ (см. рис. 10). (Напомним, что ранее в работе [74] была предложена схема понижения симметрии типа $Fm\bar{3}m \rightarrow Pa\bar{3}$ для $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода в церии.) Как видно из рис. 10, обе пространственные симметрии являются симметриями 3- q -АФК типа и отличаются только схемой соответствия между четырьмя кубическими подрешётками [133] (рис. 10). (Схема конденсации квадрупольных компонент в $Pn\bar{3}m$ -симметрию приведена в [133]). По аналогии с NpO_2 можно предположить, что $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии тоже является скрытым структурным переходом.

6.6.2. Квадрупольные переходы в CeB_6 , DyB_2C_2 , UPd_3 , TmTe и других соединениях. Гексаборид церия CeB_6 представляет собой классический и хорошо известный пример кубического соединения (пространственная симметрия $Pm\bar{3}m$), в котором происходит квадрупольный переход при температуре $T < T_Q = 3,3$ К (при нулевом магнитном поле) (см. обзор последних работ в [131]). С увеличением магнитного поля T_Q растёт, достигая 10 К при 30 Тл. В последнее время появилось много статей, в которых этот квадрупольный переход изучается с помощью новой техники резонансной рентгеновской спектроскопии [134]. В частности, с её помощью наблюдалось появление пика ($1/2, 1/2, 1/2$) сверхрешётки в CeB_6 [141] и пиков ($h/2, h/2, h/2$), где h — нечётное, в $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ [142, 143] (в отсутствие магнитного поля).

Кстати, возможно, что сильное магнитное поле подавляет $\gamma \rightarrow \alpha$ переход и в чистом церии. По крайней мере, именно такой эффект (полное подавление перехода

в магнитном поле 56 Тл) был недавно обнаружен в соединении $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,1}\text{Th}_{0,1}$, где $\gamma \rightarrow \alpha$ переход сдвинут в сторону низких температур, $T = 47$ К [144].

Квадрупольные переходы наблюдались в соединениях типа RB_2C_2 ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tb}$), в UPd_3 и других [131]. Наиболее известным здесь является DyB_2C_2 с температурой квадрупольного упорядочения $T_Q = 24,7$ К (пространственная симметрия $P4_2/mmm$). При понижении температуры ниже T_Q в DyB_2C_2 появляются пики сверхрешётки в узлах $(h/2, k/2, 9/2)$ обратной решётки [145], в UPd_3 — в узле $(1, 0, 3)$ [146].

Антиферро-квадрупольное упорядочение ($T_Q = 1,8$ К) было обнаружено в TmTe [147]. Туллий с одной локализованной 4f-дыркой на узле Tm является относительно простой системой [148]. Особенности квадрупольного упорядочения во внешнем магнитном поле изучались в экспериментах по нейтронной спектроскопии, которые зафиксировали брэгговское отражение в узле $(1/2, 1/2, 1/2)$ обратной решётки [149].

Отметим, что появление пиков сверхрешётки во всех этих соединениях фактически свидетельствует о понижении кристаллической симметрии. Речь, таким образом, идёт о низкотемпературных структурных фазовых переходах. Изменение структуры и симметрии локального окружения магнитного атома (с открытой электронной оболочкой) может привести к появлению магнитного момента и магнитного упорядочения. Действительно, часто квадрупольный фазовый переход сопровождается магнитным упорядочением при некоторой температуре T_M , которая лежит ниже T_Q . В CeB_6 и DyB_2C_2 это антиферромагнитное упорядочение. Тот факт, что $T_M < T_Q$, означает, что квадрупольный параметр порядка является первичным. Зависимость магнитного порядка от кристаллической структуры нам представляется в данной ситуации решающим фактором, который имеет общее значение. В качестве другого известного примера приведём знаменитое фуллереновое соединение TDAE-C_{60} (это единственное чисто органическое соединение, которое обладает магнитным порядком ниже 16 К). В TDAE-C_{60} были обнаружены две стабильные фазы — α и α' , которые отличаются различной ориентацией молекулы фуллерена C_{60} . При этом фаза α является ферромагнитной с $T_M = 16$ К, а α' — нет [150].

Экспериментальные аспекты квадрупольного упорядочения в TmCu , PrPb_3 , TbP , DySb , ErAl_2 , TmGa_3 , CeMg , CeZn и связанные с ними явления обсуждаются в обзорах [151, 152]. Взаимодействия квадрупольной электронной плотности и индуцированных магнитных моментов с кристаллической решёткой (магнетоупругие взаимодействия), по версии авторов, могут приводить к нелинейным явлениям намагничивания, или к так называемым метамагнитным переходам [152].

7. Измерение градиентов электрического поля на пробных ядрах ^{111}Cd в решётке церия

Квадрупольное упорядочение в ряде соединений (таких как NbO_2 [132], CeB_6 , DyB_2C_2 , UPd_3 и др. [131]) было обнаружено экспериментально методом резонансной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. Тем не менее экспериментальная идентификация $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода как структурного фазового перехода в Ce, который идёт с понижением симметрии, представляет собой трудную задачу.

Прежде всего, нужно отметить ожидаемый слабый сигнал от рассеяния на квадрупольных компонентах церия, а также сложную доменную структуру упорядоченной фазы (8 типов доменов для $P4_3$). К сожалению, есть и другие технические трудности. Проводить рентгеновскую дифракцию под давлением достаточно сложно. Если же пойти путём понижения температуры, то на $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в Ce накладываются другие фазовые изменения (типа $\gamma \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$). Промежуточная β -фаза (ДГПУ), во-первых, некубическая, а во-вторых, получается путём скольжения некоторых (111)-плоскостей (см. подробнее особенности этого мартенситного перехода в разделе 8). Вследствие этого избавиться от β -фазы в дальнейшем невозможно, и при низких температурах образец представляет собой смесь β -Ce и α -Ce. Отметим и другую сложность: $\gamma \rightarrow \alpha$ переход сопровождается значительным изменением объёма, но уменьшение объёма в образце не происходит одновременно. Поэтому если образец — монокристалл, то появляющиеся многочисленные трещины могут его полностью разрушить. В ряде работ [2, 44] использовался следующий приём: сначала при комнатной температуре под давлением до 1 ГПа осуществлялся переход в α -фазу, после чего при данном давлении образец охлаждался до температуры жидкого азота и затем давление снималось. В других экспериментальных работах [63, 111, 135], чтобы избавиться от паразитной β -фазы, образец церия допировался 7 или даже 10 ат. % Sc [62].

Несмотря на все эти сложности, квадрупольное упорядочение (3- q -АФК типа) допускает практически прямое экспериментальное изучение другим методом [28, 29]. Для этих целей можно использовать метод возмущённых угловых корреляций (ВУК) с временным разрешением [153, 154]. Метод ВУК относится к методам ядерной спектроскопии, в котором измеряется градиент электрического поля (ГЭП) [155] на внедрённых в узлы кристаллической решётки пробных ядрах. В качестве пробных ядер в церии использовались ядра $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$. Измеряя посредством сверхтонких квадрупольных взаимодействий ГЭП на ядрах $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ как функцию температуры и давления [153–155], мы получаем информацию о физических свойствах кристаллов редкоземельных элементов [156, 157]. Сверхтонкие квадрупольные взаимодействия в кристаллах используются во многих ядерных методах физики твёрдого тела — например, в ядерной квадрупольной резонансной (ЯКР) спектроскопии, в мёсбауэровской спектроскопии и т.д. [155]. ВУК-спектроскопия, в частности, имеет следующие преимущества: 1) для проведения измерений достаточно небольшого количества пробных ядер, 2) в отличие от ЯКР спектроскопии, метод ВУК не ограничен низкими температурами. В наиболее точных экспериментах метод ВУК приближается по точности к ЯКР.

В измерениях [28, 29] использовался каскад с энергиями 171–245 кэВ гамма-распада ^{111}Cd , который появляется в процессе распада ядра ^{111}In после электронного захвата. В свою очередь, радиоактивный ^{111}In (период полураспада 2,8 дня) образуется вследствие реакции $^{109}\text{Ag} \xrightarrow{\alpha, 2n} ^{111}\text{In}$ при облучении серебряной фольги α -частицами с энергией 32 МэВ. Пробные ядра ^{111}In внедрялись в решётку церия путём сплавления небольшого кусочка облучённой фольги (около 0,1 мг) с порошком церия (500 мг) в специальной камере под давлением 8 ГПа. Особенностью используемой уста-

новки ВУК является уникальная возможность проводить измерения под давлением. На сегодняшний день это единственная действующая установка ВУК, которая может работать под давлением. Детали эксперимента описаны в работах [158–160].

