

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

538+546.79

МАГНЕТИЗМ АКТИНИДОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ*К. Г. Гуртовой, Р. З. Левитин*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	193
2. Электронная структура актинидов	194
3. Магнитные свойства актинидов	198
4. Валентность актинидов в соединениях	201
5. Магнитные свойства соединений актинидов. Диаграмма Хилла	205
6. Соединения с зонным магнетизмом	208
7. Магнитные свойства соединений с почти локализованными 5f-электронами	211
8. Особенности критического поведения и магнитные возбуждения в соединениях актинидов	220
9. Магнитная анизотропия и магнитоупругие явления	222
10. Заключение	227
Список литературы	228

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1952 г. выдающийся польский ученый В. Тшебятковский с сотрудниками обнаружил, что тригидрид урана $\beta\text{-UH}_3$ становится ферромагнитным ниже 173 К¹. Этим было экспериментально показано, что наряду с элементами группы железа и редких земель существует третья группа элементов — актиниды, соединения которых обладают «сильным» магнетизмом, и положено начало изучению магнитного упорядочения в актинидах. В последующие годы исследования магнетизма актинидных соединений развивались все более быстрыми темпами во многих лабораториях мира, и в настоящее время открыто несколько сотен различных ферро-, ферри- и антиферромагнитных соединений урана, нептуния, плутония, америция и т. д.

Однако, несмотря на большие достижения в экспериментальном исследовании, природа магнетизма соединений актинидов изучена до сих пор недостаточно — значительно меньше, чем природа магнетизма соединений редких земель, которые начали широко исследоваться не намного раньше, чем актиниды. С нашей точки зрения, это обусловлено по крайней мере двумя причинами.

Во-первых, и эта причина представляется основной, магнетизм актинидов, в особенности первой половины группы — до кюрия, имеет более сложную природу, чем магнетизм редких земель. В большинстве случаев для его описания недостаточно тех простых моделей, которые с успехом применяются при объяснении магнитных свойств большинства редкоземельных соединений.

И, во-вторых, если экспериментальные исследования проводятся на всех (кроме прометия) редкоземельных элементах от лантана до лютеция и их соединениях, что позволяет, сопоставляя магнитные свойства различных редких земель, получить важные сведения о природе магнетизма в них, то

в ряду актинидов для большинства исследователей доступны только торий и уран, и возникают значительные экспериментальные трудности при изучении обладающих высокой радиоактивностью и малым периодом полураспада трансурановых элементов. Только в последние годы начались систематические исследования магнетизма трансурановых соединений, выполненные в лабораториях ядерных центров развитых стран. При этом приходится работать с малыми (порядка микрограмм) количествами вещества, в условиях сильной радиации, учитывать изменение состава образца во времени из-за радиоактивного распада, принимать во внимание эффекты, обусловленные образованием радиационных дефектов, радиационным саморазогревом и т. д. Все это уменьшает точность измерений и достоверность полученных результатов.

В зарубежных научных изданиях опубликован ряд обзоров²⁻⁴ и монографий⁵⁻⁷, посвященных обобщению имеющихся экспериментальных данных по магнетизму актинидов и их теоретической интерпретации. В советской научной литературе мы нашли лишь одну небольшую обзорную статью, посвященную главным образом электронной структуре актинидов⁸. Данный обзор призван в какой-то мере заполнить этот пробел. При этом авторы не ставили перед собой цель написать справочник, в котором были бы суммированы имеющиеся в литературе сведения о магнитных актинидных соединениях. Мы считали главной задачей показать на наиболее ярких примерах состояние экспериментальных исследований магнитных свойств актинидов, изложить современные представления о природе и особенностях магнетизма в них и сопоставить теоретические модели магнетизма актинидов с моделями, описывающими магнетизм значительно лучше изученных переходных 3d- и редкоземельных 4f-магнетиков. При выборе цитированной литературы, когда это было возможно, предпочтение отдавалось работам, обобщающим результаты исследований по отдельным рассмотренным в обзоре вопросам.

2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АКТИНИДОВ

Актинидами называют семейство элементов седьмого периода в таблице Менделеева, расположенных за актинием. Оно содержит 15 элементов (порядковые номера 89—103).

Таблица I

Оболочки атомов актинидов и лантанидов, находящиеся поверх заполненных оболочек, подобных оболочкам радона и ксенона соответственно

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
7s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
6d	1	2	1	1	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	1
6p	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5f	—	—	2	3	5	6	7	7	8	10	11	12	13	14	14

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5d	1	1	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1
5p	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
5s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
4f	—	1	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

Актиноиды относятся к переходным элементам, у атомов которых не полностью заполнена одна из внутренних электронных оболочек. У актиноидов это 5f-оболочка. Электронная структура атомов актиноидов приведена в табл. I. Из таблицы видно, что неполностью заполненная 5f-оболочка актиноидов экранируется 6s- и 6p-оболочками, выше которых расположены валентные 6d- и 7s-электроны.

Причина существования внутренних незаполненных оболочек в многоэлектронных атомах заключается в том, что энергия электрона в атоме зависит не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа L . При заданном n энергия возрастает при увеличении L тем больше, чем сильнее самосогласованное поле многоэлектронного атома отличается от кулоновского поля водородоподобного атома. Поэтому может оказаться энергетически более выгодным, чтобы при переходе к следующему элементу у добавляемого электрона увеличивалось не орбитальное квантовое число L (при неизменном n), а главное квантовое число n .

Наблюдается определенная аналогия между актиноидами и редкими землями, у атомов которых не полностью заполнена 4f-оболочка (см. табл. I). Однако можно отметить и некоторое различие в заполнении f-оболочек в атомах этих двух групп элементов. В редких землях заполнение более последовательно: при увеличении номера элемента на один в большинстве случаев увеличивается на единицу и количество электронов в 4f-оболочке («сбои» наблюдаются только в трех случаях — при переходе от церия к празеодиму, от европия к гадолинию и от гадолиния к тербию). В атомах актиноидов 5f-оболочка заполняется не так регулярно. В них «сбои» происходят в пяти случаях (при переходе от актиния к торию, от тория к протактинию, от урана к нептунью, от америция к кюрию и от берклия к калифорнию). Это обусловлено тем, что, как показали расчеты⁹, конфигурации атома с различным числом f-электронов (и, следовательно, d-электронов) у актиноидов энергетически ближе друг к другу, чем у редких земель.

Магнитные и другие физические свойства переходных металлов и, в частности, актиноидов зависят от степени коллективизации электронов незаполненных внутренних оболочек в твердом теле, которую можно считать зависящей главным образом от отношения радиуса незаполненной оболочки к расстоянию между ближайшими атомами. 5f-оболочка атома актиноида (средний радиус 0,7 Å) более протяженна, чем частично заполненная 4f-оболочка атома редких земель (средний радиус 0,5 Å), но имеет меньшие размеры, чем не полностью заполненная 3d-оболочка атома переходных элементов группы железа (средний радиус 0,8 — 0,9 Å)¹⁰. Еще больше размер частично заполненных оболочек атомов переходных 4d- и 5d-элементов. Таким образом, актиноиды занимают промежуточное положение между редкими землями, большинство свойств которых хорошо описывается в модели локализованных 4f-электронов, и переходными металлами группы железа, в которых существенную роль играют эффекты, обусловленные коллективизацией 3d-электронов. Необходимо, также учитывать, что благодаря эффекту актиноидного сжатия размер 5f-оболочки уменьшается по мере увеличения атомного номера, поэтому следует ожидать увеличения степени локализации 5f-электронов при переходе в ряду актиноидов от актиния к лоуренсию.

Изменение отношения рассчитанного радиуса 5f-оболочки ($\langle r_{5f} \rangle$) к половине расстояния между ближайшими атомами $R = d_{\text{Ан}}/2$ в металлических актиноидах показано на рис. 1¹¹. Видно, что для металлов, лежащих левее америция (исключая торий), это отношение больше, чем у железа. Поэтому у легких актиноидов 5f-электроны коллективизированы, эти металлы больше напоминают 3d-элементы, чем редкие земли. Лишь начиная с америция можно считать 5f-электроны локализованными, хотя и в этом случае необходимо учитывать эффекты гибридизации 5f-, 6d- и 7s-состояний.

Изменение степени коллективизации 5f-электронов приводит к немонотонной зависимости свойств в ряду актиноидов. На рис. 2 показаны молярные

объемы¹² актинидов, лантанидов и переходных 3d-, 4d- и 5d-металлов. Видно, что у легких актинидов молярные объемы ближе к объемам переходных

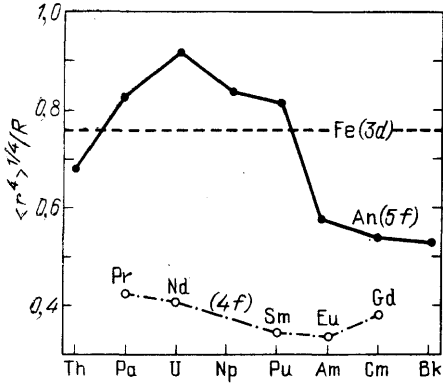


Рис. 1. Отношение среднего радиуса $\langle r \rangle$ 5f-оболочки к половине расстояния актинид — актинид $R = d_{\text{Ак}}/2$ для α -модификаций (двойная гексагональная кристаллическая структура) металлических актинидов¹¹. Показаны также соответствующие данные для редких земель и железа

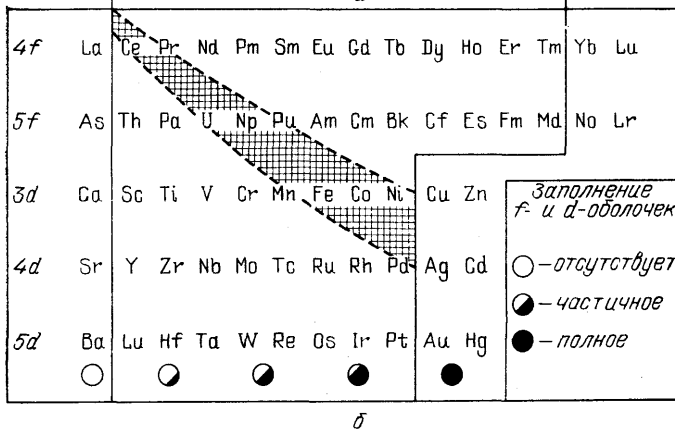
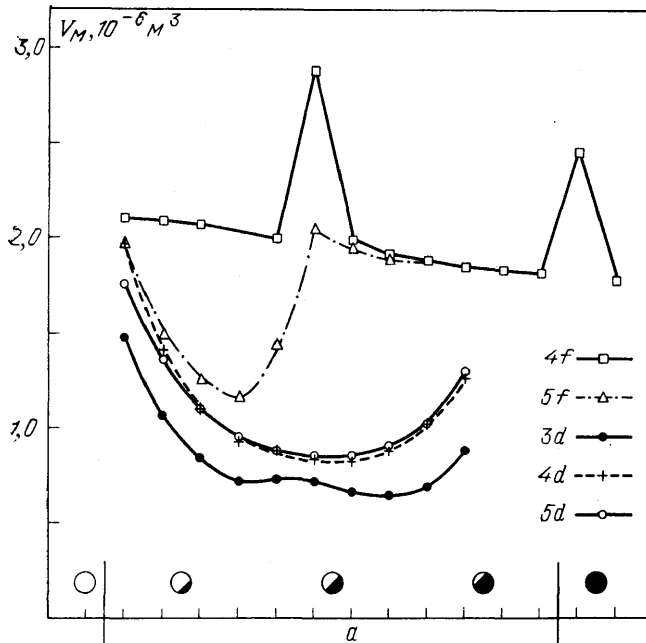


Рис. 2. Зависимость молярного объема от номера элемента для переходных металлов 4f-, 5f-, 3d-, 4d- и 5d-группы¹² (a) и периодическая таблица переходных металлов¹³ (б)

d-металлов, чем к молярным объемам редких земель, и, так же как у переходных d-металлов, у актинидов наблюдается параболическая зависимость молярного объема от номера элемента. Только начиная с америция, молярные

объемы актинидов становятся близкими к молярным объемам редких земель. Такая немонотонная зависимость молярного объема актинидов от номера элемента обусловлена участием коллективизированных 5f-электронов легких актинидов (Th, Pa, U, Np, Pu) в металлической связи.

Приведенные выше факты и другие экспериментальные данные были систематизированы Смитом и Кметко¹³, которые построили эмпирическую периодическую таблицу переходных металлов (рис. 2, б). Согласно этой таблице степень локализации электронов незаполненных оболочек переходных металлов возрастает при движении как вправо по строчкам, так и вверх по столбцам. Электроны не полностью заполненных оболочек металлов, находящихся слева от заштрихованной области, можно рассматривать как коллективизированные, а справа — как локализованные. Заштрихованная область показывает те металлы, d (f)-электроны которых находятся в промежуточном состоянии. Электронная структура таких металлов весьма неустойчива, что приводит, например, к тому, что у этих металлов температуры плавления понижены, имеется большое число аллотропных превращений: (у плутония наблюдается, к примеру, шесть различных кристаллических модификаций¹⁴). Фазовые диаграммы сплавов металлов, находящихся в переходной области, очень сложны. Наиболее богаты по сравнению с фазовыми диаграммами других двойных систем легких актинидов фазовые диаграммы сплавов U — Np и Np — Pu^{13,14}. Неустойчивостью электронной структуры объясняется также высокая каталитическая активность и значительная способность таких систем к поглощению водорода¹⁴.

Резкое разграничение актинидных металлов на две группы — с коллективизированными и локализованными 5f-электронами — свидетельствует о существовании в системе 5f-электронов своеобразного фазового перехода Мотта¹⁵. Существует два по существу эквивалентных способа описания этой ситуации: рассмотрения с помощью геометрических характеристик (размеров электронных оболочек и т. д.) или с помощью модели Хаббарда, оперирующей энергетическими параметрами системы (шириной зон и т. д.). Переход Мотта происходит, когда длина экранирования $1/\lambda$ кулоновского потенциала ионного остова электронами проводимости по мере роста концентрации 5f-электронов становится больше радиуса 5f-орбиты $\langle r_{5f} \rangle$. Как только металлический радиус превосходит критическую величину, происходит кооперативная перестройка структуры зоны 5f-электронов и резко изменяется степень их локализации.

В модели Хаббарда рассматриваются ширина зоны W , характеризующая энергию «перескока» 5f-электрона от одного иона к другому, и внутриатомная кулоновская энергия Q отталкивания находящихся на одной орбитали электронов с противоположно направленными спинами. Если отношение Q/W мало, электроны коллективизированы. При $Q \approx W$ происходит переход металл — диэлектрик в системе 5f-электронов.

Таблица II

Параметры электронной структуры актинидных металлов

Параметр	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk
Q/W	0,3	(0,4)	0,6	0,7	1,8	50	50	50
b	0,28	0,28	0,28	0,28	0,26	0,22	0,21	0,20

В таблице II приведены оценки параметров Q/W и

$$b = \langle r_{5f} \rangle \left(\frac{4\pi}{3} R_{ws}^3 \right)^{-1/3};$$

R_{ws} — радиус сферы Вигнера — Зейтца, которые указывают на резкое изменение этих характеристик при переходе от плутония к америцию, свиде-

тельствующее о локализации 5f-электронов в америции и более тяжелых трансуранидах. Этот вывод подтверждается вычислениями зонной структуры, из которых следует, что в америции, кюрии, берклии и калифорнии 5f-уровни образуют узкую зону, лежащую ниже уровня Ферми^{9,11}. Прямым доказательством локализации 5f-электронов в америции служит наблюдение линии, соответствующей этой зоне, в фотоэмиссионных спектрах¹⁶. Теоретическое описание многих физических свойств актинидных металлов, основанное на изложенных выше представлениях, хорошо согласуется с данными эксперимента¹⁷.

Переход Мотта в системе 5f-электронов представляет собой наиболее характерное явление не только для чистых актинидов, но и для их соединений (см. ниже).

3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АКТИНИДОВ

Из приведенных выше данных следует, что в легких актинидах 5f-электроны не локализованы. В них происходит сильное перекрытие волновых функций 5f-, 6d- и 7s-электронов. Как показали расчеты¹¹, в металлических

тории, уране, нептунии и плутонии в результате гибридизации возникает общая зона 5f- и вышележащих электронов шириной 2–3 эВ (в лантанидах ширина зоны 4f-электронов менее 0,3 эВ). Таким образом, магнит-

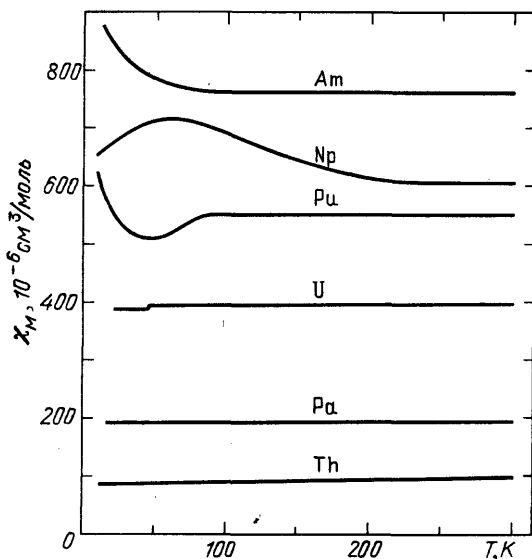


Рис. 3. Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости легких актинидов¹⁹

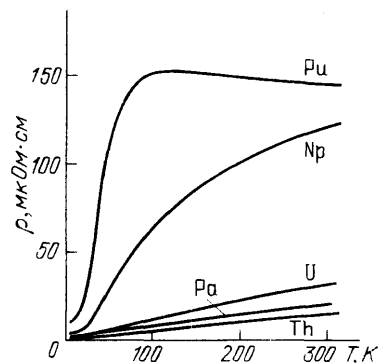


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления легких актинидов¹⁸

ные свойства этих металлов должны хорошо описываться зонной моделью. Из расчетов зонной структуры, а также из измерений электронной теплоемкости и других свойств следует, что плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ легких актинидов сравнительно невелика (2–10 сост/эВ · спин)¹⁸. Критерий Стонера зонного ферромагнетизма

$$IN(E_F) > 1 \quad (1)$$

(I — интеграл обменного взаимодействия) для легких актинидов не выполняется, и они являются обменно-усиленными парамагнетиками Паули.

