

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Ladislav Havela; Vladimír Sechovský
Těžké fermiony v aktinoidových sloučeninách

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 35 (1990), No. 1, 23--33

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137997>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1990

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Těžké fermiony v aktinoidových sloučeninách

Ladislav Havela a Vladimír Sechovský, Praha

Když před pětatřiceti lety Rudolf Peierls psal svoji knihu o teorii pevných látek [1], napsal v úvodu, že kvantová teorie pevných látek je považována za poněkud méně úctyhodnou proti ostatním odvětvím teoretické fyziky. Vysvětloval, že je to důsledek nesmírně jednoduché jednoelektronové aproximace, jež byla používána pro objasnění vztahu mezi mikroskopickými mechanismy a makroskopickým chováním látek a jež vedla např. k rozkvětu fyziky polovodičů a ke konstrukci tranzistoru. Během následujících let se situace zcela změnila. Do popředí zájmu se dostaly mnohačasticové interakce a z nich vyplývající kooperativní jevy jako magnetismus nebo supravodivost, které vedou ke dvěma známým typům základního stavu. Výzkumy posledních let odhalily nové exotické jevy, jako jsou např. vlny nábojové nebo spinové hustoty, které nastávají v průběhu přechodu materiálu do základního stavu. Všechny tyto projevy lze považovat za důsledek elektron-elektronových interakcí.

Jedním z nedávno objevených typů chování pevné látky je také stav s tzv. těžkými fermiony, ve kterém jsou vlastnosti elektronové struktury popisovány formou kvazičástic s extrémně vysokou efektivní hmotností, jež o několik řádů převyšuje efektivní hmotnosti elektronů v běžných kovech a v některých případech se blíží hmotnosti protonu. Většina látek tohoto typu jsou intermetalické sloučeniny s obsahem některého prvku z řady lehkých aktinoidů (U, Np, Pu); obdobné vlastnosti byly také zjištěny u sloučenin ceru.

1. Aktinoidy mezi ostatními kovy

Výjimečné postavení aktinoidů (prvků s atomovým číslem $Z = 89-103$) spočívá nejen v jejich radioaktivitě spojené s krátkou dobou života většiny z nich, ale i ve zvláštnostech elektronové struktury, jež jsou způsobeny částečným zaplněním elektronových stavů $5f$. Aktinoidy jsou určitou obdobou lanthanoidů (La–Lu), u nichž jsou takto částečně zaplněny stavy $4f$. Je známo, že elektronová struktura většiny lanthanoidů je charakterizována vlnovými funkcemi Ψ_{4f} , které mají maxima hluboko uvnitř iontů, a to navzdory tomu, že energie $4f$ elektronů je blízká energii valenčních elektronů. Elektrony ve $4f$ stavech jsou tak uvnitř iontů lokalizovány, neboť nedochází k překryvu $4f$ vlnových funkcí s centry na sousedních iontech. To vylučuje přeskoky $4f$ elektronů mezi sousedními ionty. Zároveň se tyto elektrony nepodílejí na kovové vazbě, která je

RNDr. LADISLAV HAVELA, CSc. (1955) a RNDr. VLADIMÍR SECHOVSKÝ, CSc. (1946), katedra fyziky kovů matematicko-fyzikální fakulty UK, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

zprostředkována elektrony ve stavech $6s$ a $5p$. Poněvadž jsou $4f$ elektrony soustředěny na poměrně malém prostoru, výrazně se uplatní interakce mezi nimi, jejich pohyb je silně korelován. Souhrn spinových a orbitálních momentů hybnosti jednotlivých elektronů vytváří stabilní celkový moment $4f$ původu, který je příčinou výrazných magnetických vlastností. Ačkoli jeho střední hodnota může být ještě ovlivněna také elektrostatickým polem, vytvářeným sousedními ionty (krystalové pole), lze v mnoha případech jeho velikost předpovědět na základě Hundových pravidel. Výměnné interakce mezi momenty $4f$ iontů, zprostředkované systémem téměř volných vodivostních elektronů, způsobují jejich uspořádání na dlouhou vzdálenost za nízkých teplot (často s komplikovanými magnetickými strukturami).