Измерения проводились при комнатной температуре на поликристаллических образцах церия (чистота 99,98 %) под давлением от атмосферного до 8 ГПа. В этом диапазоне давлений образец последовательно проходил следующие фазы: γ , α , α'' , α' . Появление последней фазы (α' типа α -U [6]) обусловлено тем, что во время сплавления с облучённым куском серебряной фольги образец подвергался нагреванию под давлением [8].

Отметим, что до работ [28, 29] церий изучался методом ВУК исключительно в β -фазе [161]. Дело в том, что в кубической точечной симметрии (например, в любом узле ГЦК решётки) при разложении кристаллического поля в мультипольный ряд нет квадрупольной компоненты, а значит, и градиентов электрического поля. Действительно, в ГЦК решётке первая нетривиальная угловая компонента, как известно, описывается кубической сферической гармоникой $K_{\ell=4}(\theta, \varphi)$ с мультипольным индексом $\ell = 4$ (см., например, [114]). Это означает, что все компоненты с $\ell = 1, 2, 3$ равны нулю. Поскольку градиенты кристаллического поля V_{ij} описываются мультипольным индексом $\ell = 2$, то, соответственно, $V_{ij} = 0$, и метод ВУК неэффективен, так как не даёт никакой информации о кристаллическом поле.

Обнуление градиента электрического поля в ГЦК решётке можно наблюдать экспериментальным образом. Например, такие данные (на пробных ядрах ^{111}Cd в решётке таллия) приведены в работе да Джорнада и Завислака [162]. При нулевом давлении решётка таллия является гексагональной плотной упаковкой (пространственная группа $P6_3/mmc$), в которой ядра кадмия регистрируют градиент электрического поля в 8,0(4) МГц [162]. При увеличении давления ν_Q уменьшается плавным образом до 6,1(5) МГц (при $P = 3,5$ ГПа), но затем при $P = 3,7$ ГПа происходит структурный фазовый переход в ГЦК решётку и градиент обнуляется (0,0(4) МГц) [162].

Данное обстоятельство даёт уникальный способ проверить изоструктурность $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового перехода в церии. Если $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в самом деле является изоструктурным, т.е. если γ - и α -фазы характеризуются одной и той же точечной кубической группой, то в обеих этих фазах градиенты должны обнулиться и $V_{ij} = 0$ (на практике $V_{ij} \approx 0$). Однако, как оказалось, $V_{ij} \approx 0$ только в γ -фазе, тогда как в α -фазе $V_{ij} \neq 0$ [28, 29]. Это означает появление на пробных узлах ^{111}Cd квадрупольной компоненты электронной плотности и, соответственно, понижение кристаллической симметрии образца церия. Ниже мы опишем эти эксперименты [28, 29] более подробно.

При атмосферном давлении в γ -фазе церия $\nu_Q(\gamma) = 3$ МГц [28, 161]. Это, фактически, фоновый уровень (рис. 11 и табл. 7). Само значение является высоким, и позже мы его обсудим. Из общих соображений можно ожидать такую же или подобную частоту в α -Ce, но оказалось, что $\nu_Q(\alpha) = 11$ МГц, т.е. в 3,7 раза больше. Результаты измерения ГЭП под давлением от атмосферного до 8 ГПа [28] представлены на рис. 11 и в табл. 7. Важно отметить, что градиент в α -фазе близок к значениям ГЭП β - и α'' -фаз, которые не являются кубическими, но которые в то же время являются соседями

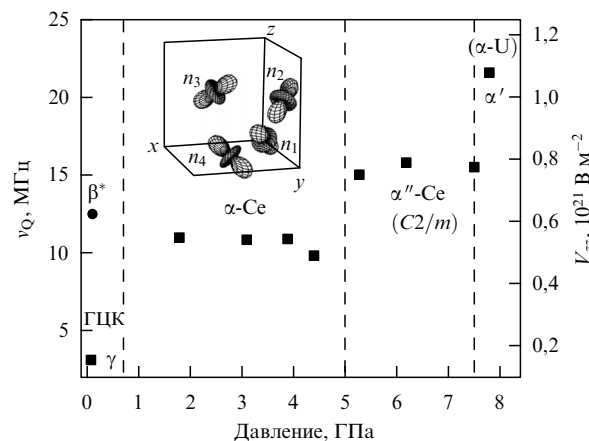


Рис. 11. Зависимость от давления (при комнатной температуре) квадрупольной частоты (ν_Q , левая шкала) и градиентов электрического поля (V_{zz} , правая шкала) на пробных ядрах ^{111}Cd в узлах кристаллической решётки церия. Результаты ВУК измерений: данные из работ [28, 29], β -Ce — работа [161].

Таблица 7. Градиент электрического поля V_{zz} (квадрупольная частота ν_Q) и параметр асимметрии η на пробных ядрах ^{111}Cd в решётке церия при комнатной температуре под давлением. (Данные из работ [28, 29]).

P , ГПа	ν_Q , МГц	η	V_{zz} , 10^{21} В м $^{-2}$
0	3,0(5)	0	0,15(3)
1,8	11(1)	0	0,55(5)
3,1	10,9(6)	0	0,54(3)
3,9	10,9(9)	0	0,54(4)
4,4	9,8(9)	0	0,49(4)
5,3	15(1)	0	0,75(5)
6,2	15,8(6)	0	0,79(3)
7,8	21,6(5)	0,52(5)	1,08(3)

α -Ce на P – T фазовой диаграмме. Таким образом, квадрупольные компоненты в α -Ce почти такие же, как в других некубических фазах. Это однозначно свидетельствует в пользу того, что $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в церии не является изоструктурным и симметрия α -фазы отличается от γ -фазы ($Fm\bar{3}m$). Наличие 3- q -АФК упорядочения было предсказано в квадрупольной модели [74, 75]. К сожалению, в рамках ВУК-спектроскопии нельзя однозначно определить пространственную симметрию α -фазы — возможные кандидаты здесь $Pa\bar{3}$ и $Pn\bar{3}m$.

Кроме $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода, как видно из рис. 11, при давлениях 5 и 7,5 ГПа происходит ещё два скачка градиента. Они соответствуют двум другим фазовым переходам: $\alpha \rightarrow \alpha''$, $\alpha'' \rightarrow \alpha'$ (см. раздел 9). В случае α' в ГЭП наблюдается ненулевой параметр асимметрии, $\eta = 0,52$ (табл. 7), который характерен для структур типа α -U. (В частности, в α -фазе урана $\eta = 1$ [163].)

При публикации работы [28] рецензенты отмечали, что ВУК-спектры $R(t)$ получены по результатам наблюдения за время $t < T$, где T — период ВУК-осцилляций, что снижает точность измерений. Это действительно так, к тому же измерения проводились под давлением, что создаёт дополнительные технические трудности [160, 164]. Однако такая же ситуация ($t < T$) наблюдалась на ядрах ^{111}Cd в таллии, что не помешало зафиксировать там переход ГПУ $\rightarrow$ ГЦК [162]. Соотношение $t < T$ связано с низкой квадрупольной частотой: 6–8 МГц в

Tl [162] и 10 МГц в Се [28, 161]. Однако, как подчёркивалось в работе [28], в случае церия измерения проводились на многих образцах. Скачки ГЭП наблюдались как при увеличении давления ($\gamma \rightarrow \alpha$), так и при его понижении ($\alpha \rightarrow \gamma$), так что, основываясь на всём предыдущем опыте ВУК-спектроскопии, эффект появления квадрупольного порядка в α -Се установлен однозначно.

Другие возражения касались природы относительно большой величины ГЭП в γ -фазе (3 МГц). Это сложный вопрос. Надо сказать, что небольшой ненулевой градиент на пробных ядрах ^{111}Cd наблюдается во всех кубических кристаллах, но в γ -церии данная величина больше типичного значения. Однако ГЭП в 3 МГц, как и сам ВУК-спектр γ -Се работы [28], практически полностью совпадают со спектром и значением ν_Q , найденным Форкером с соавторами [161]. Следует отметить и то, что в ряде образцов в [28] наблюдалось значение $\nu_Q(\gamma)$ меньше, чем 3 МГц, так что $\nu_Q(\gamma)$ зависит от качества образцов церия и предыстории данного образца. Укажем возможные факторы, приводящие к ненулевому значению: 1) границы доменов и поликристаллитов, 2) зародыши или небольшие области (вкрапления) других фаз (β -Се), 3) небольшие локальные напряжения, вызванные заменой атома церия на атом кадмия. При этом образуются случайные напряжения, которые связаны с электрическими квадрупольными моментами и вызывают их локальное замораживание [165]. Последний фактор обусловлен самим экспериментальным методом, и от него нельзя избавиться. В итоге, $\nu_Q(\gamma)$ следует воспринимать как фоновый уровень, который нужно вычесть из значений ГЭП других фаз. В любом случае почти четырёхкратное увеличение ν_Q в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе невозможно объяснить в рамках изоструктурной парадигмы.