Действительно, магнитные измерения показали, что восприимчивость легких актинидов невелика и слабо зависит от температуры (рис. 3)^{3,19}. Восприимчивость обменно-усиленного зонного парамагнетика равна

$$\chi = \chi_0 (1 - I\chi_0)^{-1}, \quad (2)$$

где $\chi_0 \propto N(E_F)$ — восприимчивость без учета обменного взаимодействия. Как следует из рис. 3, восприимчивость легких актинидов возрастает при

увеличении атомного номера. Это обусловлено постепенным возрастанием плотности состояний на уровне Ферми. Такой вывод подтверждается анализом¹⁸ данных по электронной теплоемкости легких актинидов. Из-за возрастания плотности состояний $N(E_F)$ нептуний и плутоний становятся «почти магнитными», и в них существенную роль начинают играть спиновые флуктуации. Возможно, что спиновые флуктуации приводят к аномалиям восприимчивости нептуния и плутония при низких температурах (см. рис. 3).

Наиболее ярко эффекты, обусловленные спиновыми флуктуациями, проявляются в кинетических свойствах легких актинидов¹⁸. На рис. 4 показаны температурные зависимости электрического сопротивления актинидов от тория до плутония. Торий, протактиний и уран ведут себя как нормальные металлы. Увеличение сопротивления при возрастании номера актинида связано с возрастанием магнитного рассеяния. Аномально ведет себя сопротивление нептуния и плутония. При низких температурах оно пропорционально T^2 и насыщается (а у плутония даже уменьшается) при высоких температурах. Такое поведение объясняется в модели спиновых флуктуации. Хорошее согласие с этой моделью, в частности, было получено²⁰ для плутония, если считать, что фактор обменного усиления Стонера

$$S = [1 - IN(E_F)]^{-1} \quad (3)$$

равен 10, а температура Ферми 5f-зоны невелика (порядка 300 К).

Магнитная восприимчивость америция, так же как и восприимчивость более легких актинидов, слабо зависит от температуры (рис. 3)*). Однако свойства америция можно интерпретировать, в модели локализованных 5f-электронов, если считать, что в металлическом состоянии америций является трехвалентным и имеет электронную конфигурацию $5f^6$ с нулевым полным моментом J , как у трехвалентного европия. Следовательно, магнитный момент основного состояния $gJ\mu_B$ в америции равен нулю. Так как первое возбужденное состояние с $J = 1$ лежит по крайней мере на 500 К выше основного состояния с $J = 0$, этот металл является характерным ван-Флекковским парамагнетиком с независимой от температуры магнитной восприимчивостью.

Таким образом, можно утверждать, что с америция начинается группа актинидов, магнитные свойства которых описываются в модели локализованных 5f-электронов. Действительно, восприимчивость кюрия (α -модификация с двойной плотноупакованной гексагональной структурой), берклия и калифорния (более тяжелые актиниды почти не исследованы) при высоких температурах подчиняется закону Кюри — Вейсса²¹⁻²⁷. Как следует из табл. III, эффективные магнитные моменты этих металлов близки к теоретически рассчитанным в рассел-саундеровском приближении эффективным моментам соответствующих трехвалентных ионов (конфигурация $5f^7$ для Sm^{3+} , $5f^6$ для Vc^{3+} и $5f^9$ для Cf^{3+}). Следовательно, в этой группе актинидов осуществляется рассел-саундеровская связь между орбитальным и спиновым моментами, и J является хорошим, квантовым числом.

Восприимчивость α -кюрия²⁸ проходит через максимум приблизительно при 50 К (рис. 5). Нейтронографические исследования²⁹ показали, что эта аномалия обусловлена переходом α -кюрия в антиферромагнитное состояние, которое описывается волновым вектором $\mathbf{k} = (0, 0, 1/2)$ (удвоение периода элементарной ячейки вдоль гексагональной оси).

В то же время β -кюрий с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой (эта модификация получается при быстром охлаждении расплава до комнатной температуры) ниже примерно 205 К переходит в магнито-

*) Возрастание восприимчивости америция при низких температурах, по всей вероятности, вызвано примесями тяжелых актинидов и (или) влиянием дефектов, возникающих при радиоактивном распаде. Представляется интересным экспериментальное выяснение этого вопроса.

Таблица III

Магнитные свойства юрия, берклия и калифорния

Металл	Кристаллическая модификация	Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$, ед. μ_B		Парамагнитная температура Кюри θ_p , К	Температура Кюри T_C , К	Температура Нееля T_N , К	Атомный магнитный момент насыщения μ_s , ед. μ_B	Литература	
		Эксперимент	Теория						
Сп	α	8,1	7,94	-386		52		28	
	β	6,5							
Вк	α	5,7	9,72	-183		205*)	0,4	24	
		9,67		-102		22		30	
		9,7				34		21	
Сf	α	9,7	10,63	-40	51	59—66	6,1	27	
		10,7		-2 ÷ -16				32	26
		9,8							22

α -фаза — двойная гексагональная плотноупакованная структура; β -фаза — кубическая гранецентрированная структура.

*) Ферромагнитное или неколлинеарное упорядочение.

упорядоченное состояние с отличным от нуля результирующим магнитным моментом насыщения порядка $0,4 \mu_B$. В парамагнитной области восприимчивость следует не закону Кюри — Вейсса, а закону Нееля:

$$\chi = \frac{(C_1 + C_2)T - 2\lambda C_1 C_2}{T^2 - T_N^2}, \quad (4)$$

где $C_j = N\mu_{\text{эфф}j}^2/6k$ — константы Кюри двух различных подрешеток, $\mu_{\text{эфф}j}$ — эффективные магнитные моменты подрешеток (см. табл. III), а $\lambda = 231 \pm \pm 49$ — константа межподрешеточного обменного взаимодействия. Исходя

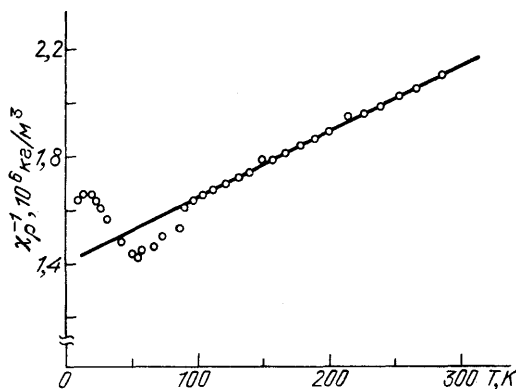


Рис. 5. Температурная зависимость обратной восприимчивости α -юрия²⁸

из полученных данных, авторы работы²⁴ сделали вывод, что кубическая модификация юрия имеет при низких температурах ферромагнитную (или, возможно, неколлинеарную) магнитную структуру.

α -берклий переходит при низких температурах в антиферромагнитное состояние²⁵. В работах²¹ и³⁰ приводятся различные значения температуры Нееля и парамагнитной температуры Кюри этого металла (см. табл. III).

В β -берклии и β -калифорнии с кубической структурой магнитного упорядочения обнаружено не было²².

Сведения о магнитных свойствах гексагонального α -калифорния противоречивы. Кратко сообщалось²⁶, что эта модификация калифорния испытывает два магнитных превращения. При 59—66 К (в зависимости от величины приложенного поля) α -калифорний переходит в антиферромагнитное состояние, которое ниже 32 К сменяется ферро- или ферромагнитным упорядочением. Оба магнитных перехода происходят с температурным гистерезисом.

Однако в работе ²⁷ антиферромагнитного упорядочения не обнаружено: α -калифорний переходил в ферро- или ферримагнитное состояние ниже 51 К; магнитный момент насыщения оказался равным 6,1 μ_B .

По предварительным данным ²⁶ в энштейнии магнитного упорядочения не обнаружено.

В ряду актинидных металлов и вообще в ситуации, характеризующейся дуализмом локализация — коллективизация f-электронов, изменение магнитных свойств можно описать моделью Хаббарда ³¹. На рис. 6 представлены результаты одного из расчетов ³² магнитной фазовой диаграммы в этой модели. Здесь по осям координат отложены параметр Q/W (см. выше) и количество электронов на атом i , которое в модели Хаббарда заключено в пределах $0 < i < 2$. Увеличение отношения Q/W , таким образом, соответствует усилению локализации. Заштрихованные области — это области ферро- и антиферромагнитного состояния (соответственно ФМ и АФМ на рис. 6). Кроме этих простых типов магнитного упорядочения, в модели Хаббарда возможно существование и более сложных магнитных конфигураций, например «скошенной» структуры типа ферромагнитной спирали (области С на рис. 6). Такие структуры часто встречаются в тяжелых редкоземельных металлах. Можно ожидать, что они также возникают и в тяжелых актинидах.

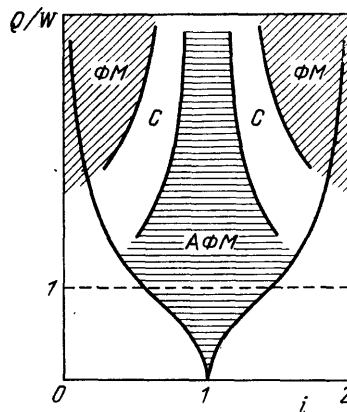


Рис. 6. Магнитная фазовая диаграмма в модели Хаббарда ³²

Приведенная диаграмма магнитных фаз в модели Хаббарда ясно показывает, что при увеличении степени локализации 5f-электронов существенно возрастает вероятность образования различных типов магнитоупорядоченных состояний.

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что, хотя из-за трудностей экспериментального исследования трансурановых элементов (высокая токсичность, малый период полураспада, сильная радиоактивность и т. д.) точность и достоверность полученных в настоящее время данных еще невелика и возможны существенные уточнения сведений о магнитном упорядочении в тяжелых актинидах, с теоретической точки зрения вопрос о локализации и делокализации 5f-электронов и о природе магнетизма в различных актинидных металлах можно считать выясненным, по крайней мере, качественно.

4. ВАЛЕНТНОСТЬ АКТИНИДОВ В СОЕДИНЕНИЯХ

Оптимистический вывод предыдущего раздела не относится к актинидным соединениям и интерметаллидам, исследования электронной структуры которых находятся в начальной стадии.

Близость различных электронных состояний в атомах актинидов приводит к тому, что валентность актинидов в соединениях может меняться в широких пределах — от 1+ до 7+ ³³. По своим валентным свойствам актиниды ближе к переходным 3d-металлам, чем к редким землям, для которых характерна, главным образом, валентность 3+ (табл. IV).

Многообразие возможных валентных состояний актинидов приводит к трудностям при интерпретации их электронной структуры и магнитных свойств в различных соединениях. Эти трудности усугубляются тем, что магнитные моменты актинидов в различных валентных состояниях близки. Например, в приближении Расселла — Саундерса эффективный магнитный момент Cf^{2+} равен 10,18 μ_B , Cf^{3+} — 10,63 μ_B , U^{3+} — 3,62 μ_B , а U^{4+} — 3,58 μ_B и т. д. Это не позволяет использовать магнитные измерения для определения валентности актинидов в соединениях, особенно учитывая, что

Таблица IV

Валентные состояния актинидов, лантанидов и переходных 3d-металлов
 («+» — стабильная форма, \oplus — наиболее стабильная форма, « \pm » — нестабильная форма)

а) 5f-элементы

Валентное состояние	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
7					+	\pm	\pm								
6				\oplus	+	+	\pm								
5			\oplus	\pm	\oplus	\oplus	\pm								
4		\oplus	\pm	+	+	+	+	\pm	+	\pm					
3	\oplus	\pm	\pm	+	+	+	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\pm	\oplus
2							\pm			\pm	\pm	+	\oplus	\oplus	
1							\pm			\pm			+	\oplus	

б) 4f-элементы

Валентное состояние	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
7														
6														
5														
4		+	+					+						
3	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus	\oplus
2	\pm		\pm	\pm	\pm	+						\pm	+	
1						\pm								

в) 3d-элементы

Валентное состояние	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
7										
6					\oplus	\oplus				
5				\oplus	+	\pm				
4		\oplus	\oplus	\pm	+	\pm				
3	\oplus	+	+	+	+	\oplus	\oplus	\pm	\pm	
2		\pm	+	+	\oplus	+	\oplus	\oplus	\oplus	
1				+	\oplus	+			\oplus	\oplus

на величины магнитных моментов могут влиять кристаллические поля. Более того, до самого последнего времени оставался открытым вопрос о возможности применения приближения $L - S$ -связи и правила Хунда для описания электронного состояния актинидов в различных соединениях. В какой-то степени ответ на этот вопрос был дан в работах^{26,34}, в которых показано, что в ионных соединениях, где валентность актинидов, а следовательно, и их электронное состояние строго фиксированы, эффективные магнитные моменты в большинстве случаев удовлетворительно согласуются с теоретическими, рассчитанными в раселл-саундеровском приближении (рис. 7). Однако и в таких соединениях наблюдается отклонение экспериментальных значений эффективных магнитных моментов от рассчитанных. Особенно это заметно для ионов в $5f^6$ -состоянии, для которых теоретическое значение момента рав-

но нулю. Как показали исследования оптических спектров поглощения³⁴, наблюдаемое различие не связано с наличием близких к основному возбужденных энергетических уровней или с влиянием кристаллических полей. По-видимому, в $5f^6$ -состоянии существенными являются эффекты, обусловленные гибридизацией $5f$ -электронов с другими группами электронов.

Менее определенной является ситуация в соединениях актинидов с ковалентной и металлической связью. В этом случае для получения информации о валентном состоянии актинида необходимо сравнивать магнитные, электрические и другие свойства. Такой анализ был уже сравнительно давно проведен для монопниктидов и монохалькогенидов урана³⁵. Было показано, что

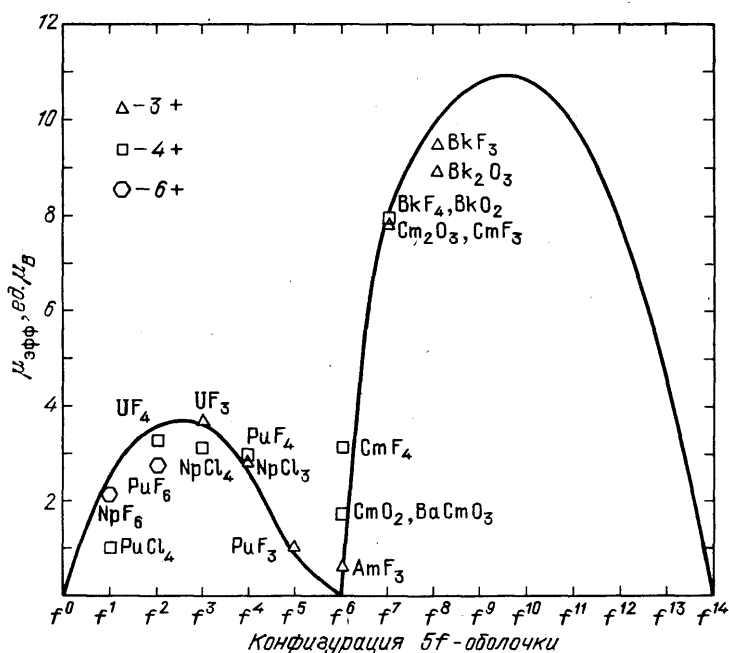


Рис. 7. Зависимость эффективного момента от конфигурации $5f$ -оболочки для различных ионных соединений актинидов^{26,34}.

Значки — экспериментальные данные, кривая — расчет в рассел-саундерсовском приближении

многие их свойства можно объяснить, считая, что уран во всех этих соединениях находится в одинаковом (трех- или четырех-) валентном состоянии. Однако ситуация оказалась более сложной. Это было выяснено с помощью измерений магнитного формфактора методом рассеяния нейтронов. Указанный метод является наиболее прямым способом определения валентности и позволяет оценить влияние кристаллического поля на состояние актинида, а также судить о применимости различных схем связи орбитального и спинового моментов (рассел-саундерсовская, $J - J$, промежуточная). Для US наилучшее согласие рассчитанного с экспериментальным формфактором наблюдается, если считать, что уран является четырехвалентным (конфигурация $5f^2$). В то же время из измерений формфактора в USb следует, что в этом соединении уран трехвалентен и имеет конфигурацию $5f^3$ ^{36,37}.

Измерения магнитного формфактора применялись для определения валентности актинида и в других соединениях. Например, этим методом показано, что валентность урана в UGa_2 равна четырем³⁸.