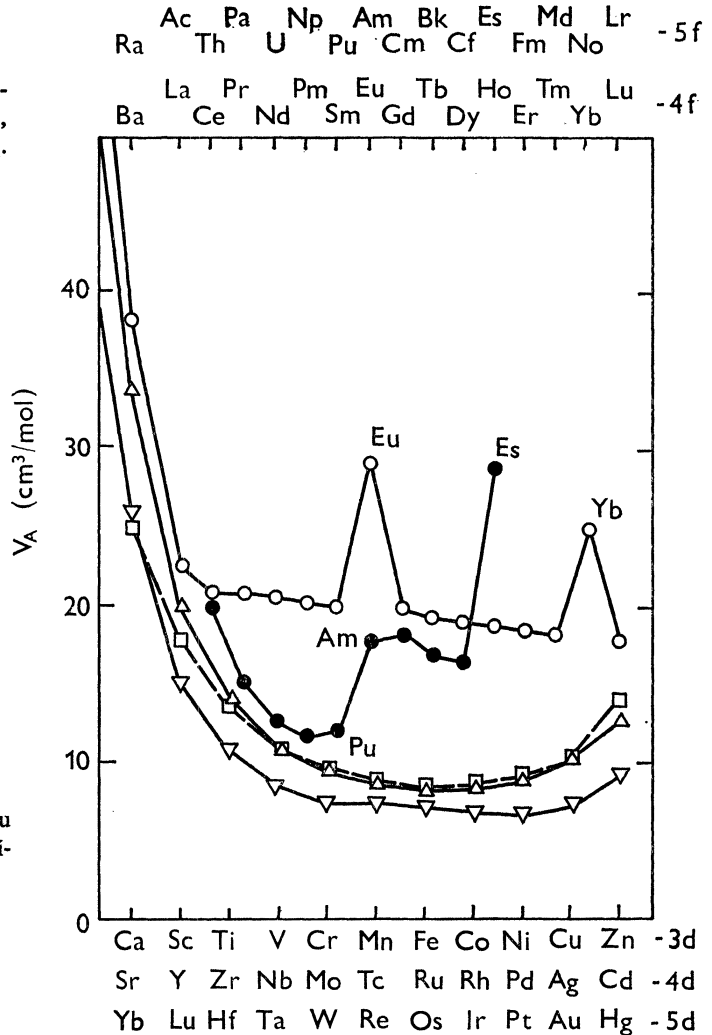
S určitým protipólem se setkáváme u tranzitivních kovů, ve kterých se vzrůstajícím atomovým číslem Z elektrony postupně zaplňují elektronové stavy d . Odpovídající funkce jsou značně prostorově rozlehlé a jejich vzájemný překryv mezi sousedními atomy umožňuje pohyb d elektronů krystalem (říkáme, že jsou itinerantní). V důsledku toho energetické stavy d elektronů vytvářejí pásy široké několik eV, jež jsou protínány Fermiho mezí. Elektrony v těchto stavech se proto podílejí na kovové vazbě. Orbitální moment hybnosti (a s ním spojený orbitální magnetický moment) má nepatrnou střední hodnotu a nepřispívá významně k celkovému magnetickému momentu. Makroskopický magnetický moment může však v důsledku elektron-elektronových ($e-e$) interakcí vzniknout také. Představujeme si jej jako výsledek rozštěpení dvou subpásů, jednoho pro elektrony se spinem nahoru a druhého se spinem dolů.

Pauliho princip (požadavek antisymetrie vlnové funkce při „výměně“ dvou částic) vede k významné apriorní korelaci vzájemného pohybu elektronů a ke snížení energie elektrostatické interakce, mají-li elektrony stejný spin. Nejznámějšími důsledky této (čistě kinematické) korelace jsou feromagnetismus a první Hundovo pravidlo. Matematický rozbor feromagnetismu v kovech není zdaleka ukončen, přestože začal již ve dvacátých letech. Bloch [2] zformuloval základní pravidlo „konkurence“ elektrostatické interakce (která se snižuje při paralelních spinech, a tím vynucené korelaci) a kinetické energie, která se korelací zvyšuje. Jeho výsledek lze zapsat jako požadavek pro vznik feromagnetické nestability, $IN(E_F) > 1$, kde $N(E_F)$ je hustota stavů na Fermiho mezi a I veličina charakterizující snížení $e-e$ interakce při paralelním uspořádání spinů („výměnný“ integrál). Slater [3] upozornil na význam vysoké hodnoty $N(E_F)$ v úzkých $3d$ pásech na konci první periody tranzitivních kovů. Stoner [4] předložil fenomenologickou teorii fázového přechodu spojeného s touto nestabilitou. Významný impuls pro současnou kvantitativní teorii [5] dal J. Hubbard [6]. Kromě významných technických prostředků pro řešení problému přinesly jeho práce dvě podstatné informace. Pro velmi úzký pás (model těsné vazby) je veličina I na první pohled vysoká (řádů 10 eV), protože je rovna energii I_0 interakce dvou elektronů ve stejném atomovém orbitálu. Protože je však velká, způsobuje další (dynamické) korelace mezi elektrony s různým spinem (takže v kritériu feromagnetismu, zvaném nyní Stonerovo, vystupuje veličina $I_{ef} < I_0$, redukována tím více, čím je větší $N(E_F)$).

Mezi tranzitivními kovy se s nejužším d pásem setkáváme u $3d$ kovů; $4d$ a $5d$ vlnové funkce mají větší prostorovou rozlehlost a příslušné d pásy jsou tedy širší. A poněvadž v rámci $3d$ pásu se s nejvyšší hustotou stavů setkáváme poblíž horní hrany pásu, jsou to právě poslední $3d$ kovy, Fe, Co a Ni, u kterých dochází k magnetickému uspořádání.