8. Особенности строения β -Се и δ -Се

8.1. β -Се

(двойная гексагональная плотная упаковка, ДГПУ)

Преобразование от ГЦК структуры γ -церия в ДГПУ структуру β -церия является мартенситным переходом. Он зависит от таких свойств исходного образца, как его чистота и зернистость, происходит очень медленно и на практике никогда не заканчивается полным преобразованием в ДГПУ структуру. Количество β -фазы в образце зависит от: 1) скорости охлаждения, 2) температуры, до которой образец охлаждается, и 3) числа циклов охлаждения–нагрева. Начало перехода при охлаждении (т.е. $\gamma \rightarrow \beta$) происходит в интервале температур 240–290 К, при нагревании ($\beta \rightarrow \gamma$) 373–451 К [2]. По ре-

зультатам 20-летнего исследования Гшнейднер с соавторами определили нижнюю температуру перехода в 283 К [166]. Интересно, что $\gamma \rightarrow \beta$ переход сопровождается небольшим увеличением объёма (1,2 %) на один атом. При этом удельный объём β -Се даже слегка превышает объём δ -фазы (0,2 %), и соответственно является самым большим по сравнению со всеми другими фазами церия (см. табл. 2). В β -Се ближайшие связи между атомами, лежащими в соседних гексагональных плоскостях, немного уменьшаются (0,05 %), а расстояния в плоскостях — увеличиваются (0,88 %) по сравнению с ближайшими длинами в γ -Се (см. табл. 2). (Исходные постоянные структуры взяты из работы [16].) Подробнее об особенностях этого перехода написано в обзоре Коскенмаки и Гшнейднера [2].

В качестве механизма $\gamma \rightarrow \beta$ перехода Макхарги и Якель предложили модель дислокаций [167]. Известно, что в ГЦК решётке плотноупакованные (111) плоскости (перпендикулярные вектору [111]) образуют последовательность типа ...ABCABC... (рис. 12). В соответствии с механизмом Макхарги и Якеля две таких плоскости, скажем, С и А, в результате операции скольжения переходят в положения А и С соответственно. Следующие за ними две плоскости, а это А и В, остаются на своих местах (см. рис. 12). За ними опять следуют две плоскости С и А, которые в результате скольжения становятся А и С и так далее. При этом получается другая последовательность упаковки кристалла: ...ABACABAC..., которая соответствует ДГПУ симметрии (см. рис. 12). Отметим, что в ДГПУ структуре образуются два неэквивалентных положения узла церия, так что данный переход, безусловно, идёт с понижением пространственной симметрии. Говорят, что узлы церия в ДГПУ плоскостях А-типа находятся в "кубическом" (т.е. САВ) окружении, потому что соседствуют с плоскостями С- и В-типа, а узлы церия в плоскостях С- и В-типа (АСА или АВА) находятся в гексагональном окружении. При этом нужно иметь в виду, что поскольку в β -фазе отношение $c/2a = 1,611$ отличается от кубического ($c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$), то говорить о точной кубической симметрии нельзя. В частности, в узлах А есть только одна ось симметрии третьего порядка. Заметим, что плоскости С и В можно считать плоскостями симметрии, а саму ДГПУ структуру представлять как идеальный двойниковый кристалл. Мартенситный механизм подтверждается тем фактом, что в области температур 196–500 К пластические деформации способствуют $\gamma \rightarrow \beta$ переходу. Очевидно, что наличие многочисленных плоскостей скольжения свидетельствует о значительных микродеформациях в зёрнах кристалла.

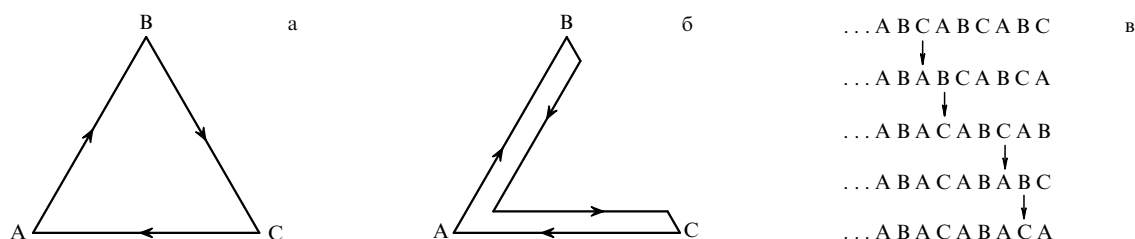


Рис. 12. Образование двойной гексагональной структуры (ДГПУ, β -Се) из гранецентрированной решётки (ГЦК, γ -Се). (а) Последовательность (111)-слоёв в ГЦК решётке (ABCABC); (б) последовательность (111)-слоёв в ДГПУ решётке (ABACABAC); (в) плоскости скольжения, переводящие ГЦК последовательность (верхняя) в ДГПУ последовательность (нижняя).

Несмотря на медленный характер $\gamma \rightarrow \beta$ перехода, его нельзя избежать даже при быстром охлаждении. Это обстоятельство затрудняет изучение другого фазового перехода γ -Ce (ГЦК) $\rightarrow$ α -Ce (кубическая), который представляет фундаментальный интерес. С точки зрения $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода появление β -фазы представляет собой паразитный процесс, мешающий пониманию его природы при понижении температуры. В качестве выхода в некоторых работах по $\gamma \rightarrow \alpha$ переходу [62, 63, 111, 135] используются образцы церия, допированные скандием: $\text{Ce}_{1-x}\text{Sc}_x$, где $x = 0,07$ [63, 111, 135] или $x = 0,1$ [62]. Атомы трёхвалентного скандия с меньшим металлическим радиусом (1,62 Å) приводят к небольшому уменьшению постоянной ГЦК решётки смеси $\text{Ce}_{1-x}\text{Sc}_x$. В результате возникает эффективное внешнее давление P_{eff} , которое сдвигает $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в такую область на диаграмме состояний, где отсутствует промежуточная β -фаза. Очевидно, что наличие скандия в таком большом количестве, строго говоря, не позволяет охарактеризовать такие образцы как чистый церий. Фактически речь идёт о соединении $\text{Ce}_{1-x}\text{Sc}_x$, которое не всегда пригодно для изучения тонких эффектов.

В последние годы появились новые работы по β -Ce и γ -Ce [166, 168–170]. Постоянная электронной теплоёмкости (γ) составила $(7,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-2}$ для β -церия и $(6,2 \pm 0,8) \times 10^{-3}$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-2}$ для γ -церия. Таким образом, предыдущие оценки [2] были скорректированы в сторону уменьшения. В работе [166] из скрытой теплоты $\beta \rightarrow \gamma$ перехода при температуре 420 К была получена энтропия перехода $\Delta S^{\beta-\gamma} = 0,05 k_B$ на атом церия. При этом можно выделить два вклада в энтропию перехода: решёточный, $S_{\text{vib}}^{\beta-\gamma} = (0,09 \pm 0,05) k_B$, и электронный, $\Delta S_{\text{el}}^{\beta-\gamma} = -(0,04 \pm 0,05) k_B$ [169]. Этот результат интересен тем, что показывает главную роль решётки и смягчение фононного спектра состояний в γ -Ce, в то время как электронный вклад противоположен решётчному [169], т.е. он дестабилизирует $\beta \rightarrow \gamma$ переход.

Другая аномалия β -фазы, которую мы уже ранее упоминали — необычно большой объём (больше, чем в любой другой фазе церия) (табл. 2). Эти факты говорят в пользу того, что β -фаза, по крайней мере частично, существует и связана с тем, что находится между $\gamma \rightarrow \alpha$ переходом, и стабилизируется вследствие поликристаллического строения образца, наличия межфазовых границ, двойникования и действия других дефектов. Действительно, в монокристалле изменение объёма при $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе и сопровождающие его упругие напряжения раскалывают кристалл. В поликристаллах эти же упругие напряжения между доменами α -фаз сдвигают (111)-плоскости в переходную β -структуру. Из этого следует, что любые дефекты, например, области с разными доменами и другими фазами частично компенсируются и смягчаются возникновением β -фазы с большим атомным объёмом. Это наблюдение объясняет хорошо известный факт, что доля β -Ce в результате однократного перехода из γ -Ce или α -Ce, как правило, составляет 20–30 % [2], и повысить её можно только многократным прохождением по циклу γ -Ce $\rightarrow$ α -Ce $\rightarrow$ γ -Ce.