Более широкое использование этого метода затруднено тем, что в подавляющем большинстве случаев формфакторы различных электронных конфигураций актинидов близки друг к другу, и поэтому для определения состояния актинида требуется очень высокая точность эксперимента. Лишь иногда

ситуация оказывается более простой. Это иллюстрирует рис. 8, на котором показан формфактор плутония в соединении PuSb^{39} . Аналогичные данные получены для формфактора плутония в PuP^{40} . Необычная зависимость амплитуды магнитного рассеяния нейтронов с длиной волны λ от угла рассеяния θ с максимумом при $\sin \theta/\lambda = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ однозначно свидетельствует о том, что плутоний в этих соединениях находится в трехвалентном $5f^3$ -состоянии. В этом состоянии полный момент $J = L - S = 5/2$ мал из-за того, что большой орбитальный момент $L=5$ частично компенсируется антипараллельно ориентированным спино-

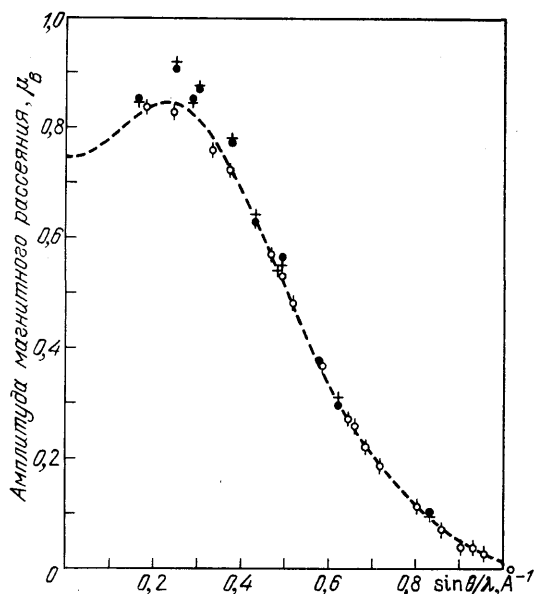


Рис. 8. Формфактор плутония в PuSb^{39} . Значки—экспериментальные данные, штриховая кривая—расчет для Pu^{3+} ($5f^3$ -состояние)

стоянии. В этом состоянии полный момент $J = L - S = 5/2$ мал из-за того, что большой орбитальный момент $L=5$ частично компенсируется антипараллельно ориентированным спино-

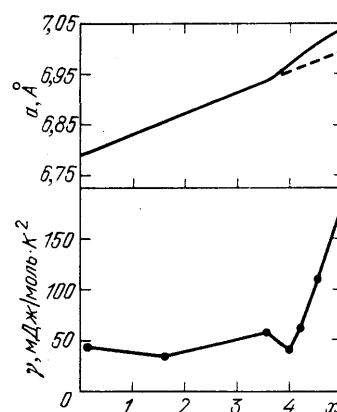


Рис. 9. Зависимость параметра кристаллической решетки a и коэффициента электронной теплоемкости γ от концентрации меди x в смешанных интерметаллических соединениях $\text{UNi}_{5-x}\text{Cu}_x^{42,43}$.

вым моментом $S = 5/2$. Максимум на зависимости амплитуды рассеяния от $\sin \theta/\lambda$ связан с тем, что в реальном пространстве спиновая плотность более протяженна, чем орбитальная.

Широко обсуждается явление промежуточной валентности в актинидах^{10,41}. В рамках теории промежуточной валентности удается объяснить, например, отклонение от закона Вегарда для параметра кристаллической решетки и резкое возрастание коэффициента электронной теплоемкости в соединениях $\text{UNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ при $x > 4$ (рис. 9)^{42,43}, а также поведение магнитной восприимчивости этих соединений⁴⁴ тем, что при возрастании содержания меди происходит переход урана от состояния U^{4+} ($5f^2$) к состоянию U^{3+} ($5f^3$). Вывод о промежуточной валентности урана в смешанных соединениях $\text{UNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ подтверждается также данными⁴⁵ исследований рентгеновских фотоэмиссионных электронных спектров этих соединений. Однако в работе⁴⁶, выполненной тем же методом с анализом ориентации фотоэлектронов по спину, явлений, обусловленных смешанной валентностью, в соединении $\text{UNi}_{4,1}\text{Cu}_{0,9}$ не обнаружено. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

В модели смешанной валентности объясняется также переход от ферро-к антиферромагнитному упорядочению в NpC при повышении температуры, обнаруженный в работе⁴⁷. Этот переход обусловлен изменением степени коллективизации $5f$ -электронов при повышении температуры, что приводит к изменению электронной конфигурации нептуния от $5f^2$ при 0 K к $5f^3$ при температуре T_c магнитного фазового перехода^{48,49}. Изменение валентного со-

стояния влечет за собой изменение магнитного момента нептуния в NpC и изменение электрического сопротивления этого соединения при магнитном переходе.

Можно привести еще несколько примеров промежуточной валентности в актинидных соединениях. По результатам измерений восприимчивости сделано заключение о промежуточной валентности урана в соединении U_3S_5 ⁵⁰, а исследования кристаллической структуры соединения U_2Se ⁵¹ говорят о том, что в этом соединении уран находится в состоянии $U^{2,764}$. Изучение фоновых спектров привело авторов работ^{52,53} к выводу, что в монопниктидах и монохалькогенидах урана также возможно состояние промежуточной валентности (состояние урана $U^{(3-\delta)+}$, $\delta = 0,3$). Касуя в дискуссии по работе⁵⁴ объясняет промежуточную валентность урана в этих соединениях явлением ковалентного смешивания состояний р-электронов аниона и 5f-электронов урана (более подробно см. ниже, раздел 8).

Отметим отличия проявления смешанной валентности в соединениях актинидов от таких проявлений в соединениях редких земель. Во-первых, в соединениях актинидов при переходах с изменением валентного состояния возникают значительно меньшие, чем в редкоземельных соединениях, изменения параметров кристаллической структуры (объемные аномалии) и, во-вторых, актинидные соединения со смешанной валентностью во многих случаях являются ферро- и антиферромагнетиками (в редкоземельных соединениях со смешанной валентностью магнитное упорядочение является крайне редким явлением). Эти отличия находят объяснение в модели Робинсона и Эрдоша^{48,49}. В конечном счете они обусловлены различной локализацией 5f- и 4f-электронов.

5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ. ДИАГРАММА ХИЛЛА

Так же как для рассмотренных выше актинидных металлов, ключевым обстоятельством, определяющим магнитные свойства соединений актинидов, является степень локализации 5f-электронов. Она, в свою очередь, зависит главным образом от расстояния между ближайшими атомами актинида в кристалле d_{An} , точнее, от отношения среднего радиуса $\langle r_{5f} \rangle$ 5f-оболочки актинида к половине расстояния между ближайшими атомами актинида $R = d_{An}/2$. Впервые на зависимость магнитных свойств соединений актинидов от межатомного расстояния d_{An} обратил внимание в 1970 г. Хилл⁵⁵, который обобщил и систематизировал накопленные к тому времени экспериментальные данные по магнитным характеристикам соединений урана, нептуния и плутония. На рис. 10 показана так называемая диаграмма Хилла для соединений урана, на которой температуры магнитных переходов отложены в зависимости от соответствующих значений d_{An} . Видно, что, как правило, магнитным упорядочением обладают соединения, у которых d_{An} превышает некоторую критическую величину d_k (для соединений урана $d_k \approx 3,5 \text{ \AA}$). В соединениях с $d_{An} < d_k$ наблюдаются слабо зависящий от температуры парамагнетизм Паули и сверхпроводимость. Аналогичная корреляция магнитных свойств и расстояния между атомами актинида обнаружена также для соединений нептуния ($d_k \approx 3,2 \text{ \AA}$) и плутония ($d_k \approx 3,4 \text{ \AA}$). Она имеет место также и для соединений одного из редкоземельных металлов — церия.

Существование на диаграммах Хилла критического расстояния d_k , так же как наличие резкой границы между актинидными элементами с коллективизированными и локализованными 5f-электронами (см. выше), объясняется происходящим в подсистеме 5f-электронов фазовым переходом Мотта. С этим переходом связана и тенденция к возникновению магнитного порядка в области $d_{An} > d_k$, которая может быть объяснена, как показано выше, в терминах модели Хаббарда.

интерметаллических соединений типа AnM_2 (M — 3d-элемент) с кубической структурой типа фазы Лавеса $MgCu_2$ ($C15$)⁵⁶. В этих соединениях расстояние между ближайшими атомами актиноидов $d_{An} < d_k$, однако некоторые из них являются магнитоупорядоченными, причем нет простой закономерности изменения свойств с изменением d_{An} . Такая ситуация обусловлена тем, что в AnM_2 5f- и 6d-электроны актиноида гибридинизованы как между собой, так и с 3d-электронами переходного металла. В результате образуется гибридная зона со сложной зависимостью плотности состояний $N(E)$ от энергии (рис. 11)⁵⁶. При переходе от соединений с железом к соединениям с никелем (т. е. при увеличении концентрации 3d-электронов) уровень Ферми смещается в сторону больших энергий. При этом плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ немонотонно меняется при замене одного 3d-металла другим (см. рис. 11), что и объясняет немонотонную зависимость магнитных свойств соединений AnM_2 от d_{An} . В частности, отсутствие магнитного упорядочения в UCo_2 связывают с тем, что у этого соединения плотность состояний на уровне Ферми минимальна и критерий Стонера зонного ферромагнетизма не выполняется⁵⁶.

На диаграммах Хилла в области расстояний d_{An} , больших критического, существует ряд исключений, обратных рассмотренному выше, т. е. здесь имеются немагнитные соединения, хотя расстояние между атомами актиноида в них слишком велико, чтобы была возможна делокализация из-за прямого перекрытия 5f-орбиталей. Речь идет об интерметаллических соединениях $NpRh_3$, URh_3 , UIr_3 , UGe_3 , UPt_6 и т. д.⁵⁷⁻⁶⁰. Теоретические и экспериментальные

исследования зонной структуры некоторых из этих соединений⁶¹⁻⁶³ также свидетельствуют о том, что в них делокализация 5f-электронов, препятствующая возникновению магнитного упорядочения, обусловлена гибридизацией с другими группами электронов (с 2p-электронами германия в UGe_3 , с 5d-электронами иридия и платины в UIr_3 и UPt_6 или с 4d-электронами родия в URh_3 и т. п.).

Еще один характерный пример ситуации, когда гибридизация определяет электронные и магнитные свойства актинидных веществ, — интерметаллическое соединение $UCo_{5,3}$ ($d_{An} \approx 4,05 \text{ \AA}$), магнитный момент которого в ферромагнитном состоянии хорошо объясняется в предположении, что уран в нем является немагнитным и отдает свои 5f-электроны в 3d-зону кобальта.

К рассмотренной группе относятся также интенсивно исследуемые в последнее время актинидные соединения с «тяжелыми фермионами» (UBe_{13} , UPt_3 и т. д.)⁶⁵. В этих веществах из-за гибридизации 5f-электронов плотность состояний на уровне Ферми очень велика, что приводит к аномально большим значениям коэффициента электронной теплоемкости ($\gamma \sim 10^2 - 10^3 \text{ мДж/моль} \cdot \text{K}^2$) и, следовательно, к огромным величинам эффективной массы $m^*/m_e \sim 10^2 - 10^3$ (m_e — масса электрона).

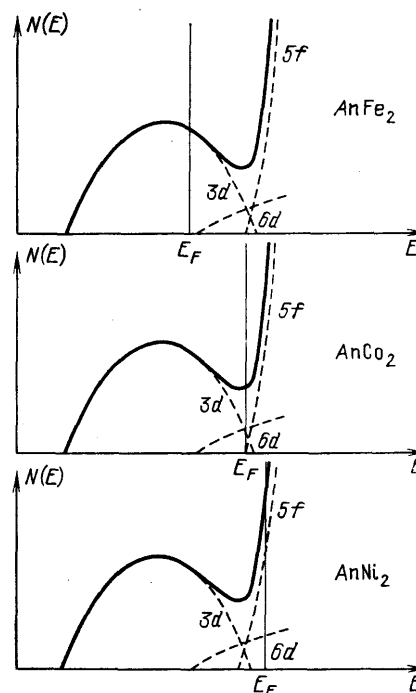


Рис. 11. Схемы зависимости плотности состояний от энергии для соединений AnM_2 ($M = Fe, Co, Ni$)⁵⁶.

E_F — уровень Ферми, штриховыми линиями показаны плотности состояний различных групп электронов

Итак, величина d_k разграничивает парамагнитные и магнитоупорядоченные вещества только в случае отсутствия эффектов гибридизации 5f-электронов с другими группами электронов. Для того чтобы упорядочить на одной диаграмме Хилла все актинидные соединения, нужно использовать параметр, характеризующий состояние системы 5f-электронов более адекватно, чем межатомное расстояние d_{An} . Такими параметрами для актинидных соединений, так же как для актинидных элементов, могут быть параметры Q/W и b , которые обсуждались выше (см. табл. II). Однако для большинства соединений актинидов эти параметры в настоящее время неизвестны.

6. СОЕДИНЕНИЯ С ЗОННЫМ МАГНЕТИЗМОМ

По мере уменьшения перекрытия волновых функций 5f-электронов в металлических соединениях актинидов наблюдается переход от парамагнетизма Паули и сверхпроводимости к магнетизму локализованных электронов. В области перехода (на диаграмме Хилла при $d_{An} \approx d_k$) возникают спин-флуктуационные состояния и слабый зонный ферромагнетизм (или антиферромагнетизм), заслуживающие особого рассмотрения, так как эти явления представляют собой частный случай далеко еще не окончательно понятого зонного магнетизма вообще.

Несмотря на то, что, как мы упоминали выше в разделе 3, делокализация неспаренных электронов (в случае актинидов — 5f-электронов) в целом препятствует образованию магнитоупорядоченного состояния, при определенных параметрах системы оно все же возможно. Однако, в отличие от веществ с локализованными магнитными моментами, магнитное упорядочение в системе коллективизированных электронов имеет явно выраженный «пороговый» характер: при уменьшении обменного взаимодействия между локализованными электронами магнитное упорядочение все равно возникает при достаточно низких температурах, тогда как в системе коллективизированных электронов магнитное упорядочение будет осуществляться только при достаточно большом обменном взаимодействии, удовлетворяющем критерию Стокера (формула (1)).

Можно сформулировать несколько признаков, которые позволяют отнести то или иное магнитоупорядоченное вещество к зонным магнетикам¹²:

- малая (по сравнению с рассчитанной в приближении локализованных моментов, а также по сравнению с величиной эффективного момента в парамагнитном состоянии) величина магнитного момента в магнитоупорядоченном состоянии;
- подавление ферромагнетизма при наложении умеренного гидростатического давления p , т. е. уменьшение момента насыщения μ_s и температуры T_c магнитного упорядочения при увеличении давления:

$$\frac{d \ln \mu_s}{dp} < 0, \quad \frac{d \ln T_c}{dp} < 0, \quad (5)$$

и, кроме того, согласно работе⁶⁶

$$\frac{d \ln \mu_s}{d \ln T_c} \approx 1; \quad (6)$$

- большая величина коэффициента электронной теплоемкости γ ;
- меньшая, чем теоретически рассчитанная для модели локализованных моментов (равная для них $R \ln (2S + 1)$), величина магнитной энтропии;
- отклонения от закона Кюри — Вейсса для восприимчивости в парамагнитном состоянии;
- сильное влияние замещения на магнитные характеристики.

Отметим, что все эти признаки по отдельности не могут служить доказательством зонной природы магнитного упорядочения. Только сочетание большинства из них, совместно с дополнительной информацией, полученной

из исследований кинетических свойств, нейтронографических измерений, спектроскопии и т. д., позволяет провести классификацию природы магнитного упорядочения.

В качестве примера зонного актинидного ферромагнетика рассмотрим уже упоминавшееся выше интерметаллическое соединение UFe_2 . Из табл. VI,

Таблица VI

Магнитные свойства интерметаллического соединения UFe_2

Температура Кюри T_C , К	Атомный магнитный момент насыщения μ_s , ед. μ_B	Парамагнитная температура θ_p , К	Эффективный магнитный момент $\mu_{эф}$, ед. μ_B	Температурно-независимая парамагнитная восприимчивость χ , 10^{-6} см ³ /моль	Коэффициент электронной теплоемкости γ , мДж/моль · К ²	$\frac{d \ln T_C}{dp}$, Мбар ⁻¹	$\frac{d \ln \mu_s}{dp}$, Мбар ⁻¹
162	1,09	169	3,03	988—1200	55	—3	—5

в которой приведены основные магнитные характеристики этого соединения по данным^{56,67-69}, видно, что имеются многие характерные признаки зонного магнетизма (малая величина момента насыщения, большое значение отношения эффективного момента к моменту насыщения, значительный температурно-независимый вклад в парамагнитную восприимчивость, большое значение коэффициента электронной теплоемкости, сильное уменьшение намагниченности насыщения и температуры Кюри при всестороннем сжатии и т. д.). В смешанных соединениях $U(Fe_{1-x}Co_x)_2$ (UCo_2 — обменно-усиленный зонный парамагнетик; см. выше) температура Кюри резко уменьшается при возрастании x и ферромагнетизм исчезает при $x > 0,38$ ⁷⁰. В этой системе выполняются^{67,71} так называемые соотношения Стонера — Вольфарта, связывающие магнитный момент насыщения и температуру Кюри для различных составов:

$$\mu_s(x) = AT_C(x), \quad (7)$$

а также зависимость момента насыщения от давления с самим моментом насыщения:

$$\frac{d \ln \mu_s(x)}{dp} = B\mu_s^{-2}(x). \quad (8)$$

Эти соотношения следуют из феноменологической теории слабого зонного ферромагнетизма⁷².

Наиболее подробно исследован зонный ферромагнетизм интерметаллического соединения UPt (ромбическая кристаллическая структура типа CrB)^{67,73-75}. Вблизи эквиатомного состава здесь имеется узкая область гомогенности, в которой в зависимости от стехиометрии момент насыщения изменяется от 0,05 до 0,5 μ_B , т. е. в десять раз, в то время как эффективный момент для всех соединений равен примерно 3,5 μ_B . UPt имеет большой коэффициент электронной теплоемкости, равный 110 мДж/моль · К². Важные сведения получены из измерений спектров фотоэлектронов различных интерметаллических соединений системы уран — платина⁷⁶. Эти спектры являются типичными для интерметаллических соединений актинидов с переходными металлами. В рассматриваемых соединениях значительно (по сравнению с металлической платиной) сужается 5d-зона и несколько уменьшается интенсивность соответствующих линий в спектре фотоэлектронов. Эти эффекты связаны, видимо, с уменьшением перекрытия внешних орбиталей и 5f- и 6d-гибридизацией при образовании соединений, хотя непосредственного вклада в фотоэмиссию от 6d-электронов в данном эксперименте» выполненном только на одной рентгеновской линии $K_{\alpha}Al$, не наблюдается. Линия, соответствующая 5f-электронам, в UPt почти не изменяет своего положения и интенсивности

по сравнению с металлическим ураном. Так как в металлическом уране 5f-электроны коллективизированы, это подтверждает зонный характер 5f-электронов в соединении UPt.