Charakter $5f$ elektronů v sérii aktinoidů (prostorová rozlehlost $5f$ vlnových funkcí je řadí mezi lanthanoidy a $3d$ kovy) je názorně demonstrován na vývoji kohezních vlastností, jež jsou vyjádřeny molárním objemem (obr. 1). Pro lehké aktinoidy až po Pu prozrazuje výrazný pokles molárního objemu s rostoucím atomovým číslem Z (analo-

Obr. 1. Vývoj molárního objemu v řadách 3d (∇), 4d (Δ), 5d (\square), 4f (\circ) a 5f (\bullet) kovů [7].



Ke snížení molárního objemu dochází vždy v důsledku zesílení kovové vazby.

gický vývoji v sériích tranzitivních kovů) zapojení 5f elektronů do vazby. Pokračujeme-li za americium, 5f stavy se lokalizují a vývoj molárního objemu připomíná sérii lanthanoidů. Skok mezi Pu a Am odpovídá tomu, že 5f elektrony mohou v případě lokalizace lépe stínat přitažlivé působení kladně nabitého atomového jádra na vnější elektrony a atom expanduje. Vývoji lokalizace 5f elektronů v řadě čistých aktinoidů odpovídá také vývoj magnetických vlastností. Magnetická susceptibilita χ lehkých aktinoidů je teplotně nezávislá, pouze postupně rostoucí absolutní hodnota χ prozrazuje postupné zvyšování $N(E_F)$ s rostoucím Z (magnetická susceptibilita elektronového plynu nezávisí na teplotě a je úměrná $N(E_F)$, $\chi = \mu_0 \mu_B^2 N(E_F)$). Pro prvky za Am zjišťujeme existenci dobře definovaného magnetického momentu (s velikostí přibližně odpovídající Hundovým pravidlům) a magnetického uspořádání. Samotné Am je nemagnetické v důsledku kompenzace celkového spinového a orbitálního momentu v souladu s Hundovými pravidly (předpokládaný stav $5f^6$).

Specifické teplo elektronového systému C_e je další veličinou přímo spojenou se situací na Fermiho mezi. Za nízkých teplot je přímo úměrné teplotě T , $C_e = \gamma T$. V rámci jednoelektronové aproximace, tedy případu, kdy elektrony „necítí“ okamžitou polohu elektronů okolních, ale pouze pole odpovídající jejich střednímu působení, nám kvantová statistika podobně jako pro χ dává γ úměrné $N(E_F)$. (Výraz $\gamma = \frac{1}{3}\pi^2 k_B^2 N(E_F)$, odvozený pro elektronový plyn, dává dobré měřítko hodnot γ i v reálných systémech.) V materiálech, kde e–e korelace nejsou pro situaci na Fermiho mezi příliš významné, můžeme ze znalosti hodnoty γ usuzovat přímo na hodnotu $N(E_F)$. Jestliže si γ pro jednoduché (netranzitivní) kovy můžeme charakterizovat hodnotou 1 mJ/mol K^2 , pro tranzitivní kovy již γ dosahuje $5–10 \text{ mJ/mol K}^2$. Pro lehké aktinoidy hodnoty γ postupně rostoucí od 4 mJ/mol K^2 pro Th k 22 mJ/mol K^2 pro Pu vypovídají o zužování pásu na Fermiho mezi. Úplná lokalizace $5f$ elektronů však znamená odsun jejich stavů pod Fermiho mez. Praktickým důsledkem toho je, že se přestávají podílet na hodnotě $N(E_F)$. Poněvadž do specifického tepla mohou při teplotě T přispívat pouze stavy vzdálené od E_F nejvýše o $k_B T$, je pochopitelné, proč pro Am naměříme $\gamma = 2 \text{ mJ/mol K}^2$.

2. Lokalizace $5f$ stavů v intermetalických sloučeninách uranu

Sledování vývoje magnetických a dalších elektronových vlastností v řadě aktinoidů umožňuje nahlédnout do oblasti postupné lokalizace elektronů. O té víme, že je omezena limitními případy lokalizace u $4f$ materiálů a delokalizovaného chování, které je známé u d kovů. Stupeň lokalizace lze do jisté míry měnit spojitě působením vnějších vlivů, jako je tlak a magnetické pole. Mnoho možností nám také nabízí slučování aktinoidů s dalšími prvky. Jsou to právě aktinoidy na pomezí lokalizace $5f$ elektronů, které jsou na tyto vlivy enormně citlivé. Vlivem vzájemného překryvu $5f$ orbitalů na lokalizaci $5f$ elektronů se zabýval koncem šedesátých let americký fyzik Hunter Hill [8]. Navrhl systematiku vlastností sloučenin uranu s přihlédnutím k vzdálenostem nejbližších atomů uranu v látce d_{U-U} . Zjistil, že skutečně velká část látek s velkými d_{U-U} vykazuje značný magnetický moment a magnetické uspořádání za nízkých teplot. Jsou-li atomy U situovány blíže než 340 pm (vzdálenost se dnes nazývá Hillova mez), většina sloučenin je nemagnetických, a to s teplotně nezávislou susceptibilitou a často se supravodivým základním stavem.

