

# ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТОРИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

*А. В. Лукоянов<sup>a,b\*</sup>, М. О. Заминев<sup>b</sup>, В. И. Анисимов<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия*

<sup>b</sup> *Уральский федеральный университет  
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 11 июля 2013 г.

Исследована электронная структура тория в низко- и высокотемпературной кубических фазах при нормальных условиях и под давлением при помощи зонного метода LDA+U+SO. Поскольку для корректного описания физических свойств тория и других актиноидных металлов важен учет не только спин-орбитального, но и кулоновского взаимодействия, величины параметров этих взаимодействий были дополнительно вычислены. Под давлением происходит уширение электронных  $5f$ -состояний металлического тория со значительным увеличением их заселенности.

DOI: 10.7868/S0044451014010179

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Актиноидный металл торий в последнее время активно исследуется в связи с возможностями использования в качестве ядерного топлива в реакторах новых поколений [1]. Долгоживущие актиноиды, образующиеся в ториевом цикле, присутствуют в меньшем количестве и характеризуются значительно более коротким периодом полураспада, чем в плутониевом или урановом. С точки зрения защиты экологии, этот фактор имеет большое значение для развития безопасной ядерной энергетики, в связи с чем интересным оказывается исследование свойств данного металла в экстремальных условиях (при высоких температурах, давлениях и т. д.) [2].

Физические свойства металлического тория были изучены при помощи различных экспериментальных методов. При нормальных условиях торий кристаллизуется в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре —  $\alpha$ -фазе Th [3]. При повышении температуры более 1400 °C обнаружена объемно центрированная  $\beta$ -фаза Th [4]. Фазовый переход с превращением ГЦК-решетки в объемно центрированную тетрагональную происходит под давлением более 100 ГПа. Однако изменение зависи-

мости параметров решетки от давления показывает присутствие небольшой тетрагональной компоненты [5]. Особенности электронной структуры были изучены методами рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии и спектроскопии тормозного изохроматического излучения [6].

Ранее электронная структура тория была исследована зонными методами с существенными ограничениями. Изначально расчет проводился в рамках самого простого приближения локальной электронной плотности (LDA), торий считался переходным четырехвалентным  $d$ -металлом, поэтому  $5f$ -состояния тория считались полностью незаселенными и  $5f$ -зоны искусственно перемещались в расчетах в область более высоких энергий [7]. Однако в дальнейшем было показано, что учет  $5f$ -электронов дает лучшее согласие с измеренной экспериментально в работах [7–9] поверхностью Ферми [10, 11]. В работе [12] авторы при помощи расчетов методом линейаризованных маффин-тин-орбиталей пришли к выводу, что под давлением торий является  $5f$ -элементом. В работе [13] было показано, что заселенность  $5f$ -зоны имеет большое влияние на свойства основного состояния тория, фактически включение  $5f$ -электронов в электронную конфигурацию важно для стабилизации ГЦК-структуры. До настоящего времени теоретические исследования, рассматривающие

\*E-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

спин-орбитальное взаимодействие и электронные корреляции в тории, отсутствуют.

В настоящей работе для исследования электронной структуры двух фаз тория под давлением был впервые использован метод LDA+U+SO. В предположении всестороннего сжатия элементарной ячейки в настоящей работе рассмотрено влияние уменьшения объема элементарной ячейки на электронную структуру и заселенности оболочек тория.

## 2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Поскольку для  $5f$ -электронов тория важен учет не только спин-орбитального взаимодействия, но и электронных корреляций, для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз тория были проведены вычисления электронной структуры металлического тория при помощи метода LDA+U+SO [14], включающего учет обоих указанных взаимодействий электронов  $5f$ -оболочки в полной матричной форме. За последние годы данный метод хорошо зарекомендовал себя при исследовании свойств соединений актиноидных элементов [15, 16].