Однако имеются экспериментальные данные, указывающие на то, что свойства UPt нельзя полностью описать в простой модели слабого зонного ферромагнетика. Это соединение, по-видимому, имеет сложную магнитную структуру¹³; магнитный вклад в энтропию, хотя и в пять раз меньше, чем рассчитанный в модели локализованных моментов, все же значительно больше, чем у других зонных слабых ферромагнетиков⁷⁴. В UPt не выполняется соотношение (6) для ферромагнетиков с коллективизированными носителями⁶⁶ и т. д.

Имеются и другие примеры применения модели зонного ферромагнетизма для описания свойств соединений актинидов. Так, регулярное изменение

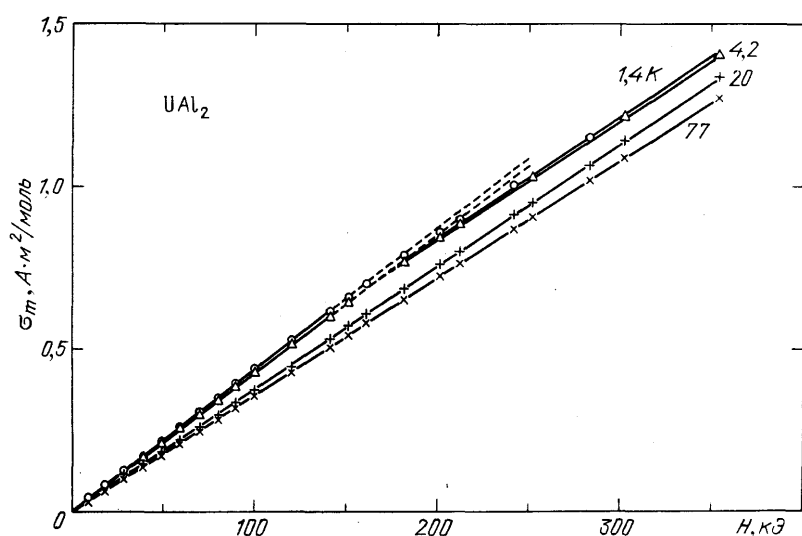


Рис. 12. Намагниченность UAl_2 при различных температурах⁷⁹

магнитных свойств в квазибинарной системе $NpRu_2 - NpOs_2$ от парамагнетизма в $NpRu_2$ до ферромагнетизма в $NpOs_2$ успешно описывается этой моделью⁷⁷.

Мы уже упоминали, что в металлических нептунии и плутонии, которые магнитно неупорядочены, но у которых плотность состояний на уровне Ферми достаточно высока, существенны эффекты, обусловленные спиновыми флуктуациями. Такого же типа спин-флуктуационные явления наблюдаются и в ряде почти магнитно упорядоченных соединений актинидов (UAl_2 , UAl_3 , UCo_2 , UPt_3)⁷⁸. В этих соединениях, так же как в нептунии и плутонии, электрическое сопротивление при низких температурах пропорционально T^2 , имеется логарифмический вклад в теплоемкость и т. д. Весьма характерным для зонных магнетиков со спиновыми флуктуациями является уменьшение наклона кривых намагниченности в сильных полях, обусловленное подавлением в поле спиновых флуктуации. В UAl_2 такой эффект, как видно из рис. 12, наблюдается при низких температурах в полях 100—150 кЭ⁷⁹. При этом дифференциальная восприимчивость в сильных полях становится равной начальной восприимчивости UAl_2 при температурах выше характерной температуры возникновения спиновых флуктуации $T_{с.ф} \approx 20$ К, при которой эти флуктуации термически подавляются.

В заключение раздела отметим, что зонный магнетизм актинидных соединений изучен еще недостаточно. В большинстве случаев обсуждение имеющихся экспериментальных данных проводится на качественном уровне и

почти отсутствуют количественные модели, описывающие актинидные зонные магнетики.

Подобная ситуация, обусловленная главным образом сложностью электронной структуры, сложилась и при исследовании актинидных магнетиков с почти локализованными 5f-электронами.

7. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С ПОЧТИ ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ 5f-ЭЛЕКТРОНАМИ

На начальной стадии изучения актинидных соединений, когда исследовались в основном магнитные свойства, о локализации 5f-электронов судили, во-первых, исходя из диаграммы Хилла (т. е. по расстоянию актинид — актинид в кристаллической решетке) и, во-вторых, сопоставляя свойства соединений актинидов со свойствами редкоземельных магнетиков, в которых, как хорошо установлено, 4f-электроны почти всегда локализованы. Таким образом, близкие к теоретически рассчитанным для свободного иона величины магнитного момента в магнитоупорядоченном состоянии, выполнение закона Кюри — Вейсса в парамагнитной фазе, примерное равенство эффективного магнитного момента в парамагнитной фазе и магнитного момента в магнитоупорядоченном состоянии, гигантские величины магнитной анизотропии и магнитострикции и т. д. — все эти «внешние» признаки считались доказательством локализации 5f-электронов в соединениях актинидов. При этом рассматривались только две альтернативные модели — полная локализация или же полная делокализация 5f-электронов.

В дальнейшем, когда для изучения электронной структуры актинидных соединений стали привлекаться наряду с магнитными измерениями такие тонкие методы исследования, как оптическая спектроскопия в широком интервале длин волн, фотоэмиссионные и рентгеноспектральные измерения с использованием синхротронного излучения, упругое и неупругое рассеяние нейтронов и т. д., выяснилось, что ситуация является более сложной. Оказалось, что представление о полной локализации 5f-электронов почти никогда (во всяком случае для соединений легких актинидов) не соответствует действительности — даже в тех соединениях, в которых, исходя из данных магнитных измерений, 5f-электроны считались полностью локализованными, имеется перекрытие волновых функций 5f-электронов с волновыми функциями других групп электронов.

В настоящее время наиболее подробно (хотя и недостаточно) изучены магнитные свойства и электронная структура двух групп моносоединений легких актинидов — монопниктидов AnX ($X = N, P, As, Sb$) и монохалькогенидов AnY ($Y = S, Se, Te$). Этому способствовало то, что монопниктиды и монохалькогениды актинидов имеют простую кристаллическую структуру (объемноцентрированная кубическая решетка типа каменной соли), многие получены в виде больших и достаточно совершенных монокристаллов и т. д. Поэтому мы при рассмотрении свойств актинидных магнетиков с почти локализованными 5f-электронами остановимся в основном на этих группах соединений.

В табл. VII дана сводка основных магнитных характеристик (температуры магнитного упорядочения, типы магнитных структур, величины магнитных моментов) монопниктидов и монохалькогенидов актинидов по данным обзорных работ^{4,19,80}. Видно, что свойства этих моносоединений весьма разнообразны, они сильно зависят как от актинида, так и от аниона. Все пниктиды урана антиферромагнитны, а пниктиды кюрия, так же как халькогениды урана, являются ферромагнетиками. Для других моносоединений такого четкого разделения провести нельзя. Так, все исследованные моносоединения нептуния, как пниктиды, так и халькогениды (кроме ферромагнитного нитрида NpN), являются антиферромагнетиками. Среди моносоединений плутония и америция наряду с ферро- и антиферромагнетиками имеются

Таблица VII

Магнитные свойства Монопиктидов и Монохалькогенидов Актинидов *)

Актинид	Актиниды												
	U	№р	Р _и	А _т	С _т	В _к	U	№р	Р _и	В _к			
N	АФ I	53	0,75	а) Пиктиды АФ 13	1,4	<0,3	П	Ф	109	—	Ф	88	
	—	—	2,66	—	2,13	1,5	—	—	—	—	—	7,85	
P	а) АФ I	6) 122	1,9	Ф	130	0,77	?	Ф	73	—	—	?	
	а) АФ I	б) 23	—	СВ1 СВ2	74	0,49 1,06	—	—	—	—	—	—	
As	АФ I	124	2,2	Ф	123	0,75	АФ 13	Ф	88	—	—	?	
	АФ IА	62	—	АФ? СВ	155 142	0,67 0,98	—	—	—	—	6,58	?	
Sb	АФ I	213	2,85	АФ	207	0,74	П	Ф	162	—	—	?	
	—	—	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—	
Bi	АФ?	285	3,0	АФ?	?	—	?	АФ?	65	—	?	?	
	—	—	4,4	—	—	0,61 0,8	—	—	—	—	—	—	
S	Ф	178	1,7	б) Халькогениды									
	—	—	1,55 2,3	АФ	23	0,9	?	—	?	?	?	?	
Se	Ф	160	2,0	—	—	1,49	—	—	—	—	—	—	
	—	—	1,81 2,4	—	?	?	?	П	?	?	?	?	
Te	Ф	104	2,2	—	?	?	?	—	—	—	—	?	
	—	—	1,91 2,7	—	?	?	?	П	?	?	?	?	

*) Расположение магнитных характеристик в столбцах и строках таблицы объясняется на примере актинида У/аннона Р: а) типы магнитного упорядочения; б) температуры магнитного упорядочения, К; в) магнитный момент по данным нейтрографии, ед. РВ; г) магнитный момент из магнитных данных, ед. РВ; д) эффективный магнитный момент, ед. РВ. Обозначения: Ф - ферромагнитное упорядочение, АФ - антиферромагнитное упорядочение, СВ - антиферромагнитное упорядочение типа спиновой волны, П - температурно-независимый парамагнетизм, ? - не изучено, «-» - не существует или не изучено.

соединения, которые остаются температурно-независимыми парамагнетиками до низких температур. Отсутствие магнитного упорядочения в монохалькогенидах плутония можно, по-видимому, объяснить тем, что плутоний в них либо находится в двухвалентном состоянии с $J = 0$, либо является четырехвалентным и в кристаллическом поле имеет синглетное основное состояние. Парамагнетизм соединений AmN и AmSb можно описать, считая, что в них америций трехвалентен ($J = 0$). При таком объяснении остается, однако, неясной природа антиферромагнитного упорядочения в AmAs. Возможно, магнитный момент этого соединения обусловлен примешиванием в обменном поле к основному немагнитному состоянию возбужденных состояний, как это имеет место, например, в соединениях трехвалентного европия.

Разнообразны антиферромагнитные структуры, возникающие в моносоединениях легких актинидов. В большинстве из них осуществляется соизмеримое магнитное упорядочение типа I или IA, а в некоторых соединениях — несоизмеримые антиферромагнитные структуры типа спиновой волны. Во многих случаях происходит смена вида магнитного упорядочения при изменении температуры. Более подробно магнитные структуры моносоединений актинидов будут обсуждены ниже.

Большие расстояния между атомами актинида в моносоединениях (3,5 — 4,4 Å) дают основание пренебречь при объяснении природы магнитного упорядочения в этих соединениях механизмом прямого обмена. Значительная электрическая проводимость рассматриваемых веществ, являющихся полуметаллами, позволяет считать, что существенную роль здесь играет косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости — механизм Рудермана — Киттеля — Касуи — Иосиды (РККИ). И действительно, используя этот механизм в простой модели сферической поверхности Ферми для электронов проводимости, можно объяснить тот факт, что все монопниктиды урана — антиферромагнетики, а монохалькогениды — ферромагнетики. При этом предполагается, что уран в этих соединениях является четырехвалентным, т. е. находится в состоянии $5f^2$, и следовательно, в пниктидах на ион урана приходится один, а в халькогенидах — два электрона проводимости³⁵.

В ферромагнитных монохалькогенидах урана магнитный момент атома μ_m , определенный из магнитных данных, отличается от момента μ_n , найденного из нейтронографических измерений (см. табл. VII). Этот интересный эффект объясняется в модели РККИ поляризацией электронов проводимости, дающей вклад $\Delta\mu$ в момент. Из-за делокализации электронов проводимости этот вклад не приводит к дополнительному магнитному когерентному рассеянию нейтронов, т. е. при нейтронографических измерениях определяется только локализованная часть магнитного момента. В монохалькогенидах урана поляризация делокализованных электронов проводимости антипараллельна локализованному моменту, так как в них $\mu_n > \mu_m$ ($\Delta\mu < 0$).

Поляризационная часть магнитного момента в моносоединениях урана очень велика (значительно больше, чем в редкоземельных магнетиках), и ее нельзя объяснить, если считать, что $5f$ -электроны актинида полностью локализованы. Имеются и другие особенности магнитного поведения пниктидов и халькогенидов актинидов, которые не описываются простой моделью РККИ-взаимодействия локализованных $5f$ -электронов через электроны проводимости. Рассмотрим эти особенности подробнее на примере наиболее хорошо изученных моносоединений урана.

Нейтронографические исследования показали, что в монопниктидах урана в магнитоупорядоченном состоянии возникают сложные неколлинеарные магнитные структуры^{80,81} — так называемые мульти- k -структуры (рис. 13), для описания которых необходимо в формуле для фурье-представления магнитной структуры

$$\mathbf{m}_n = \sum_L \exp(2\pi i \mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r}_n a^{-1}) \mathbf{m}_0, \quad (9)$$

связывающей момент \mathbf{m}_n в n -й примитивной ячейке с моментом m_0 ячейки, выбранной за нулевую (t_n — вектор трансляции между этими ячейками, a — параметр кристаллической структуры), ввести два или три волновых вектора \mathbf{k} (2 \mathbf{k} - и 3 \mathbf{k} -структуры). В нулевом поле в монопниктидах урана осуществляются структуры либо с волновым вектором $|\mathbf{k}| = 1$ (антиферромагнитная структура типа I), либо с волновым вектором $|\mathbf{k}| = 1/2$ (структура типа IA). При этом возможны как коллинеарная 1 \mathbf{k} -структура (рис. 13, слева), так и неколлинеарные 2 \mathbf{k} - (рис. 13, в центре) и 3 \mathbf{k} - (рис. 13, справа) антиферромагнитные структуры.

1 \mathbf{k} -структура состоит из ферромагнитно упорядоченных плоскостей (001), чередующихся в определенном порядке (+ — + — для антиферромагнитного упорядочения типа I и + + — — для антиферромагнитного упорядо-

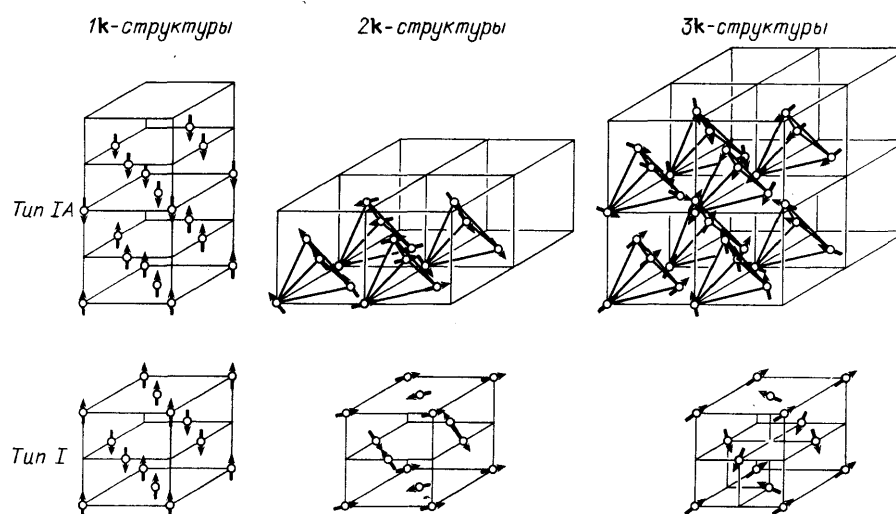


Рис. 13. Мульти- \mathbf{k} -структуры^{80,81}

чения типа IA), причем моменты ориентированы перпендикулярно указанным плоскостям. Симметрия 1 \mathbf{k} -структуры является тетрагональной.

В 2 \mathbf{k} -структуре магнитные моменты направлены вдоль различных осей типа [110], лежащих в плоскостях (001). Эта структура также имеет тетрагональную симметрию.

Магнитные моменты в 3 \mathbf{k} -структуре ориентированы вдоль различных направлений типа [111], а ее симметрия является кубической.

Сложность выявления мульти- \mathbf{k} -структур состоит в том, что рассеяние нейтронов на таких структурах одинаково с рассеянием нейтронов на многодоменных образцах с 1 \mathbf{k} -структурой. Однако приложении одноосных механических деформаций или магнитного поля, делая неэквивалентными разные домены, приводит к различным картинам рассеяния нейтронов для разных мульти- \mathbf{k} -структур, что позволяет однозначно установить тип структуры монопниктидов урана уже при одноосных давлениях порядка 1 кбар или в полях примерно 50 кЭ.

Таким образом, в настоящее время установлено^{80,81}, что все монопниктиды урана ниже температуры Нееля упорядочиваются по типу I, но в USb имеет место неколлинеарная 3 \mathbf{k} -структура, тогда как в остальных пниктидах — коллинеарная 1 \mathbf{k} -структура. При понижении температуры в UP происходит переход первого рода в фазу с неколлинеарной 2 \mathbf{k} -структурой. Аналогичный переход наблюдается и в UAs. Однако в этом соединении он сопровождается изменением типа антиферромагнитной структуры с I на IA.