Вследствие самой природы β -фазы создание монокристалла только с β -Ce не представляется возможным. Однако, как оказалось, почти монокристаллическую β -фазу можно вырастить методом молекулярной эпитаксии на подложке Nd, который стабилизирует её вплоть до самых низких температур ($T = 2$ К) [171]. В работе

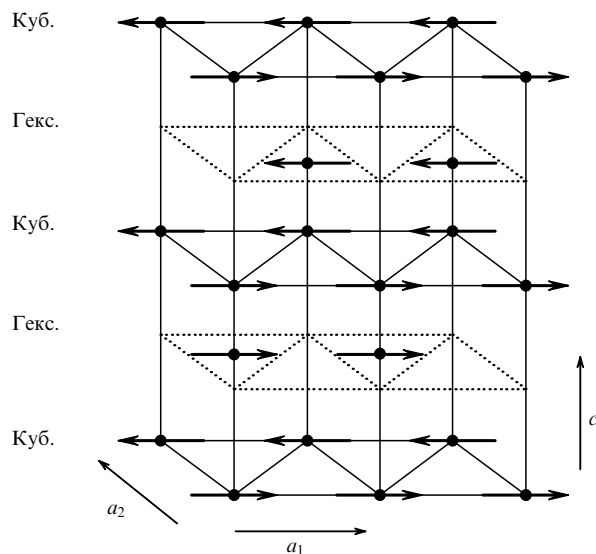


Рис. 13. Антиферромагнитное поперечное упорядочение в β -Ce. (По данным работ в эпитаксиальной фазе β -Ce [171] и в $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}$ [173].)

[171] изучалась такая эпитаксиальная β -фаза, состоящая из 60 слоёв $\text{Ce}_{30}/\text{Nd}_{10}$. Параметры решётки составили: $a = 3,664(3)$, $c = 2,970(3)$ (в ниодиме $c = 2,949(3)$), что означает небольшое сжатие в гексагональных плоскостях (0,5 %) и небольшое расширение между плоскостями (0,2 %) по сравнению с объёмной β -фазой [16]. Эпитаксиальная β -фаза (ε - β -Ce), в отличие от объёмной, не испытывает перехода в α -Ce, но и эпитаксиальный γ -Ce при понижении температуры не становится ε - β -Ce. Вместо этого ε - γ -Ce при $T = 120$ К переходит в структуру типа самария, которая характерна для 5d металлов [172]. Это ещё раз свидетельствует о важной связи β -Ce с $\gamma \rightarrow \alpha$ переходом в объёмном поликристаллическом образце и о важной роли упругих напряжений как необходимого фактора для стабилизации β -фазы.

Измерения магнитного упорядочения в ε - β -Ce (при $T = 7$ К [173]) методом нейтронной дифракции подтвердили выводы, сделанные на основе изучения сплавов $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}$ [174, 175]. Антиферромагнетизм связан с поперечным (вдоль одного направления a гексагональной решётки) упорядочением магнитных моментов, величина которого $0,1\mu_B$ (в $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}$ моменты больше [174, 175]). Вектор чередования знаков $(1/2, 0, 0)$ в зоне Бриллюэна перпендикулярен магнитным моментам (рис. 13). Антиферромагнитное основное состояние β -Ce (с магнитными моментами $1,1\mu_B$) воспроизводится зонными расчётами только в приближении LDA + U, обычный метод функционала электронной плотности (LDA, GGA) предсказывает ферромагнитное основное состояние [175].

8.2. δ -Ce (объёмноцентрированная кубическая, ОЦК)

Объёмноцентрированная (ОЦК) решётка является открытой структурой с большим объёмом в межузельной области — в противоположность плотноупакованным ГЦК и ДГПУ структурам. ОЦК структуры характерны для высокотемпературных фаз переходных элементов с открытой d-оболочкой. Как правило, при понижении температуры эти фазы сменяются плотноупакованными структурами, но эта нестабильность быстро уменьшается с увеличением заселённости d-оболочки. ОЦК

Таблица 8. Силловые константы $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_n)$ (в 10^2 н м $^{-2}$ или 10^3 дин см $^{-2}$) для δ -Ce в модели Борна–фон Кармана с пятью ближайшими оболочками, полученные путём подгонки фононного спектра при 1036 К [82]. N — число атомов в оболочке, $\alpha(\beta) = x, y, z$

	$\mathbf{R}_n$	N	$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_n)$
1	$a(1/2, 1/2, 1/2)$	8	$\Phi_{xx} = 2,945, \Phi_{xy} = 3,563$
2	$a(1, 0, 0)$	6	$\Phi_{xx} = 2,313, \Phi_{yy} = -0,856$
3	$a(1, 1, 0)$	12	$\Phi_{xx} = 0,048, \Phi_{zz} = 0,171, \Phi_{xy} = 0,346$
4	$a(3/2, 1/2, 1/2)$	24	$\Phi_{xx} = -0,021, \Phi_{yy} = 0,187, \Phi_{xy} = -0,018, \Phi_{yz} = -0,193$
5	$a(1, 1, 1)$	8	$\Phi_{xx} = -0,262, \Phi_{xy} = -0,120$

фазы встречаются и среди редкоземельных элементов, но там они ограничены узким температурным диапазоном порядка 10 К. В церии [4] при нормальном давлении этот диапазон намного больше (69 К), что позволяет охарактеризовать его как d-элемент. (Важный вклад d-электронов в металлическую связь церия подробно обсуждается в разделе 2.) Таким образом, при охлаждении из расплава церий претерпевает следующие изменения: Ce (расплав) — (1068 К) $\rightarrow$ δ -Ce — (999 К) $\rightarrow$ γ -Ce. Хотя переход δ — γ хорошо характеризуется (в отличие от γ — β), при остывании образец церия обычно становится загрязнённым другими фазами (β , α). Поэтому в работе [82] монокристалл δ -Ce выращивался в аргоновой атмосфере *in situ* (т.е. прямо на месте измерения, без охлаждения ниже 999 К), после чего его фононный спектр измерялся методом неупругого нейтронного рассеяния при $T = 1036$ К. Получившиеся затем дисперсионные кривые δ -Ce подгонялись с помощью стандартной силовой модели Борна–фон Кармана по пяти ближайшим оболочкам (табл. 8). Модули упругости были получены из фононных дисперсионных кривых: $c_{11} = 2,20(7)$, $c_{12} = 1,71(8)$ и $c_{44} = 1,47(3)$, в 10^{10} н м $^{-2}$ (или 10^{11} дин см $^{-2}$), и из силовых констант (табл. 8): $c_{11} = 2,23$, $c_{12} = 1,73$ и $c_{44} = 1,62$, в 10^{10} н м $^{-2}$ (10^{11} дин см $^{-2}$).

Характерной особенностью фононного спектра δ -Ce является сильно выраженный минимум $\xi = 2/3$ (или $L2/3$) вдоль продольной ветви колебаний $[\xi, \xi, \xi]$, а также нижних поперечных ветвей $T_1[\xi, \xi, 0]$ и $T_2[\xi, \xi, 2\xi]$. Эти аномалии свидетельствуют о нестабильности по отношению к формированию плотноупакованных структур (ГЦК, ГПУ, ДГПУ). Кроме того, спектр характеризуется сильным затуханием, особенно на границе зоны Бриллюэна, где полуширина такого же порядка, что и сама частота колебаний. Анизотропия кристаллического потенциала по отношению к тетрагональным искажениям в плотноупакованных структурах следует также из анализа модулей упругости, величина $A = c_{44}/c'$ (см. раздел 4.1 и (1)) составляет 5,6, тогда как в γ -Ce — 2,8. Температура Дебая оценивается в 95,2 К, среднеквадратичные отклонения атома церия от равновесного положения $0,119 \text{ \AA}^2$. В целом спектр колебаний δ -Ce заметно смещён в сторону более низких частот (энергий), особенно в диапазоне $\nu < 1$ ТГц, что приводит к увеличению энтропии решётки в δ -Ce на $0,45k_B$ на атом (полное изменение $\gamma \rightarrow \delta$ энтропии, т.е. включая и электронный вклад, оценивается в $0,35k_B$). Таким образом, именно энтропия решётки приводит к стабилизации ОЦК структур δ -Ce по сравнению с ГЦК структурой γ -Ce.