Расчеты выполнены в пакете программ TB-LMTO-ASA [17] на основе метода линейаризованных орбиталей маффин-тин (MT) в приближении атомных сфер. Интегрирование методом тетраэдров осуществлялось в сетке  $k$ -точек в обратном пространстве с полным числом  $8 \times 8 \times 8 = 512$ . В орбитальный базис были включены MT-орбитали, соответствующие  $7s$ -,  $6p$ -,  $5d$ -,  $5f$ -состояниям Th. Радиус MT-сферы Th для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз тория составлял соответственно 3.7 и 3.8 а. е.

Величины параметров прямого кулоновского  $U$  и обменного хундовского  $J_H$  взаимодействий для  $5f$ -оболочки Th были вычислены в рамках процедуры сверхъядерной [18] отдельно для обеих фаз и далее не изменялись для ячеек с меньшим объемом. В рамках процедуры сверхъядерной величина параметра  $U$  вычисляется с помощью приближения LDA в виде вторых производных энергии LDA по изменению матрицы плотности для локально зафиксированных элементов матрицы плотности  $n_{mm}^{\sigma}$ . Если учитывать только  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -каналы экранирования и не учитывать экранирование электронов в зоне  $j = 5/2$  за счет электронов в зоне  $j = 7/2$ , результат расчета кулоновского параметра для процедуры сверхъядерной дает значение  $U = 2.3$  эВ для  $\alpha$ -фазы тория и  $U = 2.7$  эВ для  $\beta$ -фазы. Проведенные расчеты параметра  $U$  для сжатых объемов показали, что он изменяется на величину порядка 0.1 эВ, поэто-

му изменением данного параметра под давлением в расчетах было решено пренебречь.

Хундовский параметр обменного взаимодействия вычисляется в расчете LSDA как разность энергий взаимодействия для электронных пар, противоположно и однонаправленных по спину. Его значение оказалось равным  $J_H = 0.41$  эВ для  $\alpha$ -фазы тория и  $J_H = 0.46$  эВ для  $\beta$ -фазы. Использование точных значений параметра обменного взаимодействия важно в актиноидных элементах, поскольку именно оно создает баланс со спин-орбитальным взаимодействием при формировании магнитного состояния [14]. Полученные значения параметров использовались во всех расчетах.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 1 и 2 в виде полных и парциальных плотностей для электронных  $6d$ -,  $5f$ -состояний (ПЭС), последние дают примерно одинаковый вклад в плотность на уровне Ферми. Состояния  $7s$ - и  $6p$ -симметрии дают несущественный вклад в данном энергетическом интервале и на рисунке не приведены. На рис. 1 видно, что для  $\alpha$ -фазы тория  $d$ -зона приходится на интервал от  $-4.5$  до  $10.5$  эВ;  $f$ -зона располагается в интервале энергий от  $-3$  эВ. Для  $\beta$ -фазы металлического тория (см. рис. 2)  $d$ -зона приходится на интервал от  $-3.5$  до  $10.5$  эВ,  $f$ -зона также располагается в интервале энергий от  $-3$  эВ. Как видно на рисунках, во всех ПЭС для  $5f$ -состояний можно наблюдать обусловленное спин-орбитальным взаимодействием расщепление  $5f$ -зоны на две подзоны (со значением полного момента  $j$  равным  $5/2$  и со значением полного момента  $j$  равным  $7/2$ ) с центрами тяжести соответственно 1.7 эВ и 2.8 эВ для  $\alpha$ -фазы тория и 1.6 эВ и 2.9 эВ для  $\beta$ -фазы тория. Полученная электронная структура заселенных состояний хорошо соотносится с экспериментальными спектральными данными работы [6], где заполненные состояния образуют два максимума при 0.5 эВ и 2 эВ. Данные проведенных расчетов также свидетельствуют об отсутствии магнитного упорядочения в металлическом тории ( $S = L = J = 0$ ).