Hodnoty koeficientu γ a magnetické charakteristiky nám umožňují sledovat změny šířky $5f$ pásu také ve sloučeninách uranu s dalšími kovy. U látek s d_{U-U} menší, než je Hillova mez, jsou běžné hodnoty $\gamma = 20–40 \text{ mJ/mol K}^2$; rekordmanem je zde sloučenina UAl_2 , s $\gamma = 145 \text{ mJ/mol K}^2$. Pro tak vysoké hodnoty γ nemůžeme však již prostě vypočítat $N(E_F)$. Zúží-li se pás natolik, že se začnou vážně uplatňovat e–e korelace, je γ výrazně zvyšováno nad „holou“ hodnotu danou $N(E_F)$. V tomto případě již nelze použít jednoelektronovou aproximaci. Vyjádříme-li γ ve tvaru, zachycujícím závislost na hmotnosti elektronu m_e : $\gamma \sim m_e k_F$, kde k_F je Fermiho vektor (vlnový vektor elektronu na Fermiho mezi), lze zvýšení γ nad hodnotu plynoucí z modelu elektronového plynu popsat jako zvýšení hmotnosti elektronů na hodnotu m^* , zvanou efektivní hmotnost.

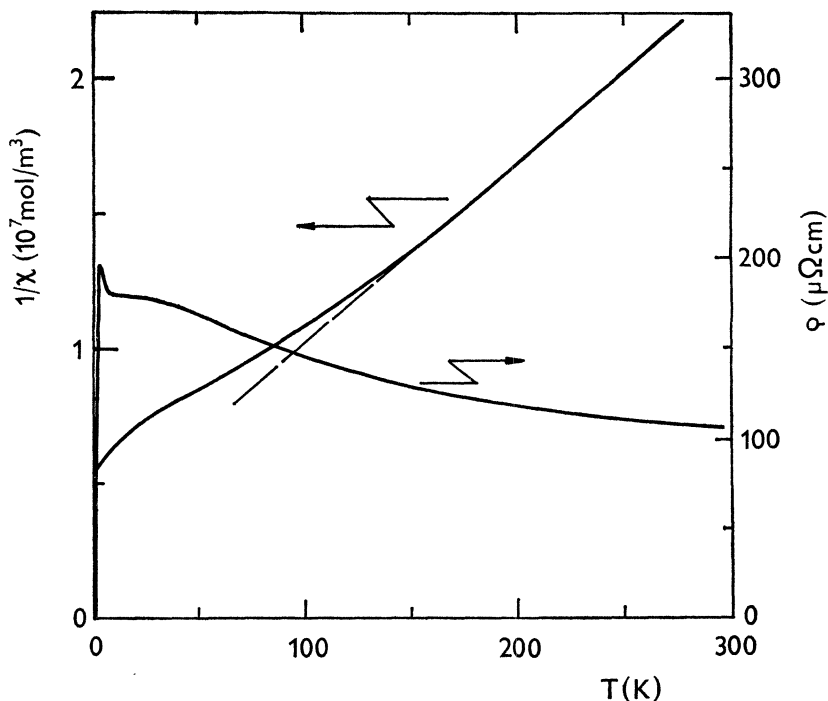
Přirozeně se nabízí otázka, jak vysoko může γ vyrůst. Ve většině sloučenin s d_{U-U} podstatně přesahujícími Hillovu mez dochází obvykle k magnetickému uspořádání. Pod teplotou magnetického uspořádání T_c je u itinerantních magnetik $5f$ pás rozštěpen a velká část stavů je tak z blízkosti E_F odstraněna. V důsledku toho potenciálně vysoké γ klesne.

Od počátku 60. let bylo objeveno několik sloučenin uranu, které by podle všech pravidel měly být magnetické, avšak očekávaný magnetický fázový přechod nebyl zjištěn. Jedním z charakteristických znaků těchto látek je extrémně vysoká hodnota γ (přesahující i 1000 mJ/mol K^2), poskytující tak vysoké efektivní hmotnosti m^* . Proto se pro tyto látky vžil název systémy s těžkými fermiony (popř. přímo s těžkými elektrony, i když vysoké m^* přísluší elektronu „oděnému“ do vzájemných interakcí s ostatními elektrony). Jejich objev vedl ke vzniku celého nového odvětví fyziky.