Отметим, что решёточные свойства и фононный спектр δ -Ce очень похожи на свойства β -Sc и γ -La. Как и δ -Ce, при понижении температуры β -Sc и γ -La преобразуются в плотноупакованные решётки (β -Sc в ГПУ, γ -La — в ГЦК). При этом в Sc и La, как и в церии, металлическая связь обусловлена одним d- и двумя s-электронами (см. раздел 2). Это ещё раз указывает на то, что 4f-электроны церия не участвуют напрямую в образовании химической связи [82] (раздел 2).

9. Фазы высокого давления церия (α'' , α' и ϵ)

9.1. Идентификация α'' -Ce и α' -Ce

При комнатной температуре и давлении $P \approx 5,0$ – $5,5$ ГПа α -Ce преобразуется в другую аллотропную модификацию церия, которую называли α' -Ce. Идентификация кристаллической структуры α' -церия стала "одной из самых запутанных проблем фаз высокого давления" ("one of the most controversial subjects concerning high-pressure phases" [176]). Действительно, первоначально утверждалось, что α' -Ce представляет собой ГЦК структуру с параметром решётки на 4 % короче, чем в α -Ce [177]. Затем появились данные о том, что α' -Ce является ГПУ структурой [178] и орторомбической структурой C-типа (она же структура α -U [10]) (рис. 14). В результате целой серии работ Эллингера и Захариазена по рентгеновской дифракции ГЦК и ГПУ структуры были исключены как ошибочные. Кроме того, была обнаружена ещё одна фаза церия, которую называли α'' [10]. Эта α'' -фаза с пространственной симметрией $I2/m$ и моноклинной структурой представляет собой искажённую ГЦК решётку (с параметрами $a = 4,762$, $b = 3,170$, $c = 3,169 \text{ \AA}$, $\beta = 91,73^\circ$), и была охарактеризована как метастабильная. При снятии давления она трансформировалась в α -Ce, при увеличении — в α' -Ce. В дальнейшем была найдена ещё одна моноклинная фаза, но уже другой симметрии — $C2/m$ [7]. Таким образом, появились две моноклинных α'' -фазы: α'' -Ce(I) и α'' -Ce(II). В работе [8] было показано, что обе моноклинные фазы идентичны и обладают пространственной симметрией $C2/m$. В элементарной ячейке $C2/m$ содержится четыре атома, и её можно представить как сверхструктуру, образованную

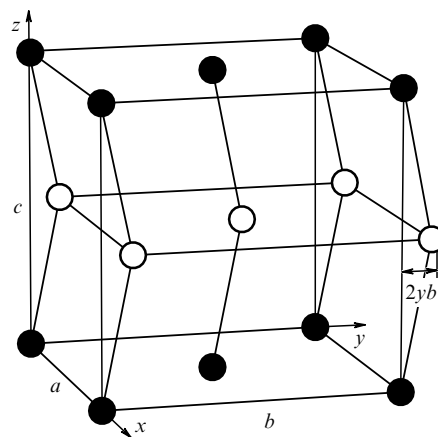


Рис. 14. Элементарная орторомбическая ячейка C-типа с центрированными основаниями (α' -Ce, симметрия $Cmcm$, структура α -урана). Становится ГЦК структурой, если $a = b = c$, $\gamma = 0,25$.

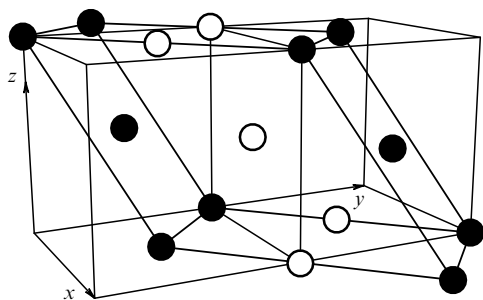
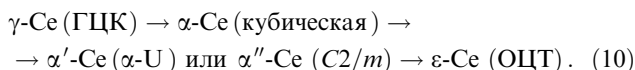


Рис. 15. Соотношение между моноклинной элементарной ячейкой (α'' -Ce, симметрия $C2/m$) и ГЦК решёткой (γ -Ce). (По данным работ [8, 148].)

удвоением $I2/m$ с двумя атомами в элементарной ячейке (рис. 15). Трудности идентификации, вероятно, были вызваны тем фактом, что рентгеновские профили демонстрируют сильную зависимость от ориентации образца по отношению к падающему излучению [8].

Таким образом, установлено, что последовательность фазовых преобразований церия под давлением выглядит следующим образом:



В данной цепочке переходов неясный момент заключается в том, какая из фаз — α' -Ce (α -U) или α'' -Ce ($C2/m$) — является стабильной, а какая — метастабильной в интервале давлений от 5 до 12 ГПа. Этот вопрос некоторое время активно обсуждался и, по-видимому, был закрыт работой Макмахона и Нелмса [8]. α' -Ce является слегка более плотным (0,11(8) %), и ближайшее расстояние между атомами церия в нем на 0,1 Å меньше, чем в α'' -Ce. Это указывает на то, что структура α -U должна быть энергетически более выгодной по сравнению с $C2/m$. Однако дело в том, что структура α -U является структурой гексагонального типа, переход в которую из кубической α -фазы сопряжён с относительно большим сдвигом плоскостей церия, а значит, и с дополнительными затратами энергии, в то время как переход в моноклинную фазу вызывает небольшие смещения атомов церия из кубических позиций. В работе [8] был описан следующий эксперимент. Располагая чистой фазой α' -церия (α -U) при $P = 7$ ГПа и комнатной температуре, давление понижали до 2,5 ГПа, чтобы весь образец перешёл в кубическую α -фазу, после чего давление повышали до прежнего значения (7 ГПа). В результате почти весь образец оказался в α'' -фазе ($C2/m$).

Необходимое смещение плоскостей объясняет и другие особенности перехода в α' -Ce (α -U). Оказалось, что переход α -Ce (кубическая) $\rightarrow$ α' -Ce (α -U) происходит только из небольшого числа центров α -фазы, так что, по-видимому, данный переход зависит от размера зёрен образца церия. Возможно, что для перехода $\alpha \rightarrow \alpha'$ нужно, чтобы размер зёрен был больше некоторого минимального критического значения. Авторы работы [8] указали на то, что данное обстоятельство позволяет объяснить различные ветви фазового перехода, а именно, идёт ли переход по каналу α -Ce $\rightarrow$ α' -Ce (α -U) или по каналу α -Ce $\rightarrow$ α'' -Ce ($C2/m$), зависимость от процедуры приготовления образца церия. В образцах

"холодного приготовления", которые не подвергались отжигу при повышенной температуре и давлении, наблюдается переход по каналу α -Ce $\rightarrow$ α'' -Ce ($C2/m$). Однако если такой образец подвергается нагреванию, то в нём уже можно наблюдать зародышевое присутствие α' -фазы (α -U). Интересно, что данная тенденция в определённом смысле является противоположной $\gamma \rightarrow \beta$ переходу, который только усиливается при понижении температуры. Таким образом, Макмахон и Нелмс [8] представили убедительные аргументы того, что именно α'' -Ce является термодинамически стабильной фазой. Противоположной точки зрения придерживаются авторы работ [35, 25]. Дело в том, что в случае образования смеси двух фаз (α' и α'') при 5 ГПа фракция α'' -Ce исчезает при $P > 7$ ГПа, в то время как α' -Ce сохраняется вплоть до 13 ГПа. В работе [25] обсуждаются и другие аргументы в пользу метастабильности α'' -Ce.

Что касается последнего перехода в цепочке (10), который происходит при $P > 12$ ГПа (начало при $P = 12,5$ ГПа, окончание при $P = 17,7$ ГПа), то структура и симметрия ε -фазы высокого давления не вызывает сомнений. Это объёмноцентрированная тетрагональная решётка [9], параметры которой приведены в табл. 1. Однако в реальном образце церия может присутствовать несколько фаз (α , α' , α'' и ε), так что в данной области давлений наблюдается много фазовых переходов, обладающих большим гистерезисом [25]. Это сложное поведение смеси фаз изучалось в работе Циок и Хвостанцева [25], которые сделали вывод о том, что состав данной смеси зависит не только от давления и температуры, но также и от траектории на P – T плоскости, которая ведёт к выбранной точке на P – T -диаграмме (область фазовой неопределённости на рис. 1). Впервые куполообразные (α , α' , α'' и ε) фазовые границы отмечались в работе Антоновой с соавторами [23].