Используя экспериментальные данные для зависимости объема от приложенного давления [12], можно связать объем ячейки металлического тория с приложенным давлением в предположении приложения гидростатического давления, т. е. одинакового сжатия ячейки по всем направлениям. Выбранные относительные объемы для  $\alpha$ -фазы тория при-

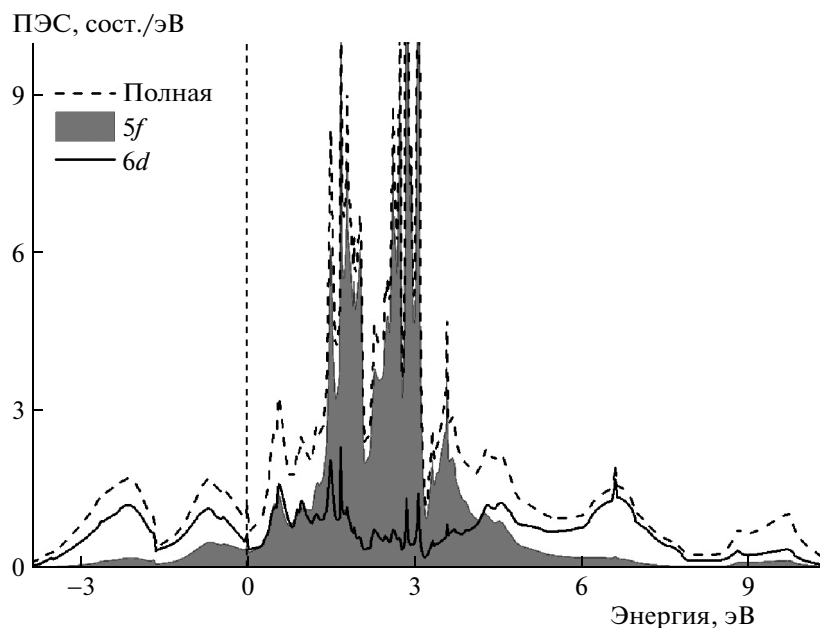


Рис. 1. Полная и парциальные плотности электронных состояний  $\alpha$ -фазы тория. Уровень Ферми соответствует нулевой энергии