3. Fyzika systémů s těžkými fermiony

Jednotlivé látky s extrémně vysokým γ se od sebe dost liší. Zkusme se podívat na jednu z nich, UBe_{13} . Vzhledem k $d_{U-U} = 513 \text{ pm}$ bychom oprávněně očekávali přítomnost lokalizovaných magnetických momentů a magneticky uspořádaný základní stav. Teplotní závislost magnetické susceptibility za vyšších teplot (nad 150 K) vykazuje skutečně Curieův-Weissův zákon se zápornou hodnotou $\Theta_p = -53 \text{ K}$, což je běžné u antiferomagnetik (obr. 2). V nižších teplotách roste χ pomaleji a magnetický fázový přechod není pozorován, nicméně χ dosahuje relativně vysokých hodnot. Teplotní závislost elektrického odporu této sloučeniny se liší od běžných představ o chování kovů. Místo spontánně rostoucí závislosti s lineární vysokoteplotní částí byl zjištěn komplikovaný průběh, charakterizovaný ostrým maximem při $T = 2 \text{ K}$ a přibližně exponenciálním poklesem za vyšších teplot. Také absolutní hodnoty odporu jsou přibližně o řád vyšší, než je běžné u látek s nižším γ . To ukazuje na velmi silnou vazbu mezi elektrony, které zprostředkují transport proudu (s , p a d), a $5f$ elektrony. Měřením C_e za nízkých teplot zjistil Hans-Rudiger Ott se spolupracovníky z Konfederální techniky v Curychu a Národní laboratoře v Los Alamos hodnotu $\gamma \approx 1100 \text{ mJ/mol K}^2$ ($m^* \approx 10^2 m_e$). Jejich článek v Physical Review Letters [9] otevřel v roce 1983 skutečnou „těžkofermionovou“ éru ve fyzice kovů, i když látky s vysokým γ byly zjištěny již dříve mezi sloučeninami ceru. To, co však vzbudilo největší pozornost, je supravodivost sloučeniny UBe_{13} . Tento výsledek nesmírně překvapuje u látky, kde vše ukazuje na silné magnetické korelace. Vždyť běžná supravodivost, založená na pojmu Cooperových párů elektronů s antiparalelně orientovanými spiny, je vždy prudce narušována interakcemi vnesenými do supravodiče např. příměsí několika procent magnetických iontů vzácných zemin.

Supravodivý přechod při $T_c = 0,97 \text{ K}$ byl shodou okolností pozorován již v „prehistorických“ dobách, v roce 1975 [10], kdy tento jev byl sice neprávem, ale v té době zcela pochopitelně přisouzen minoritní fázi (vyprecipitovaným filamentům čistého uranu). Teprve měření specifického tepla v milikelvinové oblasti [9] ukázalo, že do supravodivého stavu přechází celý objem materiálu. Navíc velikost skoku specifického tepla



Obr. 2. UBe_{13} — Teplotní závislosti měrného elektrického odporu (ρ) a reciproké magnetické susceptibility ($1/\chi$) sloučeniny UBe_{13} [9]. Vzrůst odporu s klesající teplotou lze obecně chápat jako příznak zesíleného rozptylu vodivostních elektronů na relativně lokalizovaných $5f$ stavech, který pro případ silné hybridizace lze popsat jako rezonanční záchyt. Drastický pokles odporu za nízkých teplot, jež je pro těžkofermionové materiály charakteristický, se vysvětluje jako přechod do režimu, ve kterém dochází ke koherenci rezonančních záchytů.

při T_c ukazuje, že supravodivost je svázána přímo se systémem velmi těžkých kvazičástic [9].

Nečekaná supravodivost u UBe_{13} vedla ke spekulacím, že není způsobena běžným mechanismem, tj. párováním elektronů z okolí E_F způsobeným interakcí elektronů s fonony [11, 12]. Jako pravděpodobný mechanismus se nejčastěji uvažuje výměna magnetických spinových fluktuací, na jejichž existenci ukazuje vysoká magnetická susceptibilita. Nekonenční modely uvažují také místo antiparalelního (singletního) párování spinů párování paralelní (tripletní). Výsledný nenulový spin elektronového páru vede k závažným důsledkům v symetrii supravodivého stavu a k odolnosti supravodivého stavu vůči pronikání vnějšího magnetického pole [11, 12]. Neobyčejnou imunitu vůči destrukci magnetickým polem skutečně objevili Brian Maple a jeho kolegové z kalifornské univerzity [13]. Zjištěná teplotní derivace horního kritického pole (UBe_{13} je supravodič II. druhu) 200 T/K při T_c daleko přesahuje cokoli kdy pozorovaného a je krajně neobvyklá při tak nízké hodnotě T_c . Neobvyklost supravodivosti v UBe_{13} je dokumentována také teplotní závislostí útlumu ultrazvuku v supravodivém stavu. Ten v běžných

supravodičích sleduje exponenciální závislost díky tepelné excitaci elektronů přes energetickou mezeru na Fermiho mezi, typickou pro BCS teorii. Betram Batlogg s kolegy z Bellových laboratoří místo toho zjistili u UBe_{13} závislost mocninnou [14]. Z toho vyplývá, že energetická mezera není vyvinuta alespoň v některých částech Fermiho plochy. Ačkoli přímý důkaz tripletního párování zatím chybí, je již vypracován teoretický popis, vycházející z analogie se supratekutým ^3He , ve kterém dochází k tripletnímu párování jaderných spinů. Na tomto základě bylo předpověděno dokonce několik různých supravodivých fází lišících se symetrií.