Антиферромагнитные структуры, обнаруженные в монопниктидах урана, являются слоистыми, и можно было ожидать, что эти соединения, как многие

другие слоистые антиферромагнетики, будут метамагнитными. Действительно, магнитные и нейтронографические исследования подтвердили это предположение. На рис. 14 показаны в качестве примера кривые намагничивания монокристалла UAs вдоль различных кристаллографических направлений⁸². Видно, что в поле наблюдаются метамагнитные скачки намагнитченности. Интересно отметить, что в полях, превышающих поля метамагнитных переходов, величина магнитного момента меньше, чем рассчитанная в модели ферромагнитного упорядочения. Поэтому в работе⁸² было высказано предположение, что в этом интервале полей в UAs возникает ферримагнитная структура. Такое предположение подтверждается данными нейтронографических исследований магнитной структуры UAs в сильных магнитных полях

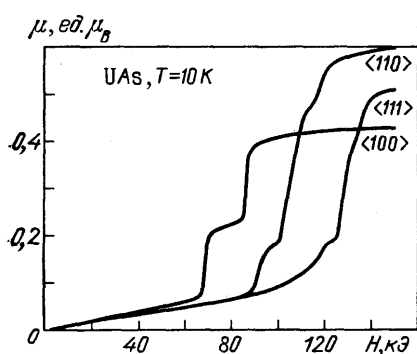


Рис. 14. Зависимость магнитного момента UAs от поля вдоль различных направлений при температуре 10 К⁸²

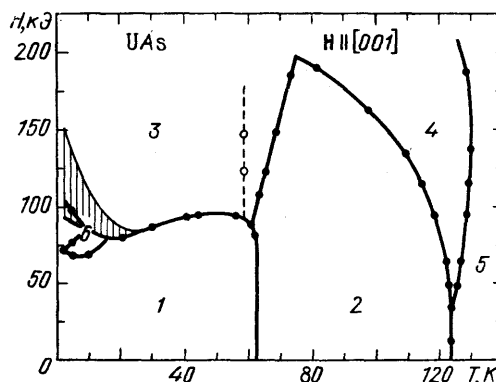


Рис. 15. Фазовая $H - T$ -диаграмма UAs в поле, параллельном оси $[001]$ ^{54,80}
 Фазы: 1-антиферромагнитная, 2к-структура типа IA; 2-антиферромагнитная, 1к-структура типа I; 3-ферримагнитная, 2к-структура; 4-ферримагнитная, 1к-структура; 5-парамагнитная; 6-несоизмеримые фазы

^{54,80}, по результатам которых построена магнитная фазовая $H - T$ -диаграмма монокристалла UAs в поле, параллельном оси $[001]$, показанная на рис. 15. При высоких температурах высокополевая ферримагнитная фаза 4 имеет коллинеарную 1к-структуру, а при низких в поле происходит переход в неколлинеарную 2к-ферримагнитную фазу 3.

Подробное рассмотрение процессов намагничивания вдоль различных кристаллографических направлений монокристалла UAs, проведенное в работах^{54,80}, показывает, что этот и другие монониктиды урана являются сильно анизотропными антиферромагнетиками. В них обмен между магнитными моментами, расположенными в плоскостях типа (001) , является ферромагнитным, а значительно более слабые межплоскостные обменные взаимодействия могут быть как ферро-, так и антиферромагнитными. Такая плоскостная квазидвумерная магнитная структура может быть описана в рамках так называемой анизотропной изинговской модели при учете взаимодействий в нескольких координационных сферах, предложенной ранее для объяснения магнитных свойств монониктидов церия^{80,81}. В этой модели используется одномерный изинговский гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \sum_{j=1}^N \sum_{r=-\infty}^{+\infty} I(r) m_j m_{j+r} - H \sum_{j=1}^N m_j. \quad (10)$$

Здесь \mathcal{H}_0 — гамильтониан изолированной плоскости (001) , $I(r)$ — эффективный межплоскостной обменный интеграл, N — число слоев, $|m_j| = 1$, H — поле, направленное вдоль оси $[001]$. При учете только взаимодействий между соседними плоскостями (I_1) и плоскостями, следующими за соседними

(I_2), для температуры 0 К теория дает ферромагнитную структуру при $I_1 > 0$ и антиферромагнитную структуру при $I_1 < 0$, причем, если $|I_2/I_1| < 1/2$, это структура типа I, а если $|I_2/I_1| > 1/2$ — структура типа IA. Расчеты в приближении молекулярного поля показывают, что при повышении температуры структура типа IA переходит в структуру типа I; этот переход является фазовым переходом первого рода. Вблизи температуры Нееля при определенных условиях ($|I_2/I_1| > 1/4$) могут возникнуть модулированные длиннопериодные антиферромагнитные структуры типа продольной спиновой волны (такие структуры наблюдаются в соединениях PrAs и PuP). Теория описывает также ферромагнитные $1\mathbf{k}$ -структуры, возникающие в пниктидах актинидов в магнитном поле. Однако рассмотренная выше анизотропная изинговская модель не способна объяснить мульти- \mathbf{k} -структуры, обнаруженные в пниктидах урана.

Остановимся коротко на магнитных свойствах монохалькогенидов урана. Эти соединения являются ферромагнетиками с осями легкого намагничивания типа $[111]$ ⁸³. Их анизотропия очень велика. Измерения намагниченности монокристаллов монохалькогенидов урана в полях до 200 кЭ⁸⁴ показали, что даже в столь сильных полях намагниченность не отклоняется от оси легкого намагничивания $[111]$ и эти соединения являются изинговскими ферромагнетиками.

Остается открытым важный вопрос о природе взаимодействий, приводящих к огромной магнитной анизотропии монопниктидов и монохалькогенидов актинидов. Не привели к успеху попытки объяснить магнитное поведение этих соединений, учитывая наряду с изотропным обменом типа РККИ одноионную анизотропию, обусловленную взаимодействием анизотропного облака локализованных 5f-электронов с кристаллическим полем решетки. Во-первых, в модели РККИ невозможно описать столь сильное различие величин внутривоскостного и межвоскостных взаимодействий, которое имеет место в монопниктидах урана и других актинидов. Во-вторых, магнитная анизотропия моносоединений урана примерно на порядок выше, чем в моносоединениях с легкими редкими землями — неодимом и празеодимом, в которых она хорошо описывается одноионной моделью, и, следовательно, одноионный механизм не может объяснить величину анизотропии урановых моносоединений⁸⁵. В-третьих, как показывают простые соображения⁸⁶, в моносоединениях урана взаимодействие с кристаллическим полем должно ориентировать магнитные моменты вдоль осей типа $[111]$, и, таким образом, учет только этого анизотропного механизма не позволяет описать $1\mathbf{k}$ -структуры с ориентацией моментов вдоль оси $[001]$, наблюдаемые в монопниктидах урана.

Все это, а также многоосные $2\mathbf{k}$ - и $3\mathbf{k}$ -антиферромагнитные структуры монопниктидов можно качественно объяснить, считая, что наряду с одноионным механизмом в моносоединениях урана существенную роль играет другой механизм анизотропии — анизотропное обменное взаимодействие. Конкуренция этих механизмов приводит как к образованию сложных магнитных структур, так и к переходам между ними.

В настоящее время природу анизотропного обменного взаимодействия связывают с особенностями электронной структуры моносоединений актинидов. К ее описанию мы сейчас и перейдем.

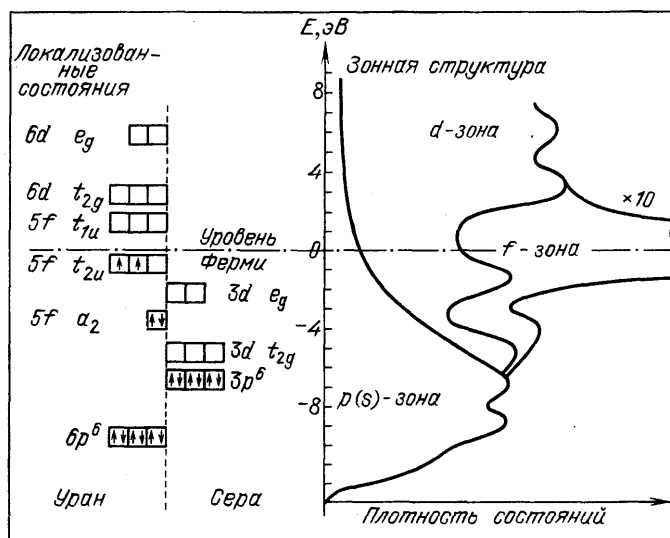
Проведенные в последние годы оптические, магнитооптические и фотоэмиссионные исследования^{87–89} позволили схематически представить электронную структуру монопниктидов и монохалькогенидов урана так, как показано на рис. 16⁸⁵. Характерным для электронной структуры этих соединений является высокая плотность 5f-состояний на уровне Ферми (5–6 сост. $\times \chi$ (эВ \cdot спин)⁻¹). Эти состояния образуют узкую (шириной порядка 1 эВ), примерно наполовину заполненную зону, которая гибридна с более широкой 6d-зоной с меньшей плотностью состояний. Эта гибридная зона проводимости содержит два — три 5f-электрона и около одного 6d-электрона.

Такая электронная структура моносоединений актинидов с частично делокализованными 5f-состояниями возникает из-за того, что энергия кулоновского отталкивания Q двух электронов в 5f-оболочке сравнима с величиной одноэлектронного взаимодействия, обусловленного кристаллическим полем (соответствующие локализованные состояния электронов урана и пниктогена/халькогена показаны на рис. 16 слева). На языке модели Хаббарда такая ситуация эквивалентна случаю, когда $Q/W \approx 1$ (см. выше, рис. 6)^{85,90}.

Приведенная на рис. 16 электронная структура, в принципе, одинакова для всех монопниктидов и монохалькогенидов урана, однако степень гибридизации и ширина 5f-зоны зависят от расстояния между атомами урана d_U .

Рис. 16. Зонная структура монопниктидов и монохалькогенидов урана на примере US (схема)⁸⁵.

Слева показаны соответствующие локализованные состояния



в кристаллической решетке. При малых d_U эффекты f — d-гибридизации велики, и можно рассматривать 5f-электроны как почти коллективизированные, что недавно подтвердили исследования фотоэмиссии электронов в UN⁹¹. Увеличение d_U приводит к уменьшению степени перекрытия 5f- и 6d-орбиталей, эффекты гибридизации становятся меньше, и согласно работе⁹² в UTe, где расстояние d_U велико, 5f-электроны можно рассматривать как квазилокализованные.

Рассмотренная выше схема электронной структуры моносоединений урана позволяет объяснить наблюдаемую экспериментально разницу магнитных моментов, определенных из данных нейтронографии и из магнитных измерений (см. выше, с. 213), если считать, что в этих соединениях обменное взаимодействие между квазилокализованными 5f-состояниями осуществляется через делокализованные состояния 6d-типа. Поляризация этих делокализованных состояний дает отрицательный вклад в магнитный момент, который обнаруживается при сравнении данных нейтронографических и магнитных исследований. Увеличение степени локализации 5f-состояний при возрастании d_U в моносоединениях урана приводит к увеличению магнитного момента в магнитоупорядоченном состоянии и к возрастанию отношения этого момента к эффективному моменту в парамагнитном состоянии (рис. 17).

Изложенные представления об f — d-гибридизации легли в основу предложенной Купером с сотрудниками модели⁹³⁻⁹⁶, объясняющей природу анизотропного обмена в моносоединениях легких актинидов. Эта модель была первоначально разработана Кокбленом и Шриффером⁹⁷ для описания магнитных свойств монопниктидов церия и носит их имя. В ней учитывается, что 6d-электроны проводимости обладают орбитальным моментом, и рассматривается комбинированное спиновое и орбитальное рассеяние этих электронов на локализованных 5f-состояниях. Было показано, что парное

взаимодействие, возникающее между двумя 5f-ионами в результате такого рассеяния, резко анизотропно: оно ориентирует магнитные моменты перпендикулярно оси, связывающей эти ионы. Полученные результаты были обобщены на кристаллическую структуру типа каменной соли, и оказалось, что взаимодействие типа Кокблена — Шриффера приводит к значительно большей обменной связи между моментами атомов, расположенных в одной плоскости типа (001), чем между моментами атомов, лежащих в различных плоскостях такого типа. Кроме того, в этой модели показано, что при ферромагнитном упорядочении осей легкого намагничивания должны быть оси [111], как в монахалькогенидах урана, а при антиферромагнитном упорядочении взаимодействие Кокблена — Шриффера ориентирует магнитные моменты перпендикулярно плоскостям (001), как это наблюдается в монопниктидах.

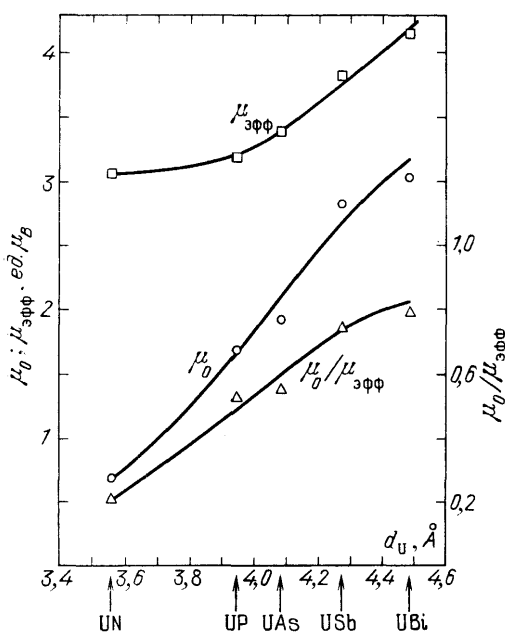


Рис. 17. Зависимость атомного магнитного момента в магнитоупорядоченном состоянии μ_0 , эффективного момента $\mu_{\text{эфф}}$ и отношения $\mu_0/\mu_{\text{эфф}}$ от расстояния уран — уран d_U для монопниктидов урана

температуры. В частности, описаны переходы между различными мульти- k -структурами в пниктидах урана UP и UAs и переход из ферромагнитной фазы в несоизмеримую антиферромагнитную в PuSb.

Другой подход к описанию анизотропии монопниктидов актинидов и церия развивает Касуя с сотрудниками^{99,100}. В их модели учитывается взаимодействие между p -орбиталями аниона и локализованными 5f-электронами. Показано, что взаимодействие 5f-состояний с дырками в валентной зоне, образованными p -орбиталями пниктогена, имеет кулоновскую природу и во втором порядке теории возмущений дает поправку к энергии кристаллического поля. Этот механизм, получивший название эффекта « $p-f$ смешивания», является сильноанизотропным даже для f -ионов в кубическом окружении и позволяет качественно объяснить многие особенности магнитного поведения монопниктидов церия и легких актинидов.

Недостатком обоих описанных выше подходов к объяснению магнетизма моносоединений актинидов является то, что как модель Купера, так и модель Касуи рассматривают в качестве основного состояния ионное состояние, что в свете имеющихся данных об электронной структуре моносоединений легких актинидов вряд ли точно соответствует действительности. Да и сам факт, что для описания магнитных свойств этих соединений с одинаковым успехом используются две теории, исходящие из совершенно различных физических предпосылок, показывает, что природа магнитного упорядочения в моносоединениях актинидов требует дальнейшего уточнения.

Развитая сначала в одноэлектронном приближении модель Купера в дальнейшем была распространена на многоэлектронные 5f-атомы⁹⁵. Несомненным успехом этой теории является то, что она (при учете изотропного РККИ-взаимодействия и одноионной анизотропии) описала некоторые мульти- k -структуры, наблюдаемые в монахалькогенидах. Купер с сотрудниками в рамках рассмотренной выше модели полуколичественно объяснили также эволюцию магнитных свойств пниктидов урана⁹⁸ и PuSb⁹⁶ при изменении

Для более полного понимания современной ситуации в исследовании магнетизма соединений актинидов поучительно в качестве примера проанализировать состояние изучения псевдобинарной системы $U_{1-x}Th_xSb$. В этой системе при $x < 0,07$ при низких температурах возникает антиферромагнитное упорядочение типа I⁵⁴. В составах с $x > 0,25$ магнитное упорядочение является ферромагнитным. В промежуточных составах при $0,07 < x < 0,25$ в области температуры Нееля образуется несоизмеримая магнитная структура, переходящая в 3k-структуру типа IA при низких температурах. При

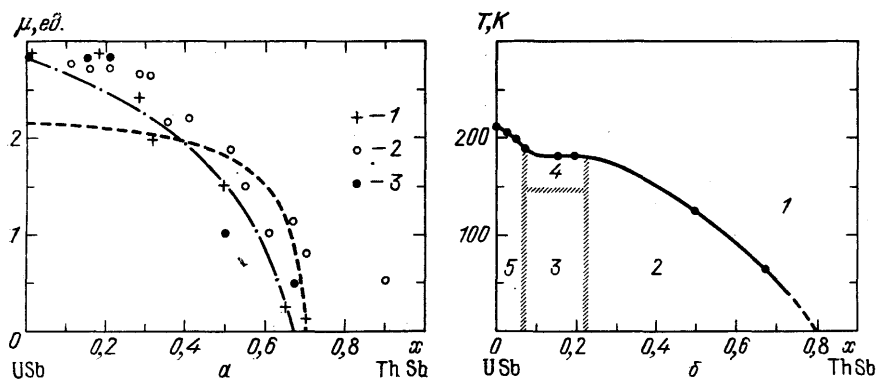


Рис. 18. Магнитные свойства системы $U_{1-x}Th_xSb$.
 а—Зависимость атомного магнитного момента (в расчете на атом урана) от состава по данным: измерений намагниченности в малых полях ¹⁰¹ (1), измерений намагниченности ⁵⁴ при температуре $T=4,2$ К и в магнитном поле $H=100$ кЭ (2), нейтронографических измерений ⁵⁴ (3); штриховая и штрихпунктирная кривые—теоретические зависимости ^{80,101,102}. б—Магнитная $x-T$ -фазовая диаграмма; фазы: 1—парамагнитная; 2—ферромагнитная; 3—антиферромагнитная; 3k—структура типа IA; 4—антиферромагнитная, несоизмеримая; 5—антиферромагнитная, 3k-структура типа I

увеличении содержания тория температура магнитного упорядочения падает, стремясь к нулю при $x \approx 0,8$. Интересно, что в рассматриваемой системе магнитный момент, приходящийся на атом урана, не остается постоянным, а уменьшается при возрастании концентрации тория (рис. 18). В настоящее время имеются по крайней мере три модели, объясняющие такую необычную концентрационную зависимость момента урана.