Отметим также, что Циок и Хвостанцев на основе измерения сопротивления церия представили данные о прямом переходе из ε -Ce в α -Ce [25]. Переход в направлении $\alpha \rightarrow \varepsilon$ был зафиксирован методом рентгеновской дифракции [26]. Наклон кривой перехода между α -Ce и ε -Ce положительный (см. рис. 1), но сами величины наклона в работах [25] и [26] заметно отличаются.

9.2. Схемы понижения симметрии в фазах высокого давления

С теоретико-групповой точки зрения понижение пространственной симметрии, приводящее ГЦК фазу (γ -Ce) в моноклинную структуру α'' -Ce ($C2/m$), связано с конденсацией параметра порядка в точке L зоны Бриллюэна [179]. Соответствующий вектор $\mathbf{q}_L$ (k^9 в обозначениях Ковалёва [116]) характеризуется четырьмя лучами $\mathbf{q}_L^i$ ($i = 1-4$), каждый луч инвариантен по отношению к операциям симметрии малой группы $\bar{3}m(D_{3d})$, главный элемент которой — ось вращения третьего порядка. На основе двумерного (E_g) представления малой группы (с базисными функциями плотности ρ_1^i и ρ_2^i) получаем 8 базисных функций представления $L_3^+(k^9)$ [115, 116]. Как показано в работе [148], конденсация только одной из этих функций (ρ_1^i) в одном луче приводит к пространственной симметрии $C2/c$, а другой (ρ_2^i) — к $C2/m$. Таким образом, получаем следующую схему понижения симметрии:

$$Fm\bar{3}m : L_3^+[\rho_2(\mathbf{q}_L^1) = \rho] \rightarrow C2/m.$$

Таблица 9. Схемы понижения симметрии (конденсация параметра порядка) или пространственно-групповые соотношения между (высоко-симметричной) ГЦК структурой γ -Ce и фазами низкой симметрии. Под лучами и компонентами имеются в виду лучи и квадрупольные компоненты в луче, принимающие участие в конденсации

Фаза	Точка зоны Бриллюэна ГЦК решётки [115]	Количество лучей	Количество компонент в одном луче	Симметрия квадрупольных компонент в одном луче	Симметрия фазы
α	X_5^+	3	1	T_{2g}	$Pn\bar{3}m$ или $Pa\bar{3}$
α'	X_5^+	1	1	T_{2g}	$Cmcm$
α''	L_3^+	1	1	T_{2g}, E_g	$C2/m$
ε	X_2^+	1	1	R_g	$I4/mmm$

В общем случае при переходе к $C2/m$ структуре образуется 12 доменов.

Для перехода в α' -Ce (α -U) с пространственной симметрией $Cmcm$ нужно рассмотреть неприводимое представление X_5^+ [115] (k^{10} в обозначениях Ковалёва [116]) в точке X зоны Бриллюэна. В этом случае существует три луча q_X^j ($j = 1-3$), а в качестве малой группы выступает $4m(D_{4d})$. Взяв в качестве базисных функций двумерного (E_g) представления компоненты плотности ρ_1^j и ρ_2^j , получаем неприводимое представление X_5^+ размерности шесть. Конденсация трёх из его шести компонент может привести к кубической симметрии ($Pn\bar{3}m$ или $Pa\bar{3}$), которая, вероятно, реализуется в α -Ce [74] (см. раздел 6). Если же конденсация происходит только с одной компонентой (ρ_1^j или ρ_2^j), то симметрия понижается до $Cmcm$ (структура α -U [5, 6]), которая реализуется в α' -Ce:

$$Fm\bar{3}m : X_5^+ [\rho_1(q_X^1) = \rho] \rightarrow Cmcm.$$

При данном понижении симметрии существует 6 различных доменов. Схемы конденсации фаз церия представлены в табл. 9.

Теоретико-групповая связь между пространственными симметриями α'' -Ce ($C2/m$) и α' -Ce ($Cmcm$) изложена в работе [180]. Для этого в качестве родительской фазы предложено взять объёмноцентрированную кубическую структуру (ОЦК), из которой с помощью механизмов смещения и понижения симметрии можно получить все другие фазы. Механизмы смещения подразделяются на две группы: (1) бюргерсовского типа, которые преобразуют ОЦК в ГПУ, ДГПУ и 9R структуры [181], (2) бейновского типа, которые преобразуют ОЦК в ГЦК или ОЦТ структуры [182]. Переход из ОЦК в орторомбическую α' -фазу (α -U, или $Cmcm$) описывается конденсацией одной из шести компонент в точке N_b ($2\pi/a)(1/2, 1/2, 0)$ зоны Бриллюэна ОЦК решётки. При этом конденсироваться может любая компонента — каждый из этих вариантов соответствует одному из шести возможных доменов. Если теперь осуществить бейновскую деформацию, которая переводит ОЦК в ГЦК, то окажется, что шесть прежде эквивалентных доменов становятся неэквивалентными. При этом часть доменов по-прежнему соответствует α' -Ce (когда точка N становится точкой X зоны Бриллюэна ГЦК решётки), тогда как другая часть — моноклинной α'' -фазе (когда точка N становится точкой L зоны Бриллюэна ГЦК решётки). Данный механизм устанавливает нетривиальное групповое соответствие между α' -Ce и α'' -Ce и объясняет, почему между двумя структурами существует низкий энергетический барьер.

10. Заключение

Мы обсудили фазовые переходы в металлическом церии с учётом последних экспериментальных данных, в том числе при высоком давлении [8, 25, 26]. Особое внимание уделяется $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовому переходу, значительному вкладу решётки в энтропию перехода [27, 80] и принципиально новым экспериментам [28, 29] (ВУК-спектроскопия), которые обнаружили квадрупольную компоненту в α -церии. Это свидетельствует в пользу того, что $\gamma \rightarrow \alpha$ переход является скрытым структурным переходом, который идёт с понижением пространственной симметрии [73–75].

Представляют интерес новые экспериментальные данные по эпитаксиальной β -фазе, выращенной на подложке из неодима [171]. Эта эпитаксиальная β -фаза при понижении температуры переходит не в α -Ce, а в фазу самария, характерную для 5d-металлов. Эти и другие данные могут означать, что в кристаллическом церии появление объёмной β -фазы в области между γ - и α -Ce вызвано другими причинами, а именно — исключительно большим изменением объёма в $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе.

Мы также критически рассматриваем последние модели и расчёты $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового перехода, подробно описываем квадрупольную модель [37, 74] и особенности атомной электронной структуры церия и простейшей химической связи в димере церия.

Авторы выражают глубокую благодарность К.Г. Мишелю, С.М. Стишову, В.В. Бражкину и другим коллегам по работе за полезные советы и плодотворные обсуждения.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-00029.

Список литературы

1. Ward P D, Brownlee D *Rare Earth: Why Complex Life is Uncommon in the Universe* (New York: Springer, 2000)
2. Koskenmaki D C, Gschneidner K A (Jr.), in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 4 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: North-Holland, 1978) p. 337
3. McHargue C J, Yakel H L (Jr.), Jetter L K *Acta Cryst.* **10** 832 (1957)
4. Spedding F H, Hanak J J, Daane A H *J. Less-Common Met.* **3** 110 (1961)
5. Zachariasen W H *J. Appl. Phys.* **48** 1391 (1977)
6. Zachariasen W H, Ellinger F H *Acta Cryst. A* **33** 155 (1977)
7. Zachariasen W H *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **75** 1066 (1978)
8. McMahon M I, Nemes R J *Phys. Rev. Lett.* **78** 3884 (1997)
9. Endo S, Sasaki H, Mitsui T *J. Phys. Soc. Jpn.* **42** 882 (1977)
10. Ellinger F H, Zachariasen W H *Phys. Rev. Lett.* **32** 773 (1974)
11. Hecker S S *Los Alamos Sci.* (26) 290 (2000)
12. Bridgman P W *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **76** 71 (1948)
13. Lawson A W, Tang T-Y *Phys. Rev.* **76** 301 (1949)
14. Schuch A F, Sturdivant J H *J. Chem. Phys.* **18** 145 (1950)
15. Adams L H, Davis B L *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **48** 982 (1962)