Kromě UBe_{13} známe ještě dva „těžkofermionové“ supravodiče, oba s četnými rysy supravodivosti nekonvenční. Jsou to CeCu_2Si_2 ($\gamma = 1100 \text{ mJ/mol K}^2$) a UPt_3 ($\gamma = 460 \text{ mJ/mol K}^2$) [11]. Fyzikální vlastnosti všech těchto látek se při snižování teploty k absolutní nule dramaticky mění. Jak již bylo doloženo na příkladu UBe_{13} , magnetická susceptibilita za vyšších teplot odpovídá systému lokalizovaných magnetických momentů s poměrně slabou vzájemnou interakcí. Velikost momentů je blízká hodnotám pro volné atomy. Vývoj magnetických vlastností během snižování teploty si lze představit jako kondenzaci do stavu bez magnetického uspořádání, ve kterém jsou lokální magnetické momenty potlačeny v důsledku silných interakcí s vodivostními elektrony. Překvapivě vysoká hodnota magnetické susceptibility v nízkých teplotách odpovídá systému itinerantních elektronů s hustotou stavů na E_F o dva nebo více řádů vyšší než u normálního kovu.

Jsou však známy také „těžkofermionové“ látky, ve kterých k magnetickému uspořádání (antiferomagnetického typu), byť značně redukováných momentů, dojde. Tyto materiály nejsou supravodivé a hodnoty γ jsou poněkud nižší. Tento fakt lze vysvětlit odsunem části vysoké hustoty stavů z Fermiho meze nebo spíše změnou spektra magnetických fluktuací pod teplotou uspořádání (sníží se hustota kvazičásticových stavů v nízkých energiích, místo toho se objeví excitace magnonového typu s vyššími charakteristickými energiemi). Sem patří např. U_2Zn_{17} ($\gamma = 500 \text{ mJ/mol K}^2$) nebo UCd_{11} ($\gamma = 840 \text{ mJ/mol K}^2$) [11]. Existuje však také sloučenina URu_2Si_2 , u které je při poměrně ještě dost vysoké hodnotě γ zjištěna v základním stavu supravodivost i magnetické uspořádání. Velikost uspořádaných magnetických momentů, určená difrakcí tepelných neutronů, je pouhých $0,03 \mu_B$ [15].

Kromě běžných makroskopických metod se elektronová struktura zmíněných materiálů samozřejmě studuje také pomocí všech dostupných metod mikroskopických. Fotoelektronová spektroskopie, dnes nejmocnější nástroj studia elektronové struktury, ukazuje vždy výrazný f -charakter stavů v okolí E_F . I když energetické rozlišení nedostačuje ani při excitaci synchrotronovým zářením, zdá se, že za vysoké hodnoty γ není odpovědný pouze extrémně úzký pás f -stavů na E_F . Alespoň v případě sloučenin uranu je šířka $5f$ pásu vždy minimálně 1 eV a vzrůst γ je důsledkem $e-e$ interakcí, jež dávají vznik kvazičásticím, excitovaným již při nízkých energiích. Tento obraz je potvrzen studiem de Haas-van Alphenova jevu. Zjištěné efektivní hmotnosti kvazičástic na Fermiho ploše řádově velmi dobře souhlasí s hodnotami očekávanými z vysokých hodnot γ . Přitom pozorovaná geometrie kvazičásticové Fermiho plochy přibližně souhlasí s geometrií „jednoelektronové“ Fermiho plochy, získané teoretickými výpočty za před-

pokladu zapojení $5f$ elektronů do vazby. To plně potvrzuje výskyt značně delokalizovaných $5f$ elektronů v reálných těžkofermionových sloučeninách [16].

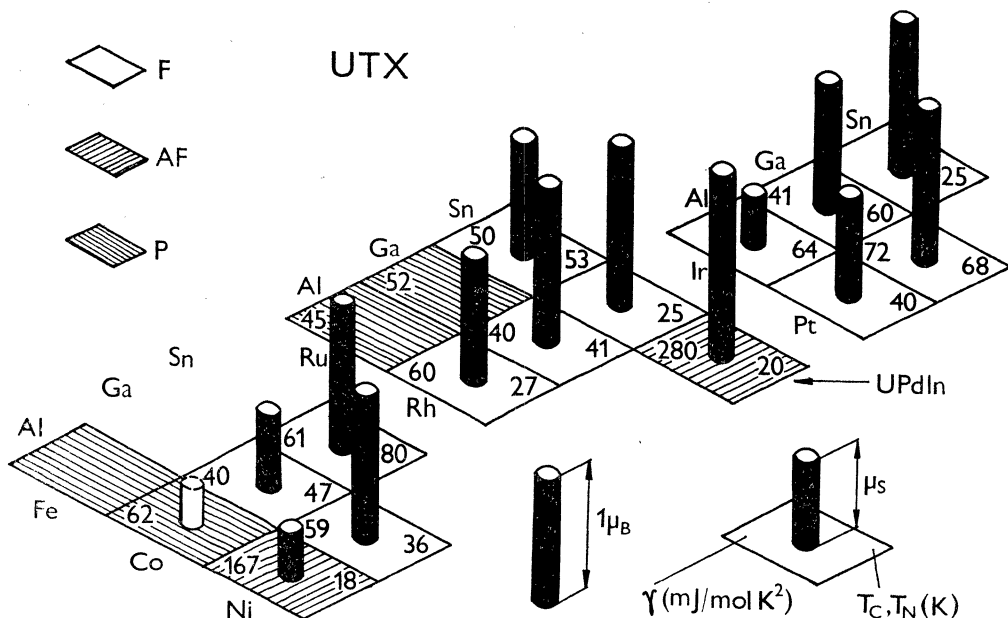
4. Existuje systematika?