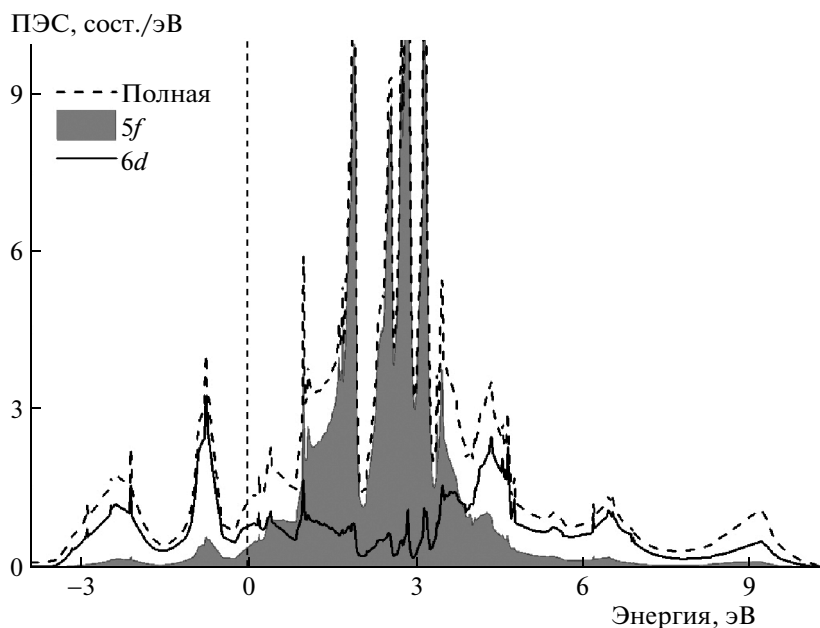
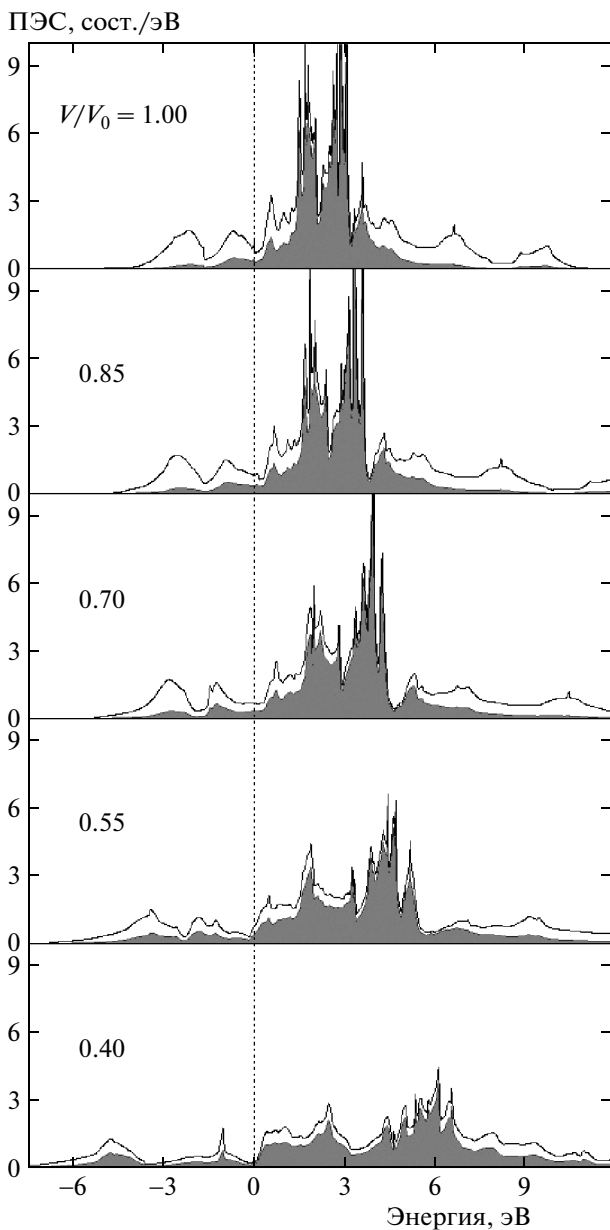


Рис. 2. Полная и парциальные плотности электронных состояний  $\beta$ -фазы тория. Уровень Ферми соответствует нулевой энергии

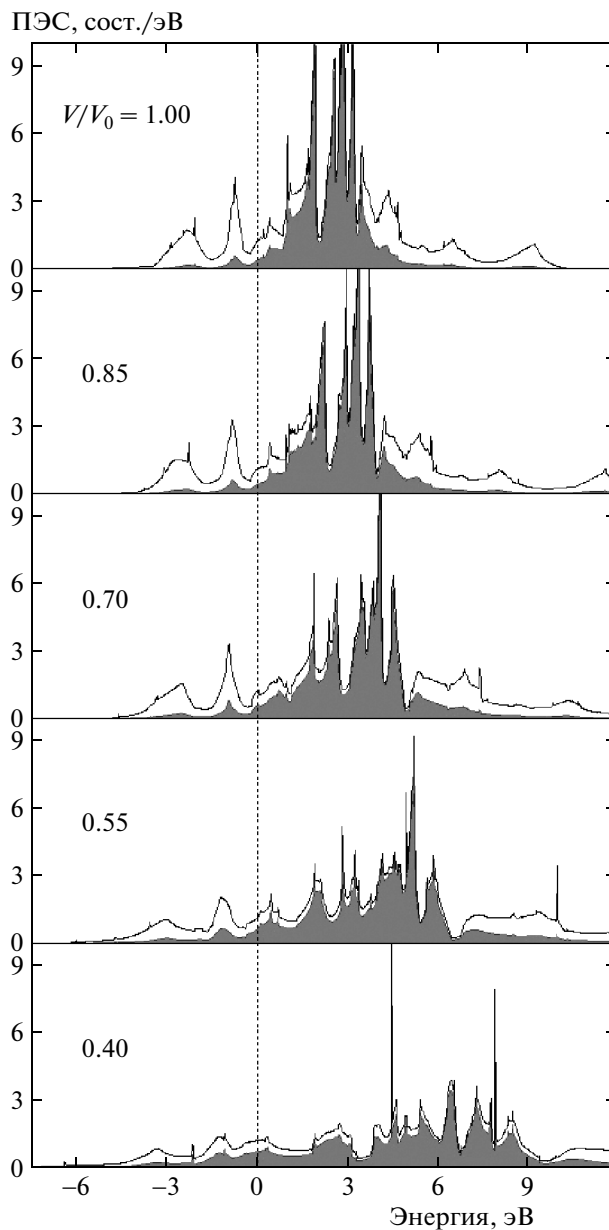
ведены на рис. 3 и эквивалентны приложенным давлениям: соответственно 0, 20 ГПа, 50 ГПа, 100 ГПа и 300 ГПа. Таким образом, приведенные в данной работе результаты соответствуют двум наборам точек на фазовой диаграмме тория: для указанных давлений при комнатной температуре для  $\alpha$ -фазы и тем-