16. Beaudry B J, Palmer P E *J. Less-Common Met.* **34** 225 (1974)
17. Fujioka N, Endo S, Kawai N *Phys. Lett. A* **60** 340 (1977)
18. Caciuffo R et al. *Solid State Commun.* **64** 149 (1987)
19. Osborne D W, Westrum E F *J. Chem. Phys.* **21** 1884 (1953)
20. Sarrao J L *Physica B* **259–261** 128 (1999)
21. Endo S, Fujioka N *Phys. Lett. A* **70** 475 (1979)
22. Young D A *Phase Diagrams of the Elements* (Berkeley: Univ. of California Press, 1991) p. 199
23. Антонова Т Е, Белаш И Т, Понятовский Е Г *ФММ* **51** 131 (1981)
24. Zhao Y, Holzapfel W B *J. Alloys Compounds* **246** 216 (1997)
25. Циок О Б, Хвостанцев Л Г *ЖЭТФ* **120** 1438 (2001) [Tsiok O B, Khvostantsev L G *JETP* **93** 1245 (2001)]
26. Schiwiek A, Porsch F, Holzapfel W B *High Pressure Res.* **22** 407 (2002)
27. Jeong I-K et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 105702 (2004)
28. Tsvyashchenko A V et al. *Phys. Rev. B* **82** 092102 (2010)
29. Tsvyashchenko A V et al. *ЖЭТФ* **138** 709 (2010) [*JETP* **111** 627 (2010)]
30. Allen J W, Martin R M *Phys. Rev. Lett.* **49** 1106 (1982)
31. Lavagna M, Lacroix C, Cyrot M *Phys. Lett. A* **90** 210 (1982)
32. Cao X, Dolg M *Mol. Phys.* **101** 1967 (2003)
33. Roos B O et al. *J. Phys. Chem. A* **112** 11431 (2008)
34. Shen X et al. *J. Chem. Phys.* **113** 2233 (2000)
35. Gu G, Vohra Y K, Brister K E *Phys. Rev. B* **52** 9107 (1995)
36. Johansson B *Philos. Mag.* **30** 469 (1974)
37. Nikolaev A V, Michel K H *Phys. Rev. B* **66** 054103 (2002)
38. Nikolaev A V, Michel K H *JETP* **136** 338 (2009) [*JETP* **109** 286 (2009)]
39. Morgan J D (III), Kutzelnigg W *J. Phys. Chem.* **97** 2425 (1993)
40. Hund F Z. *Phys.* **33** 345 (1925)
41. Eriksson O, Brooks M S S, Johansson B *Phys. Rev. B* **41** 7311 (1990)
42. Hjelm A et al. *Phys. Rev. B* **50** 4332 (1994)
43. Beiden S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 3970 (1997)
44. Kornstädt U, Lässer R, Lengeler B *Phys. Rev. B* **21** 1898 (1980)
45. Martin W C, Zalubas R, Hagan L *Atomic Energy Levels — The Rare-Earth Elements* (National Standard Reference Data Series, NSRDS-NBS 60) (Washington, D.C.: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1978) p. 47
46. Надькто Б А *УФН* **163** (9) 37 (1993) [Nadykto B A *Phys. Usp.* **36** 794 (1993)]
47. van der Eb J W, Kuz'menko A B, van der Marel D *Phys. Rev. Lett.* **86** 3407 (2001)
48. Gagliardi L, Roos B O *Nature* **433** 848 (2005)
49. Nikolaev A V *Phys. Rev. A* **84** 012512 (2011)
50. Colvin R V, Aaraj S, Peck J M *Phys. Rev. Lett.* **122** 14 (1961)
51. Burr C R, Ehara S *Phys. Rev.* **149** 551 (1966)
52. MacPherson M R et al. *Phys. Rev. Lett.* **26** 20 (1971)
53. Koskimaki, D C, Gschneidner K A (Jr.) *Phys. Rev. B* **11** 4463 (1975)
54. Coqblin B, Blandin A *Adv. Phys.* **17** 281 (1968)
55. Ramirez R, Falicov L M *Phys. Rev. B* **3** 2425 (1971)
56. Hirst L L *J. Phys. Chem. Solids* **35** 1285 (1974)
57. Varma C M *Rev. Mod. Phys.* **48** 219 (1976)
58. Хомский Д И *УФН* **129** 443 (1979) [Khomsii D I *Sov. Phys. Usp.* **22** 443 (1979)]
59. Gustafson D R, McNutt J D, Roellig L O *Phys. Rev.* **183** 435 (1969)
60. Gempel R F, Gustafson D R, Willenberg J D *Phys. Rev. B* **5** 2082 (1972)
61. Pickett W E, Freeman A J, Koelling D D *Phys. Rev. B* **23** 1266 (1981)
62. Murani A P, Levett S J, Taylor J W *Phys. Rev. Lett.* **95** 256403 (2005)
63. Murani A P et al. *Phys. Rev. B* **65** 094416 (2002)
64. Johansson B et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 2335 (1995)
65. Soderlind P *Adv. Phys.* **47** 959 (1998)
66. Wills J M, Eriksson O *Los Alamos Sci.* (26) 128 (2000)
67. Allen J W, Liu L Z *Phys. Rev. B* **46** 5047 (1992)
68. Hewson A C *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1993)
69. Decremps F et al. *Phys. Rev. B* **80** 132103 (2009)
70. Lipp M J et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 165703 (2008)
71. Johansson B, Ruban A V, Abrikosov I A *Phys. Rev. Lett.* **102** 189601 (2009)
72. Balcar E, Lovesey S W *Theory of Magnetic Neutron and Photon Scattering* (Oxford: Clarendon Press, 1989)
73. Eliashberg G, Capellmann H *Письма в ЖЭТФ* **67** 111 (1998) [*JETP Lett.* **67** 125 (1998)]
74. Nikolaev A V, Michel K H *Eur. Phys. J. B* **9** 619 (1999)
75. Nikolaev A V, Michel K H *Eur. Phys. J. B* **17** 15 (2000)
76. Stassis C et al. *Phys. Rev. B* **19** 5746 (1979)
77. Stassis C et al. *Phys. Rev. B* **25** 6485 (1982)
78. Воронов Ф Ф, Верещагин Л Ф, Гончарова В А *ДАН* **135** 1104 (1960) [Voronov F F, Vereshchagin L F, Goncharova V A *Sov. Phys. Dokl.* **5** 1280 (1961)]
79. Воронов Ф Ф, Гончарова В А, Стальгорова Д В *ЖЭТФ* **76** 1351 (1979) [Voronov F F, Goncharova V A, Stal'gorova D V *Sov. Phys. JETP* **49** 687 (1979)]
80. Krisch M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 9342 (2011)
81. Reese R A, Sinha S K, Peterson D T *Phys. Rev. B* **8** 1332 (1973)
82. Nicolaus K et al. *Eur. Phys. J. B* **21** 357 (2001)
83. Jeong I-K et al. *Phys. Rev. B* **67** 104301 (2003)
84. Jeong I-K et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 921 (1999)
85. Wagner H, Swift J Z. *Phys.* **239** 182 (1970)
86. Bergman D J, Halperin B I *Phys. Rev. B* **13** 2145 (1976)
87. Joyce J J et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 236 (1992)
88. Joyce J J, Arko A J *Phys. Rev. Lett.* **70** 1181 (1993)
89. Amadon B et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 066402 (2006)
90. Glotzel D J. *Phys. F* **8** L163 (1978)
91. Söderlind P et al. *Phys. Rev. B* **51** 4618 (1995)
92. Svane A *Phys. Rev. Lett.* **72** 1248 (1994)
93. Szotek Z, Temmerman W M, Winter H *Phys. Rev. Lett.* **72** 1244 (1994)
94. Svane A *Phys. Rev. B* **53** 4275 (1996)
95. Lægsgaard J, Svane A *Phys. Rev. B* **59** 3450 (1999)
96. Zöfl M B et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 276403 (2001)
97. Held K, McMahan A K, Scalettar R T *Phys. Rev. Lett.* **87** 276404 (2001)
98. McMahan A K, Held K, Scalettar R T *Phys. Rev. B* **67** 075108 (2003)
99. Haule K et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 036401 (2005)
100. McMahan A K *Phys. Rev. B* **72** 115125 (2005)
101. de' Medici L et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 066402 (2005)
102. Lüders M et al. *Phys. Rev. B* **71** 205109 (2005)
103. Wang Y et al. *Phys. Rev. B* **78** 104113 (2008)
104. Georges A et al. *Rev. Mod. Phys.* **68** 13 (1996)
105. Kotliar G et al. *Rev. Mod. Phys.* **78** 865 (2006)
106. Szabo A, Ostlund N S *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Mineola, N.Y.: Dover Publ., 1996)
107. Fulde P *Electron Correlations in Molecules and Solids* (Berlin: Springer, 1995)
108. Perdew J P, Zunger A *Phys. Rev. B* **23** 5048 (1981)
109. Lichtenstein A I, Katsnelson M I *Phys. Rev. B* **57** 6884 (1998)
110. Liu L Z et al. *Phys. Rev. B* **45** 8934 (1992)
111. Murani A P et al. *Phys. Rev. B* **48** 13981 (1993)
112. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика. Ч. 1* (М.: Физматлит, 2010) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Bristol: Pergamon Press, 1995)]
113. Decremps F et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 065701 (2011)
114. Bradley C J, Cracknell A P *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids* (Oxford: Clarendon Press, 1972)
115. Stokes H T, Hatch D M *Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups* (Singapore: World Scientific, 1988)
116. Ковалев О В *Неприводимые представления пространственных групп* (Киев: Изд-во АН Укр. ССР, 1961) [Kovalev O V *Irreducible Representations of the Space Groups* (New York: Gordon and Breach, 1965)]
117. Lamoén D, Michel K H *Phys. Rev. B* **48** 807 (1993)
118. Lynden-Bell R M, Michel K H *Rev. Mod. Phys.* **66** 721 (1994)
119. David W I et al. *Europhys. Lett.* **18** 219 (1992)
120. Heiney P A, in *The Fullerenes* (Eds H W Kroto, J E Fischer, D E Cox) (Oxford: Pergamon Press, 1993) p. 163
121. Michel K H, Theuns T *Phys. Rev. B* **40** 5761 (1989)
122. Weinert M *J. Math. Phys.* **22** 2433 (1981)
123. Nikolaev A V, Dyachkov P N *Int. J. Quantum Chem.* **89** 57 (2002)
124. Nikolaev A V *Phys. Rev. B* **71** 165102 (2005)
125. van Kranendonk J *Solid Hydrogen* (New York: Plenum Press, 1983)
126. David W I F et al. *Nature* **353** 147 (1991)