Z fyzikálních informací dnes ještě není zcela zřejmé, proč mají vysoké γ látky právě zmíněné a proč dochází k určitému konkrétnímu typu základního stavu. Jedna cesta řešení těchto problémů je nesoustředit se pouze na vlastnosti typických „těžkofermionových“ materiálů, ale studovat projevy látek v průběhu změn lokalizace $5f$ elektronů. Stupeň lokalizace lze do jisté míry systematicky ovlivňovat, např. chemickým okolím atomů uranu v různých sloučeninách. Vliv chemického okolí souvisí s tím, proč existují sloučeniny s velkým d_{U-U} , které se přičítají Hillovu pravidlu a nedochází u nich k magnetickému uspořádání. Příčinou je hybridizace $5f$ -stavů se s , p a d stavy okolních atomů (ligandů) [17, 18], kterou si lze představit jako přeskoky elektronů mezi vodivostními, tj. itinerantními stavy a značně lokalizovanějšími $5f$ stavy. Delokalizace $5f$ elektronů je tak zprostředkována přeskokem do stavů, ve kterých se mohou volně pohybovat krystalem. Podmínky pro tuto hybridizaci jsou příznivé zvláště v případě výrazného prostorového i energetického překryvu $5f$ vlnových funkcí s vlnovými funkcemi ligandů [18]. Jestliže další chemická komponenta sloučeniny je tranzitivní kov, záleží, kam jsou v energetickém spektru elektronů situovány d stavy. Vzhledem k tomu, že uran i další aktinoidy jsou silně elektropozitivní, stavy $5f$ jsou ve sloučeninách s tranzitivními kovy stále v bezprostředním okolí E_F . Podobně nízkou elektronegativitu jako uran vykazují prvky z levé části sérií tranzitivních kovů, vysoká hustota d stavů se překládá přes stavy $5f$ a dostáváme silně hybridizovaný $5f-d$ pás protínaný Fermiho mezí. Pohybujeme-li se směrem doprava v řadě tranzitivních kovů, roste jejich elektronegativita, d stavy se odsouvají z Fermiho meze do vyšších vazebných energií. Tím klesá energetický překryv $5f$ a d stavů a jejich hybridizace; $5f$ stavy se stávají více lokalizovanými, $5f$ pás se zužuje. Tento fakt lze nejlépe ilustrovat na velké skupině sloučenin se stejnou strukturou (viz obr. 3).

Obecně lze říci, že těžkofermionové materiály lze situovat do skupiny látek, ve kterých je vyloučen překryv $5f$ vlnových funkcí (velké d_{U-U}) a hybridizace $5f$ stavů se s , p , d stavy je dostatečně slabá. V tomto případě je na Fermiho mezi přítomen úzký pás $5f$ stavů, $e-e$ korelace mezi $5f$ elektrony jsou silné, avšak ne natolik, aby došlo k běžnému magnetickému uspořádání. Dojde-li u materiálu s vysokým γ k uspořádání, pak interakce mezi magnetickými momenty sousedních atomů uranu je jen průvodním jevem silnější interakce $5f$ momentů s okolím, jež je spojena s hybridizací. To, že může dojít k magnetickému uspořádání na pozadí interakcí snažících se destabilizovat magnetické momenty, patří k dalším překvapením těžkofermionových systémů.

Třebaže nyní přibližně víme, kde lze „těžkofermionové“ chování zhruba očekávat, nejsme je schopni u jednotlivých látek predikovat. Zmíněné systematické studie ukazují, že v řadě případů nedochází v okolí nástupu magnetismu k výraznému zvýšení γ . To může být způsobeno např. zesílením „magnetických“ interakcí díky neúplnému zaplnění d stavů příslušných tranzitivních kovů. Nevyřešena zůstává také otázka, jak

je ovlivněna vysoká hodnota γ neuspořádaností krystalové mříže. Ta nutně vzniká v kvazibinárních nebo kvaziternárních systémech, připravených substitucí s cílem dostat se ke skutečnému nástupu magnetismu při zvyšování lokalizace $5f$ elektronů co nejlíže.