пературе 1450 °С для  $\beta$ -фазы.

Из полученных в результате расчетов методом LDA+U+SO плотностей состояний на рис. 3 и 4 следует, что при уменьшении объема элементарной ячейки (увеличении давления) интенсивность ПЭС падает за счет уширения зоны (ширина интервала



**Рис. 3.** Плотности электронных состояний  $\alpha$ -фазы тория под давлением. Представлены графики полных плотностей состояний (кривая) и плотностей  $5f$ -состояний (затемненные области). Уровень Ферми соответствует нулевой энергии



**Рис. 4.** Плотности электронных состояний  $\beta$ -фазы тория под давлением. Представлены графики полных плотностей состояний (кривые) и плотностей  $5f$ -состояний (затемненные области). Уровень Ферми соответствует нулевой энергии

энергии, на который приходится основная плотность состояний, увеличивается с 13.5 эВ (от -3 эВ до 10.5 эВ) для отношения  $V/V_0 = 1.0$  до 18 эВ (от -6 эВ до 12 эВ) в случае  $\alpha$ -фазы тория и до 16.5 эВ (от -4.5 эВ до 12 эВ) в случае  $\beta$ -фазы для отношения  $V/V_0 = 0.4$ . Центр тяжести  $f$ -зоны как для  $\alpha$ -фазы, так и для  $\beta$ -фазы тория также сдвигается в область более высоких энергий.

Анализ зависимости заселенности зон различной симметрии от уменьшения объема элементарной ячейки приведен на рис. 5 для  $\alpha$ -фазы и на рис. 6 для  $\beta$ -фазы тория. Видно, как с увеличением давления уменьшаются заселенности  $7s$ -,  $6p$ -,  $6d$ -оболочек и растет заселенность  $5f$ -оболочки и для  $\alpha$ -фазы, и для  $\beta$ -фазы металлического тория: для  $\alpha$ -фазы тория заселенность увеличивается в три раза, для

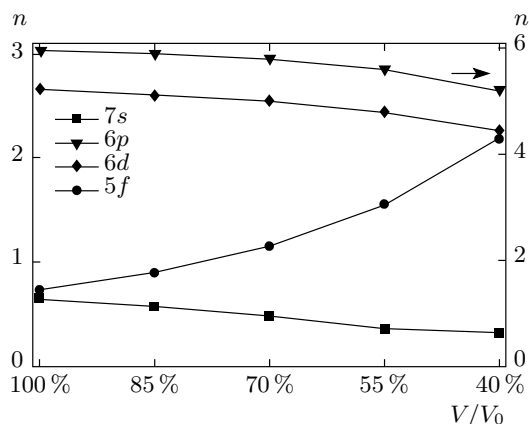


Рис. 5. Заселенность зон  $\alpha$ -фазы тория под давлением. Правая шкала относится к заселенности только  $6p$ -состояний