127. Heiney P A et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 1468 (1991)
128. Scott T A *Phys. Rep.* **27** 89 (1976)
129. Michel K H, Copley J R D, Neumann D A *Phys. Rev. Lett.* **68** 2929 (1992)
130. Michel K H Z. *Phys. B* **88** 71 (1992)
131. Santini P et al. *Rev. Mod. Phys.* **81** 807 (2009)
132. Paixão J A et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 187202 (2002)
133. Nikolaev A V, Michel K H *Phys. Rev. B* **68** 054112 (2003)
134. Rueff J-P, Shukla A *Rev. Mod. Phys.* **82** 847 (2010)
135. Dallera C et al. *Phys. Rev. B* **70** 085112 (2004)
136. Rueff J-P et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 237403 (2006)
137. Кугель К И, Хомский Д И *УФН* **136** 621 (1982) [Kugel' K I, Khomskii D I *Sov. Phys. Usp.* **25** 231 (1982)]
138. Santini P, Lémanski R, Erdős P *Adv. Phys.* **48** 537 (1999)
139. Mannix D et al. *Phys. Rev. B* **60** 15187 (1999)
140. Santini P, Amoretti G *Phys. Rev. Lett.* **85** 2188 (2000)
141. Nakao H et al. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **71** 103 (2002)
142. Mannix D et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 117206 (2005)
143. Kuwahara K et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 093702 (2007)
144. Drymiotis F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **17** L77 (2005)
145. Adachi H et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 206401 (2002)
146. Walker H C et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 137203 (2006)
147. Matsumura T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 612 (1998)
148. Nikolaev A V, Michel K H *Phys. Rev. B* **63** 104105 (2001)
149. Mignot J-M et al. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **71** 39 (2002)
150. Narymbetov B et al. *Nature* **407** 883 (2000)
151. Morin P, Schmitt D, in *Ferromagnetic Materials* Vol. 5 (Eds K H J Buschow, E P Wohlfarth) (Amsterdam: North-Holland, 1990) p. 1
152. Gignoux D, Schmitt D, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 20 p. 293 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: North-Holland, 1995)
153. Steffen R M, Frauenfelder H, in *Perturbed Angular Correlations* (Eds E Karlsson, E Matthias, K Siegbahn) (Amsterdam: North-Holland, 1964)
154. Rinneberg H H *Atomic Energy Rev.* **17** 2 (1979)
155. Kaufmann E N, Vianden R J *Rev. Mod. Phys.* **51** 161 (1979)
156. Forker M *Hyperfine Interact.* **26** 907 (1985)
157. Vianden R *Hyperfine Interact.* **35** 1077 (1987)
158. Tsvyashchenko A V et al. *Phys. Rev. B* **65** 174513 (2002)
159. Brudanin V B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **547** 389 (2005)
160. Tsvyashchenko A V et al. *Phys. Rev. B* **76** 045112 (2007)
161. Forker M, Freise L, Simon D J. *Phys. F* **18** 823 (1988)
162. da Jornada J A H, Zawislak F C *Phys. Rev. B* **20** 2617 (1979)
163. Hütten U, Vianden R, Kaufmann E N *Hyperfine Interact.* **34** 213 (1987)
164. Siegbahn K *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy* Vol. 3 (Amsterdam: North-Holland, 1965)
165. Krivoglaz M A *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals* (Berlin: Springer, 1996)
166. Gschneidner K A (Jr.) et al. *Scripta Mater.* **34** 1717 (1996)
167. McHargue G J, Yakel H L (Jr.) *Acta Metallurg.* **8** 637 (1960)
168. McQueeney R J et al. *Philos. Mag.* **B 81** 675 (2001)
169. Manley M E et al. *Phys. Rev. B* **65** 144111 (2002)
170. Moore K T et al. *Phys. Rev. B* **69** 193104 (2004)
171. Clegg P S et al. *Phys. Rev. B* **67** 174414 (2003)
172. Duthie J C, Pettifor D G *Phys. Rev. Lett.* **38** 564 (1977)
173. Gibbons E P, Forgan E M, McEwen K A J. *Phys. F* **17** L101 (1987)
174. Deen P P et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230** 1145 (2001)
175. Amadon B, Jollet F, Torrent M *Phys. Rev. B* **77** 155104 (2008)
176. Liu L, Bassett W A *Elements, Oxides, and Silicates: High-Pressure Phases with Implications for the Earth's Interior* (New York: Oxford Univ. Press, 1986)
177. Franceschi E, Olcese G L *Phys. Rev. Lett.* **22** 1299 (1969)
178. McWhan D B *Phys. Rev. B* **1** 2826 (1970)
179. Dmitriev V P et al. *Phys. Rev. B* **70** 014104 (2004)
180. Dmitriev V P et al. *Europhys. Lett.* **61** 783 (2003)
181. Burgers W G *Physica* **1** 561 (1934)
182. Bain E G *Trans. Am. Inst. Min. Met. Pet. Eng.* **70** 25 (1924)
183. Olsen J S et al. *Physica B* **133** 129 (1985)
184. Vosko S H, Wilk L, Nusair M *Can. J. Phys.* **58** 1200 (1980)

The puzzle of the $\gamma \rightarrow \alpha$ and other phase transitions in cerium

A.V. Nikolaev

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 31, 119071 Moscow, Russian Federation, D.V. Skobel'tsyn Institute of Nuclear Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University, Vorob'evy gory 1/2, 119234 Moscow, Russian Federation
 Tel. + 7 (495) 429 94 66. Fax + 7 (495) 952 53 08
 E-mail: alex_benik@yahoo.com

A.V. Tsvyashchenko

L.F. Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Kaluzhskoe shosse 14, 142190 Troitsk, Russian Federation, D.V. Skobel'tsyn Institute of Nuclear Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University, Vorob'evy gory 1/2, 119234 Moscow, Russian Federation
 Tel. + 7 (496) 751 05 93. Fax + 7 (499)
 E-mail: tsvyash@hppi.troitsk.ru

We discuss recent research on the phase transitions in cerium under pressure, including new experiments on the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition which indicate it to be a hidden structural phase transition. We also discuss some models of relevance to the field, both theoretical and computational.

PACS numbers: 61.50.Ks, 64.70.K-, **71.10.-w**, **71.27.+a**, 71.70.Jp, **76.80.+y**, **81.30.-t** DOI: 10.3367/UFNr.0182.201207b.0701

Bibliography — 184 references

Received 23 May 2011, revised 26 March 2012

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **182** (7) 701–726 (2012)

Physics – Uspekhi **55** (7) (2012)