Одна из моделей ¹⁰¹ связывает уменьшение момента урана с изменением состояния иона урана с трехвалентного в USb на четырехвалентное при увеличении концентрации тория до $x_k \approx 0,3$. При этом, так как основным состоянием иона U^{4+} является немагнитный синглет, момент урана в составах с большим содержанием тория обусловлен примешиванием к основному состоянию вышележащих уровней из-за обменного взаимодействия. Рассчитанная в этой модели зависимость $M_0(x)$ показана на рис. 18, а штрихами. Те же авторы считают, что вблизи критической концентрации x_k , возможно, осуществляется состояние с промежуточной валентностью.

Другое объяснение магнитного поведения системы $U_{1-x}Th_xSb$ дано авторами работ ^{89,102}. Они опирались на данные спин-поляризационной фотоэмиссионной спектроскопии, указывающей на антипараллельность моментов 6d-электронов 5f-моментам в моносоединениях легких актинидов. При этом, если считать в соответствии с нейтронографическими данными, что в USb момент 5f-электронов $\mu_f = 2,82 \mu_B$, а момент, приносимый каждым 6d-электроном, $\mu_d = 1,3 \mu_B$ (значение, полученное из сопоставления экспериментальных данных с приведенной ниже формулой), то можно описать зависимость магнитного момента урана от x простой формулой:

$$M_0 = \mu_f - \frac{x}{1-x} \mu_d \quad (11)$$

Здесь предполагается, что для 6d-электронов справедлива модель жесткой зоны. Теоретическая зависимость момента урана от концентрации в $U_{1-x}Th_xSb$ показана на рис. 18, а штрихпунктиром.

Авторы работы⁸⁰ указали на недостатки двух предыдущих подходов и предложили описывать изменение магнитного момента урана, считая, что сильное p — f-смешивание, которое имеет место в USb, при увеличении содержания тория подавляется из-за увеличения концентрации электронов проводимости.

Рассмотренный пример показывает сложность интерпретации магнитных явлений в соединениях легких актинидов, которую обычно связывают со сложностью их электронной структуры, вызываемой главным образом частичной делокализацией 5f-электронов.

Следует, однако, подчеркнуть, что и в соединениях актинидов, где 5f-электроны можно считать хорошо локализованными, часто наблюдаются необычные магнитные свойства.

Одним из таких соединений является двуокись урана UO_2 , которая наряду с моносоединениями урана изучена в настоящее время наиболее полно. На рис. 19 приведены для сравнения схемы электронных состояний UO_2 и USb, полученные на основании анализа оптических спектров этих соединений^{87,103}. Видно, что 5f-электроны в UO_2 почти полностью локализованы и что это соединение является магнитным полупроводником.

Переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное в UO_2

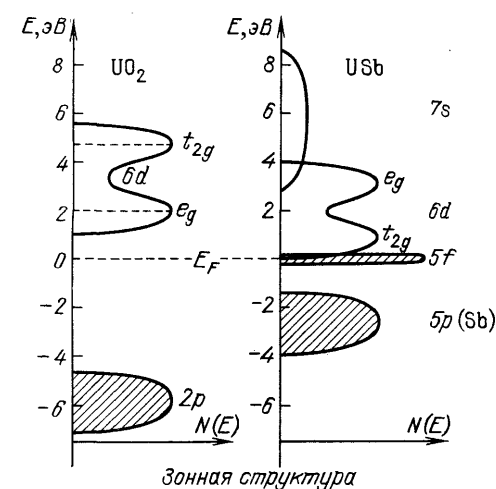


Рис. 19. Зонные структуры UO_2 и USb⁸⁷

при 31 К является фазовым переходом первого рода^{104,105}, хотя по теории фазовых переходов Ландау этот переход, вообще говоря, мог бы быть фазовым переходом второго рода¹⁰⁶. В работах¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ с помощью метода ϵ -разложения теоретически было показано, что такая необычная ситуация связана с характером критических флуктуаций, которые, в свою очередь, определяются магнитной структурой кристалла и характером спин-спиновых взаимодействий. Оказалось, что возникновение в UO_2 неколлинеарной антиферромагнитной 3к-структуры типа I сопровождается, как было обнаружено методом дифракции нейтронов, небольшим (0,014 Å) смещением атомов кислорода из тех положений, которые они занимали в парамагнитном состоянии^{110,111}. Эти смещения происходят таким образом, что кубическая симметрия кристаллической решетки UO_2 сохраняется и ниже температуры Нееля. Теоретическое рассмотрение микроскопических механизмов такой неоднородной по элементарной ячейке перестройки кристаллической структуры, при которой последняя как бы «подстраивается» под магнитную, привели к выводу, что существенную роль здесь играет взаимодействие электрических квадрупольных моментов атомов урана¹¹². Возможно, учет этого взаимодействия существен и при интерпретации магнитных свойств моносоединений легких актинидов, рассмотренных выше.

8. ОСОБЕННОСТИ КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И МАГНИТНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ АКТИНИДОВ

Важная информация об особенностях магнитного упорядочения в соединениях актинидов получена методами рассеяния нейтронов. Ниже мы коротко остановимся на результатах экспериментов по магнитному критическому рассеянию и неупругому рассеянию нейтронов в актинидных магнетиках.

Первый метод позволяет получить сведения о критическом поведении магнитной подсистемы, изучить анизотропию в областях с ближним магнитным порядком. Второй метод дает информацию о магнитных возбуждениях и тем самым о различных одноионных и межионных взаимодействиях.

Наиболее изучены магнитные возбуждения и магнитное критическое рассеяние в монопниктидах и моноксалькогенидах урана.

Исследования критического рассеяния нейтронов были выполнены на антиферромагнитных пниктидах UN^{113} , USb^{114} и $UAs^{115,116}$. В первых двух соединениях максимумы интенсивности критического рассеяния приходится на центры зон Бриллюэна, соответствующих антиферромагнитной структуре типа I, возникающей в этих соединениях ниже температуры Нееля T_N . В UAs наиболее интенсивное критическое рассеяние наблюдается в точках типа $(1; 1; 0,3)$ обратного пространства, что говорит о существовании магнитных флуктуации с синусоидальным и, возможно, несоизмеримым с периодом кристаллической структуры антиферромагнитным порядком. Как уже указывалось выше, в UAs при $T_N = 127$ К происходит переход первого рода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное с коллинеарной $1k$ -структурой типа I. Таким образом, ближний порядок в парамагнитной области в UAs отличается от дальнего магнитного порядка, существующего ниже точки Нееля. Критическое рассеяние в монопниктидах урана очень анизотропно, что указывает на существование квазидвумерных флуктуационных областей магнитного упорядочения с длиной корреляций в плоскостях типа (001) в несколько раз большей, чем в направлениях, перпендикулярных таким плоскостям.

Упомянутые особенности критического рассеяния нейтронов в монопниктидах урана хорошо согласуются со свойствами этих соединений в магнитоупорядоченной области (в частности, с сильной магнитной анизотропией) и описываются в модели среднего поля с гамильтонианом, включающим анизотропное обменное взаимодействие и большую (сравнимую по величине с обменом) кубическую одноионную анизотропию. Критическое поведение моноарсенида урана вблизи температуры Нееля^{115, 116} весьма похоже на поведение в области так называемой точки Лифшица, в которой парамагнитная и антиферромагнитная соизмеримая и несоизмеримая фазы находятся в равновесии. В модели среднего поля такое поведение объясняется «фрустрацией» из-за почти точной компенсации антиферромагнитного взаимодействия z -компонент спинов ближайших плоскостей (001) и ферромагнитного взаимодействия тех же компонент спинов, расположенных в плоскостях типа (001) , следующих через одну. Причем оказывается, что взаимодействие между z -компонентами спинов атомов, лежащих в одной плоскости (001) , примерно в 40 раз сильнее обмена между x - и y -компонентами этих же спинов.

Результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов в моносоединениях урана не получили пока окончательной интерпретации. В основном эти результаты сводятся к следующему.

В антимиониде урана наблюдаются две ветви магнитных возбуждений¹¹⁷, имеющие энергетические щели 6 и 27 мэВ в точке X зоны Бриллюэна (рис. 20). Высказано несколько гипотез относительно происхождения тех

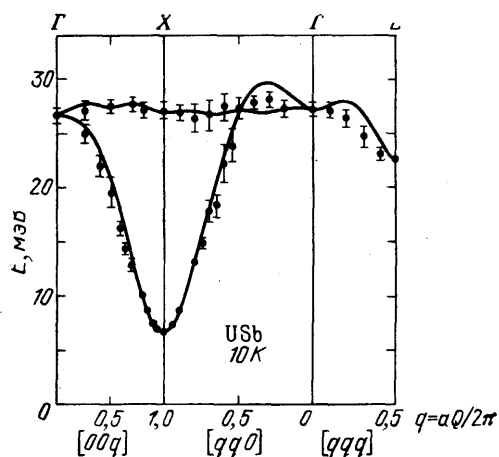


Рис. 20. Спектр магнитных возбуждений в USb при температуре 10 К¹¹⁷. Значки-экспериментальные данные, кривые-расчет в приближении хаотических фаз в модели локализованных $5f$ -электронов

или иных особенностей, наблюдаемых в антимониде урана спектров магнитных возбуждений. Эти гипотезы предполагали существование зонного магнетизма $5f$ -электронов¹¹⁸, промежуточной валентности^{119,120} и т. д. Однако только в работах^{117,121} дано сравнительно законченное описание такого спектра в USb. Это описание, выполненное в рамках приближения хаотических фаз с учетом только анизотропного билинейного обменного взаимодействия и кристаллического поля, построено исходя из подобия спектров магнитных возбуждений в USb и CeAs. Авторы указанных работ приходят к выводу, что наблюдаемые в USb магнитные возбуждения являются поперечными спиновыми волнами в системе локализованных $5f$ -электронов. Существенно, что при соответствующем подборе параметров в рамках этой модели удастся хорошо описать не только картину магнитных возбуждений, но и другие свойства USb (температуру Нееля, антиферромагнитную $3k$ -структуру и т. д.). Спектр магнитных возбуждений в UTe¹²² качественно аналогичен спектру USb. Есть основания считать, что он также может быть описан в модели локализованных $5f$ -электронов

Характер неупругого магнитного рассеяния нейтронов в UN¹²⁰, UAs⁵² и US¹²³ качественно отличается от такового в USb и UTe. Это, в общем, не удивительно, так как USb и UTe имеют существенно большие параметры кристаллической решетки (6,16 и 6,18 Å) и, следовательно, большие расстояния U — U, чем UN, UAs и US (4,89; 5,78 и 5,49 Å соответственно). В последней группе соединений вообще не наблюдается рассеяния, соответствующего долгоживущим спиновым волнам. Например, в UN виден лишь широкий пик интенсивности в точке (1, 1, 0) пространства волновых векторов переданных импульсов. Неупругое рассеяние нейтронов в UN, UAs и US похоже на рассеяние в некоторых редкоземельных материалах с промежуточной валентностью, например в CePd₃, в системе сплавов Ce—Th и т. д.⁵² Однако существуют по крайней мере два важных различия между указанными группами $5f$ - и $4f$ -материалов. Первые являются магнитоупорядоченными со сравнительно высокими температурами Нееля, в то время как последние чаще всего немагнитны. Другое различие состоит в том, что если существование промежуточной валентности в $4f$ -материалах следует из поведения многих физических характеристик, то в $5f$ -материалах картина этого явления выявлена не так четко.

В работе¹²³ было предложено качественное объяснение неупругого рассеяния в соединениях UX на основе модели Андерсона, в которой рассматриваются $f - d$ -флуктуации с характерными частотами в диапазоне 1—10 ТГц. Эти флуктуации в соединениях с малой постоянной решетки имеют очень широкий спектр, подобный наблюдаемому в UN, UAs и US. При увеличении постоянной решетки они приобретают характер сравнительно долгоживущих коллективных спиновых возбуждений типа спиновых волн.

Хотя величины анизотропных взаимодействий, получаемые из данных по неупругому рассеянию нейтронов, представляют собой феноменологические параметры, они при их сопоставлении с величинами, найденными из исследований магнитной анизотропии актинидных соединений, могут послужить полезной основой для выяснения природы микроскопических механизмов анизотропии и фазовых переходов.

9. МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И МАГНИТОУПРУГИЕ ЯВЛЕНИЯ

Магнитная анизотропия соединений актинидов изучена очень мало. Ее исследования сдерживаются из-за отсутствия монокристаллов большинства актинидных магнетиков. Кроме того, анизотропия многих соединений актинидов настолько велика, что в экспериментально достижимых полях не удастся получить магнитное насыщение в направлении трудного намагничивания, вследствие чего мала точность определения величины магнитной анизотропии.

В настоящее время общепринятой является концепция, согласно которой величина магнитной анизотропии соединений актинидов определяется степенью локализации 5f-электронов. Считается, что если 5f-электроны коллективизированы, то магнитная анизотропия мала (как уже указывалось выше в разделе 6, во многих работах малая величина магнитной анизотропии принимается в качестве одного из критериев зонной природы магнетизма соединений актинидов). Если же 5f-электроны локализованы, то по аналогии с редкоземельными магнетиками принимается, что магнитная анизотропия таких соединений велика и имеет одноионную природу, т. е. обусловлена взаимодействием анизотропного облака 5f-электронов с кристаллическим полем решетки. При этом предполагается, что из-за большого спин-орбитального взаимодействия электронное облако при повороте магнитного момента не деформируется (модель «жесткого» электронного облака). Кроме того, в тех случаях, когда велики эффекты f — d-гибридизации и p — f-смешивания, существенный (а иногда и определяющий) вклад в магнитную анизотропию могут давать анизотропные обменные взаимодействия (см. выше, раздел 7).

Как уже указывалось, типичным примером зонного актинидного ферромагнетика является интерметаллическое соединение $UCo_{5,3}$, в котором 5f-электроны урана уходят в 3d-зону кобальта⁶⁴. Константа одноосной магнитной анизотропии этого соединения невелика, по порядку величины близка анизотропии металлического кобальта и его соединений с немагнитным иттрием¹²⁴.

В $UCo_{5,3}$ 5f-электроны делокализованы полностью и не несут магнитного момента. Однако в тех соединениях, где делокализация 5f-электронов велика, но актинид сохраняет хотя бы небольшой магнитный момент, возможна довольно значительная магнитная анизотропия. Именно так происходит в интерметаллиде UFe_2 ¹²⁵⁻¹²⁷. Как уже отмечалось, в этом ферромагнетике момент урана мал (0,03 — 0,06 μ_B)¹²⁸, т. е. 5f-электроны урана в UFe_2 почти полностью делокализованы. Следовательно, согласно простым представлениям должна быть мала и магнитная анизотропия этого соединения. Казалось, что измерения анизотропии подтверждали эти соображения¹²⁵: при 0 К первая константа кубической анизотропии UFe_2 равна $K_1 = 8 \times 10^4$ эрг/г. Дальнейшие исследования показали, что ситуация в этом случае является более сложной^{126,127}: малая экспериментально измеряемая величина магнитной анизотропии UFe_2 обусловлена «случайной» компенсацией двух больших вкладов в магнитную анизотропию: положительного от недеформированной решетки (K_1^0) и отрицательного, обусловленного магнитоупругим взаимодействием ($\Delta K_1^{м.у}$). Эти вклады примерно равны по абсолютной величине и составляют 10^7 эрг/см³, т. е. на два порядка больше, чем измеренная константа анизотропии UFe_2 ^{126,127} (рис. 21). Можно предположить, что в этом соединении локализованная часть спиновой плотности 5f-электронов является весьма анизотропной. Отметим, что ситуация в UFe_2 качественно аналогична ситуации в феррите-гранате самария¹²⁹. В феррите-гранате магнитный момент иона Sm^{3+} близок к нулю, так как спиновая составляющая почти полностью компенсирует орбитальную составляющую магнитного момента. В то же время из-за того, что орбитальный момент Sm^{3+} отличен от нуля и взаимодействует с кристаллическим полем, одноионная

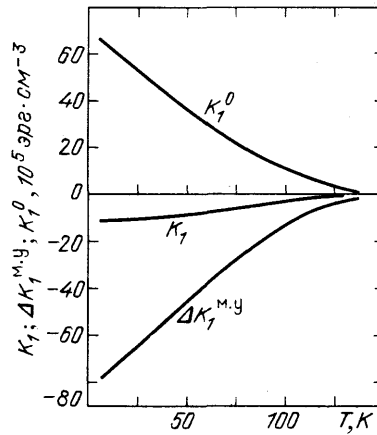


Рис. 21. Температурные зависимости экспериментальных значений первой константы магнитной анизотропии UFe_2 K_1 , магнитоупругого вклада в первую константу анизотропии $\Delta K_1^{м.у}$ и константы анизотропии недеформированной решетки $K_1^0 = K_1 - \Delta K_1^{м.у}$ ¹²⁶

магнитная анизотропия, обусловленная самарием, в феррите-гранате велика. По-видимому, значительную магнитную анизотропию, обнаруженную и в зонном ферромагнетике UPt^{130} , также можно объяснить неполной делокализацией 5f-электронов.

Приведенные выше примеры исчерпывают имеющиеся в литературе сведения о магнитной анизотропии актинидных соединений с коллективизированными или почти коллективизированными 5f-электронами. Несколько больше данных получено о магнитной анизотропии соединений актинидов, в которых 5f-электроны считаются в значительной степени локализованными.