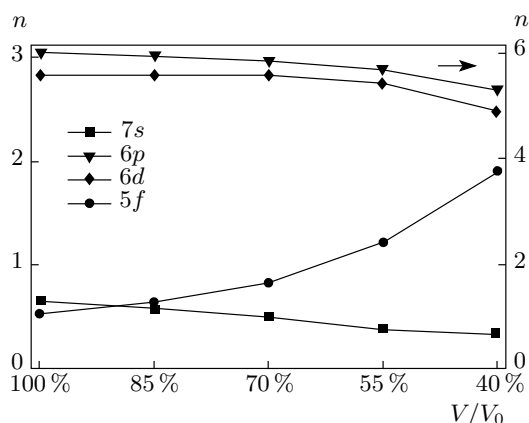


Рис. 6. Заселенность зон  $\beta$ -фазы тория под давлением. Правая шкала относится к заселенности только  $6p$ -состояний

$\beta$ -фазы — более чем в 3.5 раза. Таким образом, полученные результаты подтверждают экспериментальные данные (например, работы [5]) и участие комбинации  $d$ - и  $f$ -электронов в стабилизации объемно центрированной структуры тория [13].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что учет спин-орбитального взаимодействия в тории в рамках метода LDA+U+SO приводит к уширению зон под давлением для обеих кристаллических фаз. При больших давлениях данный эффект «замывает» расщепление  $5f$ -зоны. С увеличением давления падают заселенности  $7s$ -,  $6p$ -,  $6d$ -оболочек и растет заселенность  $5f$ -состояний и для  $\alpha$ -фазы, и для  $\beta$ -фазы металлического тория.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 13-02-006-ЯЦ), РФФИ (проект № 13-02-00050а), Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.А18.21.0076), АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы», стипендиальной программы Президента РФ (СП-506.2012.2), а также фонда «Династия».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Johansson and Sa Li, *Phil. Mag.* **89**, 1793 (2009); S. Jaroszewicz, H. O. Mosca, and J. E. Garces, *J. Nucl. Mater.* **429**, 136 (2012).
2. M. Lung and O. Gremm, *Nucl. Eng. Des.* **180**, 133 (1998).
3. D. S. Evans and G. V. Raynor, *J. Nucl. Mater.* **1**, 281 (1959).
4. P. Chiotti, *J. Electrochem. Soc.* **101**, 567 (1954).
5. Y. K. Vohra and J. Akella, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3563 (1991).
6. Y. Baer and J. Kurt Lang, *Phys. Rev. B* **21**, 2060 (1980).
7. S. C. Keaton and Y. L. Loucks, *Phys. Rev.* **146**, 429 (1966).
8. R. P. Gupta and Y. L. Loucks, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 458 (1969).
9. R. P. Gupta and Y. L. Loucks, *Phys. Rev. B* **3**, 1834 (1971).
10. D. D. Koelling and A. J. Freeman, *Sol. St. Comm.* **9**, 1369 (1971).
11. D. D. Koelling and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **12**, 5622 (1975).
12. R. S. Rao, B. K. Godwal, and S. K. Sikka, *Phys. Rev. B* **46**, 5780 (1992).
13. B. Johansson, R. Ahuja, O. Eriksson et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 280 (1995).
14. A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, M. A. Korotin et al., *Phys. Rev. B* **72**, 24458 (2005).
15. A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov, V. B. Bystrushkin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 495501 (2010).
16. А. В. Лукоянов, А. О. Шориков, В. И. Анисимов и др., *Письма в ЖЭТФ* **96**, 499 (2012).
17. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
18. O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen et al., *Phys. Rev. B* **39**, 1708 (1989).