Типичным для этого класса актинидных магнетиков является интерметаллид UGa_2 (гексагональная кристаллическая структура типа AlB_2)^{131,132}. Направлениями легкого намагничивания являются оси типа [100] в базисной

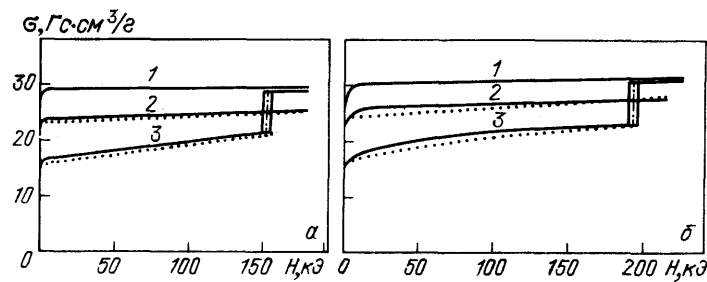


Рис. 22. Намагниченность монокристалла U_3As_4 вдоль осей: [111] (1), [110] (2) и [100] (3) при температурах 77 К (а) и 4,2 К (б)¹⁴⁰.
Сплошные кривые—экспериментальные, пунктирные—расчет

плоскости кристалла, а направление трудного намагничивания параллельно гексагональной оси [001]. В исследованных полях (до 75 кЭ) намагниченность вдоль этого направления не превышает 0,1 от намагниченности насыщения и оценки показывают, что поле одноосной анизотропии вдоль гексагональной оси превышает 10^6 Э, что соответствует величине эффективной константы магнитной анизотропии — $2 \cdot 10^7$ эрг/см³.

Аналогичные данные получены для орторомбического соединения UGe_2^{133} , гексагональных соединений $UGaCo$ и $UGaNi^{134}$, тетрагональных соединений UAs и $UAsSe^{135}$, кубических соединений $US^{83,84}$, $USe^{84,136}$, $UTe^{84,137}$. У всех этих ферромагнетиков поля магнитной анизотропии превышают 10^6 Э, а энергия магнитной анизотропии более 10^7 эрг/г.

Во всех приведенных выше примерах большой анизотропии она определялась только по порядку величины, так как в экспериментах не удавалось достичь магнитного насыщения вдоль оси трудного намагничивания. В настоящее время имеется только одно актинидное соединение с почти локализованными моментами U_3As_4 , у которого из-за особенностей процессов намагничивания получено магнитное насыщение вдоль оси трудного намагничивания. Поэтому магнитная анизотропия этого соединения исследована более подробно. U_3As_4 (кубическая структура типа Th_3P_4) упорядочивается ферромагнитно ниже 199 К¹³⁸. Осями легкого намагничивания являются направления типа [111], а при намагничивании вдоль осей труднейшего намагничивания [100] насыщение достигается скачком в полях порядка 100—200 кЭ^{139—141} (рис. 22). Такой характер полевой зависимости намагниченности объясняется при учете двух констант кубической анизотропии^{140—143}. Расчеты, проведенные в рамках этой модели, позволили определить первую K_1 и вторую K_2 константы магнитной анизотропии U_3As_4 при разных температурах^{140,141} (рис. 23). Отметим, что эти расчеты проводились в предположении, что U_3As_4 является коллинеарным ферромагнетиком. На самом деле магнитная структура этого соединения неколлинеарна — она образована тремя подрешетками, магнитные моменты которых лежат в различных плоскостях

типа (110) под углом к направлениям легкого намагничивания [111]¹⁴⁴. Теория намагничивания таких структур развита в работе¹⁴⁵. Согласно этой теории вычисления в коллинеарной модели справедливы и для неколлинеарной структуры, если искажения такой структуры в поле невелики, что, по-видимому, верно для U_3As_4 .

Полученные для анизотропии U_3As_4 экспериментальные данные качественно согласуются с расчетами в одноионной модели в приближении точечных зарядов¹⁴⁰. Однако оценки магнитной энтропии¹⁴⁶ показали, что эффективный спин урана в U_3As_4 равен 3/2, тогда как, согласно работе¹⁴⁵, в одноионной модели скачкообразный характер намагничивания вдоль оси трудного намагничивания должен иметь место только при спине, большем трех.

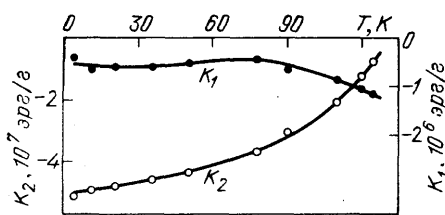


Рис. 23. Температурные зависимости первой K_1 и второй K_2 констант магнитной анизотропии U_3As_4 ¹⁴⁰

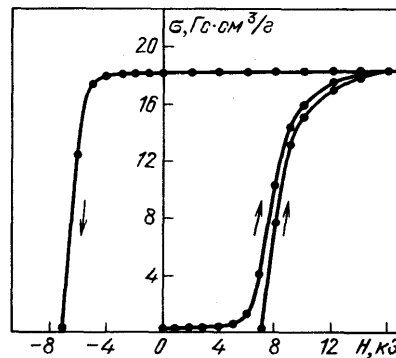


Рис. 24. Кривая намагничивания и петля гистерезиса $UGaNi$ при температуре 4,2 К в направлении [001]¹³⁴

По-видимому, наряду с одноионным механизмом в магнитную анизотропию этого соединения дает существенный вклад рассмотренный выше механизм р — f-смешивания¹⁴⁷.

Большая магнитная анизотропия актинидных магнетиков с локализованными моментами обуславливает высокую собственную коэрцитивность монокристаллов этих соединений при намагничивании вдоль направлений легкого намагничивания: при низких температурах коэрцитивная сила составляет 1–10 кЭ. В качестве типичных на рис. 24 приведены результаты для $UGaNi$ ¹³⁴, аналогичные данные получены для $UAsSe$ ¹⁴⁸, UGa_2 ¹³¹, USe ^{84,136}, UTe ¹³⁷. Это явление обусловлено тем, что в актинидных соединениях с почти локализованными моментами энергия магнитной анизотропии сравнима с энергией обмена, и доменные стенки являются узкими: их ширина δ составляет лишь несколько параметров решетки. Узкая доменная стенка обладает собственной коэрцитивностью:

$$H_c = V \exp\left(-\frac{\pi\delta}{l}\right), \quad (12)$$

где V — величина порядка поля анизотропии, а l — длина волны потенциала Пайерлса, которую можно считать равной периоду кристаллической структуры¹³⁴. С моделью узких доменных стенок хорошо согласуется и экспоненциальное убывание коэрцитивной силы с повышением температуры, наблюдаемое в ряде актинидных соединений^{84,131,134,136,137,148}.

В редкоземельных соединениях была обнаружена гигантская магнито-стрикция, обусловленная взаимодействием «жесткого» недеформируемого облака f-электронов с кристаллическим полем решетки (см., например, обзор¹⁴⁹). Как уже отмечалось, аналогичная модель применяется при интерпретации данных по магнитной анизотропии в соединениях актинидов с локализованными 5f-электронами. Поэтому в таких магнетиках следует ожидать возникновения в магнитоупорядоченном состоянии гигантских магнитоупругих деформаций, сравнимых с наблюдаемыми в редкоземельных соединениях.

Исследований магнитострикции соединений актинидов в магнитном поле выполнено мало. Информацию о магнитоупругом взаимодействии в таких магнетиках можно получить из рентгеновских измерений искажений кристаллической структуры ниже точки магнитного упорядочения. Отметим, однако, что по структурным данным нельзя окончательно судить о магнитоупругих взаимодействиях, так как искажения кристаллической структуры могут быть обусловлены и другими причинами (например, эффектом Яна — Теллера). Поэтому структурные исследования нуждаются в проверке и подтверждении магнитными методами.

Первые измерения магнитострикции актинидных магнетиков были проведены на кубическом соединении U_3P_4 ¹⁵⁰. На рис. 25 показаны полевые зависимости продольной магнитострикции монокристалла этого соединения вдоль

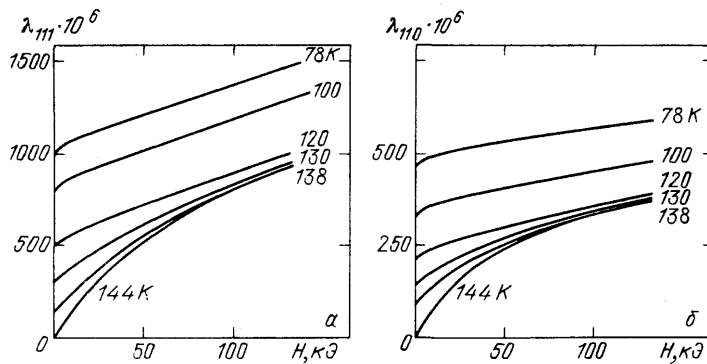


Рис. 25. Полевые зависимости продольной магнитострикции монокристалла U_3P_4 вдоль осей $[111]$ (а) и $[110]$ (б)¹⁵⁰

осей $[111]$ и $[110]$. Видно, что магнитострикция очень велика (порядка 10^{-3} при 80 К) и сравнима с магнитострикцией редкоземельных металлов и соединений.

При переходе в магнитоупорядоченное состояние кубическая кристаллическая структура U_3P_4 испытывает магнитоупругие ромбоэдрические искажения. Определенная из рентгеновских измерений¹⁵¹ константа магнитострикции λ_{111} хорошо согласуется с константой, полученной из исследований магнитострикции в поле.

Аналогичное сопоставление данных магнитострикционных и рентгеновских измерений было проведено для изоструктурного соединения U_3As_4 ¹⁵². В этом соединении константа магнитострикции λ_{111} при гелиевых температурах также превышает 10^{-3} .

Огромная магнитострикция в базисной плоскости была обнаружена по данным магнитострикционных и рентгеновских исследований в гексагональном интерметаллиде UGa_2 ^{131,152,153}. Значения константы магнитострикции λ^{22} , определенные различными методами, хорошо согласуются друг с другом.

Приведенные примеры исчерпывают имеющиеся в литературе данные о гигантской магнитострикции актинидных соединений, найденные из измерений в магнитном поле. Сведения о магнитострикции других соединений урана, нептуния и плутония, приведенные кратко ниже, получены из результатов рентгеновских и нейтронографических измерений искажений кристаллической структуры.

Обнаружено, что в моносоединениях урана US , USe , UN ^{154,155}, UTe , UTe_xSb_{1-x} ¹⁵⁶, нептуния NpN , NpC ^{47,157}, плутония PuP ¹⁵⁸ со структурой каменной соли, в кубических фазах Лавеса $NpNi_2$ и $NpFe_2$ ¹⁵⁸ в магнитоупорядоченном состоянии возникают огромные магнитоупругие спонтанные анизотропные деформации, значительно превышающие 10^{-3} . Наибольшей величины искажения кристаллической решетки достигают в $NpFe_2$. Они соответствуют значению константы магнитострикции $\lambda_{111} = -8 \cdot 10^{-3}$.

До сих пор мы обсуждали магнитоупругие искажения ферромагнитно-упорядоченных актинидных соединений. Рентгеновские и нейтронографические исследования^{47,157} ряда антиферромагнитных соединений актинидов показали, что их магнитоупругие свойства зависят от типа магнитной структуры. В соединениях с коллинеарными $1k$ -структурами, как правило, возникают очень большие (порядка 10^{-3}) магнитоупругие искажения кристаллической решетки. В тех соединениях, которые имеют сложные неколлинеарные магнитные структуры с высокой симметрией (мульти- k -структуры, структуры типа волны спиновой плотности и т. п.), магнитоупругие искажения малы (менее 10^{-4}). Наиболее ярко это видно в том случае, когда при изменении температуры происходит изменение типа магнитного упорядочения. Например, $NpAs$ имеет структуру типа каменной соли в парамагнитном состоянии. Ниже точки Нееля, равной 172,5 К, в $NpAs$ реализуется коллинеарная антиферромагнитная структура типа I, одновременно возникают тетрагональные искажения кристаллической решетки. При температуре около 140 К происходит переход в антиферромагнитную фазу типа спиновой волны, и искажения кубической решетки исчезают.

Причина столь сильного влияния типа антиферромагнитной структуры на магнитоупругие искажения до сих пор окончательно не выяснена. В ряде случаев отсутствие искажений кристаллической структуры связано с возникновением неколлинеарных мульти- k -структур, симметрия которых запрещает возникновение анизотропных магнитоупругих деформаций.

Выше мы рассматривали магнитоупругие явления в тех соединениях актинидов, свойства которых описываются моделью локализованных или почти локализованных $5f$ -электронов. В литературе почти отсутствуют данные о магнитоупругости актинидных соединений с зонным магнетизмом. Если исходить из простых представлений о магнетизме коллективизированных электронов, то в зонных магнетиках анизотропные магнитоупругие деформации должны быть малы. Однако исследования магнитоупругих свойств соединения UFe_2 , в котором $5f$ -электроны урана почти полностью коллективизированы (см. выше), показывают, что ситуация не так проста. В этом соединении ниже точки Кюри возникают гигантские ромбоэдрические искажения кристаллической структуры¹²⁶. Эти искажения, так же как и большая анизотропия недеформированной решетки UFe_2 , по-видимому, обусловлены существованием небольшой локализованной составляющей магнитного момента урана.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, за последние три с половиной десятилетия, последовавшие за открытием сильного магнетизма актинидных соединений, накоплен огромный фактический материал об их магнитных характеристиках. Обнаружено, что многие актинидные магнетики обладают необычными магнитными свойствами, не встречающимися в магнетиках на основе переходных $3d$ - и редкоземельных элементов.

Значительно хуже обстоит дело с теоретической интерпретацией экспериментальных данных. В подавляющем большинстве случаев обсуждение природы магнетизма актинидов ведется в рамках грубых альтернативных представлений о полной локализации либо о полной делокализации носителей магнетизма. Даже для наиболее хорошо изученных групп актинидных соединений, таких, как монохалькогениды и монопниктиды, для описания которых привлекаются более тонкие модели, учитывающие возможность неполной локализации (или коллективизации) $5f$ -электронов в результате их взаимодействия с другими группами электронов, анализ проводится на качественном, в лучшем случае полуколичественном уровне, при этом оказывается, что экспериментальные данные одинаково хорошо могут быть описаны в рамках моделей, исходящих из совершенно различных физических предположений.

Все это обусловлено, с одной стороны, тем, что экспериментальные работы во многих случаях ограничивались лишь основными характеристиками актинидных магнетиков и выполнялись на соединениях первой половины ряда актинидов (до плутония и иногда до америция). До сих пор не исследованы магнитные свойства соединений тяжелых актинидов (калифорния, эйнштейния и т. д.).

С другой стороны, трудности теоретической интерпретации свойств актинидных магнетиков связаны со сложностью и недостаточной изученностью их электронной структуры.

С нашей точки зрения, в настоящее время наиболее актуальны следующие направления экспериментальных и теоретических исследований актинидного магнетизма.

1. Определение магнитных структур и других свойств тяжелых актинидных металлов и их соединений.

2. Экспериментальные и теоретические исследования перехода Мотта и связанных с ним явлений в системе 5f-электронов в актинидных магнетиках.

3. Построение теории и экспериментальное изучение зонного магнетизма 5f-электронов.

4. Выяснение микроскопических механизмов обменных и других взаимодействий в актинидных соединениях.

Учитывая сложность систем с 5f-электронами, для решения поставленных задач необходимо привлечение широкого круга экспериментальных методик, включающего наряду с «классическими» магнитными методами методы ядерной физики, оптической и рентгеновской спектроскопии, исследования кинетических эффектов и т. д.

Авторы благодарят К. П. Белова и В. И. Ожогина за поддержку работы.

Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова,
Москва
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trzebiatowski H., Sliwa A., Stalinsky B. // *Roz. chem.* 1952. Т. 26. S. 110.
2. Trzebiatowski W. // *Ferromagnetic Materials*/Ed. E. Wolfarth.— Amsterdam: North-Holland, 1980.— V. 1. P. 415.
3. Brodsky M. B. // *Rep. Prog. Phys.* 1978. V. 41. P. 1547.
4. Troc R., Suski W. // *Fizyka i chemia ciala stalego*/Ed. B. Stalinski.— Wroclaw: Ossolineum, 1977.— P. 41.
5. *The Actinides: Electronic Structure and Related Properties V. 1, 2*/Eds A. J. Freeman, J. B. Darby.— New York: Academic Press, 1974.
6. Erdos P., Robinson J. M. *The Physics of Actinide Compounds*.— New York: Plenum Press, 1983.
7. *Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides, V. 1, 2*/Eds A. J. Freeman, G. H. Lander.— Amsterdam: North-Holland, 1984—1985.
8. Карпенко Б. В. Электронная структура и физические свойства редких земель и актинидов/Под ред. С. В. Вонсовского, Б. В. Карпенко.— Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981.— С. 86.
9. Freeman A. J. // *Physica. Ser. B.* 1980. V. 102. P. 3.
10. Robinson J. M. // *Phys. Rep.* 1979. V. 51. P. 1.
11. Freeman A. J., Koelling D. D. // *ibid.*—V. 1. P. 51.
12. Franse J. J. M. // *Helv. Phys. Acta.* 1983. V. 56. P. 131.
13. Smith J. L., Kmetko E. A. // *J. Less-Common Met.* 1983. V. 90. P. 83.
14. Smith J. L., Fisk Z., Hecker S. S. // *Physica. Ser. B.* 1985. V. 130. P. 151.
15. Johansson B. // *Proc. of the 2nd Intern. Conference on the Electronic Structure of the Actinides*/Eds J. Mulak, W. Suski, R. Troc.— Wroclaw: Ossolineum, 1977.— P. 49.
16. Naegele J. R., Manes L., Spirlet J. C., Muller W. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. P. 1834.
17. Johansson B., Skriver H. L. // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1982. V. 29. P. 217.
18. Coqblin B. // *Ibidem.* P. 1.
19. Fournier J. M., Troc R. // *ibid.* — 1985. — V. 2. P. 29.

20. Jullien R., Beal-Monod M. T., Coqblin B.//Phys. Rev. Ser. B. 1974. V. 9. P. 1441.
21. Fujita D. K., Thesis.— Univ. of Calif. Rep. No. UCR-19507, 1969.
22. Fujita D. K., Parsons T. C., Edelstein N., Noe M., Peterson J. R.//Trans-Plutonium 1975/Eds W. Muller, R. Lindner.— Amsterdam: North-Holland, 1976.— P. 173.
23. Kanellakopoulos B., Charvillot J. P., Maino F., Muller W.//Ibidem. P. 181.
24. Huray P. G., Nave S. E., Peterson J. R., Haire R. G.//Physica. Ser. B. 1980. V. 102. P. 217.
25. Nave S. E., Huray P. G., Haire R. G.//Cristalline Electric Field and Structural Effects in f Electron Systems/Eds. J. E. Crow, R. P. Guertin, T. W. Mihalisin.— New York: Plenum Press, 1980.— P. 269.
26. Huray P. G., Nave S. E., Haire R. G.//J. Less-Common Met. 1983. V. 93. P. 293.
27. Nave S. E., Moore J. R., Spaar M. T., Haire R. G., Huray P. G.//Physica. Ser. B. 1985. V. 130. P. 225.
28. Kanellakopoulos B., Blaise A., Fournier J. M., Muller W.//Sol. State Commun. 1975. V. 17. P. 713.
29. Fournier J. M., Blaise A., Muller W., Spirlet J. C.//Physica. Ser. B. 1977. V. 86—88. P. 30.
30. Nave S. E., Haire R. G., Huray P. G.//Proc. of the Actinide 1981 Conference.— New York: Pergamon Press, 1981.— P. 144.
31. Кузьмин Е. В., Петраковский Г. А., Завадский Э. А. Физика магнитоупорядоченных веществ.— Новосибирск: Наука, 1976.
32. Хомский Д. И.//ФММ. 1970. Т. 29. С. 31.
33. Spitsin V. I.//¹⁵— P. 25.
34. Nave S. E., Haire R. G., Huray P. G.//Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 2317.
35. Grunzweig-Genossar J., Kuznietz M., Friedman F.//Ibidem. 1968. V. 173. P. 562.
36. Lander G. H., Mueller M. H., Sparlin D. M., Vogt O.//Ibidem. Ser. B. 1976. V. 14. P. 5035.
37. Freeman A. J., Desclaux J. P., Lander G. H., Faber J.//Ibidem. V. 13. P. 1168.
38. Ballou R., Deriagin A. V., Givord F., Lemaire R., Levitin R. Z., Tasset F.//J. de Phys. 1982. T. 43. Suppl. Nr. 12. P. C7-270.
39. Lander G., Delapalme A., Brown P. J., Spirlet J. C., Rebizant J., Vogt O.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 2262.
40. Lander G. H.//J. Magn. and Magn. Mater. 1980. V. 15—18. P. 1208.
41. Suski W.//Wiadomosci chemiczne. 1980. T. 34. S. 435.
42. Van Daal H. J., Buschow K. H. J., van Aken P. B., van Maaren M. H.//Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 1457.
43. Buschow K. H. J., Brouha M., van Daal H. J., Miedema A. R.//Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena/Ed. R. D. Parks.— New York: Plenum Press, 1977.— P. 125.
44. Razafimandimby A. R., Erdos P.//Zs. Phys. Kl. B. 1982. Bd 46. S. 193.
45. Grohs H., Hochst H., Steiner P., Hufner S., Buschow K. H. J.//Sol. State Commun. 1980. V. 33. P. 573.
46. Schneider W. D., Leihl B., Martensson N., Arco A. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1982. V. 26. P. 423.
47. Lander G. H., Muller M. H.//Ibidem. 1974. V. 10. P. 1994.
48. Robinson J. M., Erdos P.//Ibidem. 1973. V. 8. P. 4333.
49. Robinson J. M., Erdos P.//Ibidem. 1974. V. 9. P. 2187.
50. Noel H., Prgent J.//Physica. Ser. B + C. 1980. V. 102. P. 372.
51. Noel H.//Physica. Ser. B. 1985. V. 130. P. 499.
52. Loewenhaupt M., Lander G. H., Murauni A. P., Murasik A.//J. Phys. Ser. C. 1982. V. 15. P. 6199.
53. Holden T. M., Buyers W. J. L., Svensen E. G., Jackman J. A., Vogt O., Du Plessis P. de V.//J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 1967.
54. Rossat-Mignod J., Burlet P., Quezel S., Vogt O., Bartholin H.//Cristalline Electric Field Effects in f Electron Magnetism/Eds R. P. Guertin, W. Suski, Z. Zolnierok.— New York: Plenum Press, 1982.— P. 501, 517 (дускусня).
55. Hill H. H.//Plutonium 1970 and Other Actinides/Ed. W. N. Miner.— New York: Metallurg. Soc. AIME, 1970.— P. 2.— (Nuclear Metallurgy. V. 17).
56. Sechovsky V., Hilscher G.//Physica. Ser. B. 1985. V. 130. P. 207.
57. Nellis W. J., Harvey A. R., Brodsky M. B.//AIP Conf. Proc. 1973. V. 10. P. 1076.
58. Arko A. J., Brodsky M. B., Crabtree G. M., Karin D., Koelling D. D., Windmiller L. R., Ketterson J. B.//Phys. Rev. Ser. B. 1975. V. 12. P. 4102.

59. Brodsky M. B., Trainor R. J., Arko A. J., Culbert H. V.//AIP Conf. Proc. 1975. V. 29. P. 317.
60. Buschow K. H. J., van Daal H. J.//Ibidem. 1972. V. 5. P. 1464.
61. Gerber J. A., Sellmyer D. J., Arko A. J.//J. Low Temp. Phys. 1977. V. 29. P. 345.
62. Koelling D. D., Freeman A. J.//Plutonium and Other Actinides—1975/Eds H. Blank, R. Lindner.— Amsterdam: North-Holland, 1976. — P. 291.
63. Arko A. J., Brodsky M. B., Crabtree G. W., Ketterson J. B.//Ibidem. P. 325.
64. Дерягин А. В., Андреев А. В.//ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 1166.
65. Stewart G. R.//Rev. Mod. Phys. 1984. V. 56. P. 755.
66. Fournier J. M.//Physica. Ser. B. 1985. V. 130. P. 268.
67. Franse J. J. M., Frings P. H., de Boer F. R., Menovsky A.//Physics of Solids under High Pressures./Eds. S. Shilling, R. Shelton.— Amsterdam: North-Holland. 1981.— P. 181.
68. Yessik M.//J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 1133.
69. Franse J. J. M.//J. Magn. and Magn. Mater. 1976. V. 3. P. 1168; 1983. V. 31—34. P. 819.
70. Hrebic J., Coles B. R.//Ibidem. 1980. V. 15—18. P. 1255.
71. Frings P. H., Franse J. J. M., Brommer P. E.//J. Phys. Ser. C. Phys. 1985. V. 18. P. 1955.
72. Edwards D. M., Wohlfarht E. P.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1968. V. 303. P. 127.
73. Huber J. G., Maple M. B., Wohleben D.//J. Magn. and Magn. Mater. 1975. V. 1. P. 58.
74. Luengo C. A., Maple M. B., Huber J. G.//Ibidem. 1976. V. 3. P. 305.
75. Frings P. H., Franse J. J. M., de Boer F. R., Menovsky A.//Ibidem. 1983. V. 31—34. P. 240.
76. Schneider W. D., Laubschat C.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 997.
77. Aldred A. T., Lam D. J., Harvey A. R., Dunlap B. P.//Ibidem. 1975. V. 11. P. 1169.
78. Beal-Monod M. T.//Physica. Ser. B. 1982. V. 109—110. P. 1837.
79. De Boer F. R., Franse J. J. M., Frings P. H., Mattens W. C. M., de Chatel P. F.//High Field Magnetism/Ed. M. Date.— Amsterdam: North-Holland, 1983.— P. 157.
80. Rossat-Mignod J., Burlet P., Quezel S., Effantin J. M., Vogt O., Bartolin H.//Ann. de Chim. 1982. T. 7. P. 471.
81. Rossat-Mignod J., Burlet P., Quezel S., Vogt O.//Physica. Ser. B. 1980. V. 102. P. 237.
82. Busch G., Vogt O., Bartolin H.//J. de Phys. 1979. V. 40. P. C4-64.
83. Tillwick D. L., Du Plessis P. de V.//J. Magn. and Magn. Mater. 1976. V. 3. P. 319.
84. Vogt O.//Physica. Ser. B. 1980. V. 102. P. 206.
85. Zolnierrek Z.//Acta Magn., Poland. Suppl. 1984. P. 101.
86. Cooper R., Siemann R.//J. Appl. Phys. 1978. V. 50. P. 1991.
87. Schones J., Vogt O.//Sol. State Commun. 1978. V. 28. P. 261.
88. Reim W., Schones J., Vogt O.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 29. P. 3252.
89. Reihl B., Martensson N.//J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 2008.
90. Erbudak M., Keller J.//Zs. Phys. Kl. B. 1979. Bd 32. S. 281.
91. Reihl B., Hollinger G., Himpfel F. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 28. P. 1490.
92. Reihl B., Martensson N., Heimann P., Eastman D. E., Vogt O.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 1480.
93. Siemann R., Cooper B. R.//Ibidem. 1980. V. 44. P. 1015.
94. Yang D., Cooper B. R.//J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 1988.
95. Thayamballi P., Cooper B. R.//Ibidem. P. 7902.
96. Banerjea A., Cooper B. R., Thayamballi P.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 30. P. 2671.
97. Coqblin B. R., Schrieffer J. R.//Ibidem. 1969. V. 185. P. 847.
98. Thayamballi P., Cooper B. R.//Ibidem. Ser. B. V. 31. P. 6004.
99. Takegahara K., Takahashi K., Yanase A., Kasuya T.//Sol. State Commun. 1981. V. 39. P. 857.
100. Takegahara K., Yanase A., Kasuya T.//⁵⁴— P. 533.
101. Cooper B. R., Vogt O., Siemann R.//J. Magn. and Magn. Mater. 1980. V. 15—18. P. 1249.
102. Frick B., Schoenes J., Vogt O., Allen J. W.//Sol. State Commun. 1982. V. 42. P. 331.
103. Schoenes J.//Phys. Rep. 1980. V. 63. P. 301.
104. Willis B. T. M., Taylor R. J.//Phys. Lett. 1965. V. 17. P. 188.
105. Frazer B. C., Shirane G., Cox D. E., Olsen C. E.//Phys. Rev. Ser. A. 1965. V. 140. P. 1449.

106. Дзялошинский И. Е., Манько В. И.//ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 1352.
107. Бразовский С. А., Дзялошинский И. Е., Кухаренко Б. Г.//ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 2257.
108. Alessandrini V. A., Cracknell A. P., Przystawa J. A.//Comm. Phys. 1976. V. 1. P. 51.
109. Mukamel D., Krinsky S.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 13. P. 5065.
110. Faber J., Lander G. H.//Ibidem. V. 14. P. 1151.
111. Изюмов Ю. Н., Найш В. Е., Озеров Р. П. Нейтронография магнетиков. — М.: Атомиздат, 1981.
112. Solt G., Erdos P.//Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 22. P. 4718.
113. Holden T. M., Buyers W. J. L., Svensson E. C., Lander G. M.//Ibidem. 1982. V. 26. P. 6227.
114. Lander G. H., Sinha S. K., Sparlin D. M., Vogt O.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 523.
115. Sinha S. K., Lander G. H., Shapiro S. M., Vogt O.//Ibidem. 1980. V. 45. P. 1028.
116. Sinha S. K., Lander G. H., Shapiro S. M., Vogt O.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 4556.
117. Halg B., Vogt O.//J. Magn. and Magn. Mater. 1985. V. 52. P. 410.
118. Солонцов А. З. Препринт П-2 (37). — М.: ЦНИИАтоминформ, 1984.
119. Lander G. H.//²⁶ — P. 215.
120. Buyers W. J. L., Murray A. F., Jackman J. A., Holden T. M., DuPlessis P. de V., Vogt O.//J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 2222.
121. Halg B., Furrer A.//Ibidem. 1984. V. 55. P. 1860.
122. Buyers W. J. L., Murray A. F., Holden T. M., Svensson E. C., DuPlessis P. de V., Lander G. H., Vogt O.//Physica. Ser. B. 1980. V. 102. P. 291.
123. Buyers W. J. L., Holden T. M., Jackman J. A., Murray A. F., DuPlessis P. de V., Vogt O.//J. Magn. and Magn. Mater. 1983. V. 31—34. P. 229.
124. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. — М.: Мир, 1974.
125. Andreev A. V., Deryagin A. V., Levitin R. Z., Markosyan A. S., Zeleny M.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1979. V. 52. P. K13.
126. Попов Ю. Ф., Левитин Р. З., Зелены М., Дерягин А. В., Андреев А. Б.//ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 2431.
127. Андреев А. В., Белов К. П., Дерягин А. В., Левитин Р. З., Попов Ю. Ф.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44. С. 1352.
128. Lander G. H., Aldred A. T., Dunlap B. D., Shenoy G. K.//Physica. Ser. B. 1977. V. 86—88. P. 152.
129. Колачева Н. М., Левитин Р. З., Шляхина Л. И.//ФТТ. 1977. Т. 19. С. 970.
130. Franse J. J. M., Frings P. H., van der Liet A., Menovsky A., de Visser A.//Physica Ser. B. 1983. V. 123. P. 11.
131. Андреев А. В., Белов К. П., Дерягин А. В., Казей З. А., Левитин Р. З., Меновски А., Попов Ю. Ф., Силантьев В. И.//ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 2351.
132. Andreev A. V., Belov K. P., Deryagin A. V., Levitin R. Z., Menovski A.//J. de Phys. Colloq. C4. 1979. Т. 40. P. C4-82.
133. Menovsky A., de Voer F. R., Frings P. H., Franse J. J. M.//⁷⁹ — P. 189.
134. Андреев А. В., Дерягин А. В., Юмагужин Р. Ю.//ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 1862.
135. Белов К. П., Дмитриевский А. С., Зыгмунт А., Левитин Р. З., Тшебятковский В.//ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 582.
136. Busch G., Vogt O.//J. Less-Common. Metal. 1978. V. 62. P. 335.
137. Busch G., Vogt O., Delapalme A., Lander G. H.//J. Phys. Ser. C. 1979. V. 12. P. 1391.
138. Белов К. П., Генке З., Дмитриевский А. С., Левитин Р. З., Тшебятковский В.//ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 1351.
139. Novotny P., Sternberk J.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1976. V. 33. P. K15.
140. Bril V. E., Levitin R. Z., Osipova R. E., Yakovenko V. L., Zeleny M.//Ibidem. 1980. V. 57. P. 393.
141. Gros R., Szpajd J., Novotny P., Mydlarz T.//J. Magn. and Magn. Mater. 1981. V. 23. P. 129.
142. Касер Ж., Новотны Р.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1977. V. 39. P. 351.
143. Барьяхтар В. Г., Бородин В. А., Дорошев В. Д., Ковтун Н. М., Левитин Р. З., Стефановский Е. П.//ЖЭТФ. 1980. Т. 74. С. 600.
144. Burlet P., Rossat-Mignod J., Gros R., Henkie Z.//Sol. State Commun. 1981. V. 39. P. 745.
145. Kovalczyk B.//J. Phys. Ser. C. 1980. V. 13. P. 5749.

146. Blase A., Lander R., Tros R., Henkie Z., Markowski P. J., Mortimer M. J. J.//*J. Low Temp. Phys.* 1980. V. 38. P. 79.
147. Suzuki T., Takagi S., Nitsuma N., Takegahara K., Kasuya T., Yanase A., Sakakibara T., Date M., Markovski P. J., Henkie Z. //⁷⁹.— P. 183.
148. Zigmunt A.//*Phys. Stat. Sol. Ser. a.* 1972. V. 12. P. 649.
149. Белов К. П., Катаев Г. И., Левитин Р. З., Никитин С. А., Соколов В. И.//*УФН.* 1983. Т. 140. С. 271.
150. Тшебятовски В., Генке З., Белов К. П., Дмитриевский А. С., Левитин Р. З., Попов Ю. Ф.//*ЖЭТФ.* 1971. Т. 61. С. 1522.
151. Sampson C., Wedgwood F., Satya-Murthy N.//*J. Phys. Ser. C.* 1976. V. 9. P. 4035.
152. Белов К. П., Генке З., Дмитриевский А. С., Левитин Р. З., Попов Ю. Ф.//*Труды международной конференции по магнетизму.*— М.: Наука, 1974.—Т.6.С. 54.
153. Levitin R. Z., Dmitrievskii A. S., Henkie Z., Misiuk A.//*Phys. Stat. Sol. Ser. a.* 1975. P. K109.
154. Marples J.//*J. Phys. and Chem. Sol.* 1970. V. 31. P. 2431.
155. Marples J., Sampson C., Wedgwood F.//*J. Phys. Ser. C.* 1975. V. 8. P. 708.
156. Hulliger F., Vogt O.//*Physica. Ser. B.* 1980. V. 102. P. 316.
157. Aldred A. T., Dunlap B. D., Harvey A. R., Lam D. J., Lander G. H., Mueller M. H.//*Phys. Rev. Ser. B.* 1974. V. 9. P. 3766.
158. Mueller M., Lander C., Hoff H., Knott H., Reddy J.//*J. de Phys. Colloq. C4.* 1979. T. 40. P. C4-68.