Obr. 3. Schematický diagram ilustrující vývoj některých vlastností (typ základního stavu, spontánní magnetický moment μ_S (u sloučeniny UCoAl pouze magnetickým polem indukovaný moment), teplotu magnetického uspořádání $T_{C,N}$ a hodnotu γ) ve velké skupině sloučenin UTX, kde T je tranzitivní a X netranzitivní kov [7]. Všechny tyto sloučeniny mají stejnou krystalovou strukturu (hexagonální typu ZrNiAl). Postupné zaplňování d stavů podél sérii tranzitivních kovů vede ke snižování hybridizace $5f$ stavů s d stavy tranzitivního kovu T a v důsledcích k postupné lokalizaci $5f$ stavů a vzniku magnetického uspořádání. Lze pozorovat i podobný vliv rostoucího atomového objemu prvku X (roste od Al k Sn, In), vedoucí k zvětšení meziatomových vzdáleností. V tomto případě jde o redukci hybridizace se s a p stavy netranzitivního prvku. V tomto systému sloučenin vede tedy redukce hybridizace k vývoji od paramagnetik s teplotně nezávislou susceptibilitou a nízkým γ k feromagnetikům se značnou hodnotou magnetického momentu. Podíváme-li se podrobněji na oblast přechodu k magnetickému uspořádání, zjistíme, že tento proces lze chápat jako zpomalení spinových fluktuací (snížení teploty spinových fluktuací T_{sf}), které však není provázeno vzrůstem γ v koncentračním průřezu příslušného kvaziternárního systému (např. U(Ru $_1-x$ Rh $_x$)Al). Extrémně vysoké hodnoty γ se naopak objevují u dvou antiferomagnetik: UNiAl (167 mJ/mol K 2) a UPdIn (280 mJ/mol K 2), kde lze na základě výše uvedených úvah očekávat nejslabší hybridizaci $5f$ stavů uranu s d stavy tranzitivního kovu.

5. Těžké fermiony v jiných systémech

Přes singulární postavení lehkých aktinoidů v Mendělejevově periodické soustavě prvků lze najít určitou analogii v ceru a jeho sloučeninách. Ze 14 lanthanoidů je totiž

cer nejbliže k destabilizaci $4f$ stavů, které jsou v relativní blízkosti Fermiho meze. Zesílená vazba s vodivostními elektrony vede ke kompenzaci $4f$ momentů (a k zániku magnetického uspořádání) spiny polarizovaných vodivostních elektronů, jež jsou v okolí Ce iontů vázány pod teplotou T_K . Důsledkem tohoto tzv. Kondova jevu je vznik velmi ostrého maxima hustoty kvazičásticových stavů (Abrikosovova-Suhlova rezonance) v bezprostřední blízkosti E_F a s tím spojený výrazný vzrůst hodnot γ , které mohou přesáhnout i hodnoty zjištěné ve sloučeninách lehkých aktinoidů. S tímto jevem jsou spojeny další anomálie v elektronových vlastnostech (např. v teplotní závislosti elektrického odporu). V některých případech ($CeCu_2Si_2$ [19]) se dokonce pozoruje supravodivost. Avšak přímé experimenty typu měření de Haas-van Alphenova jevu ukazují, že $4f$ stavy zde do vazby zapojeny nejsou (nejsou přítomny na Fermiho ploše). Vyšší stupeň delokalizace $5f$ stavů ve sloučeninách uranu odpovídá spíše situaci v tzv. materiálech se smíšenou valencí, ve kterých posun $4f$ stavů až k Fermiho mezi, a tedy zesílení jejich hybridizace se stavy vodivostních elektronů, způsobuje neceločíselné střední obsazení (časové fluktuace mezi stavy $4f^0$ a $4f^1$ u Ce). V tomto režimu však zjišťujeme již hodnoty γ , které jsou o jeden až dva řády nižší.

Podobně jako např. u uranových sloučenin také systematický vývoj elektronových vlastností intermetalických sloučenin ceru ukazuje dominantní vliv hybridizace $4f$ stavů se stavy vodivostních elektronů na stupeň delokalizace $4f$ stavů. Tak se výsledky studia těžkofermionových systémů stávají vlastně indikátorem při testování obecných tendencí ve vývoji elektronové struktury intermetalických sloučenin.

Výsledky experimentálního i teoretického studia nových jevů (spojených s prostorově časovými korelacemi) v systémech, jejichž elektronová struktura se vyznačuje úzkým f -pásem v blízkosti Fermiho meze, mají také hluboký dopad na materiálové inženýrství. Na druhé straně tato vzrušující fyzika stimuluje vývoj nových metod získávání informací o mikrostruktuře hmoty. Vždyť zatím poslední senzace „těžkofermionové“ fyziky, indikace magnetického uspořádání UBe_{13} v oblasti milikelvinových teplot, je výsledkem použití nové experimentální metody studia spinových relaxací μ -mezónů v pevné látce. Magnetické momenty okolo $0,001 \mu_B$ by v UBe_{13} nemohly být zjištěny žádnou jinou do dneška známou metodou.

Literatura

Pro studium širších souvislostí elektronové struktury a magnetických a dalších elektronových vlastností lze doporučit:

C. KITTEL: *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha 1985.

R. KUŽEL, M. SAXLOVÁ, J. ŠTERNBERK: *Úvod do fyziky kovů II*, SNTL/Alfa, Praha 1985.

[1] PEIERLS R. E.: *Quantum Theory of Solids*. London, Oxford University Press 1954.

[2] BLOCH F.: *Z. Phys.* 57 (1929), 545.

[3] SLATER J. C.: *Phys. Rev.* 35 (1930), 509; 369 (1930), 57.

[4] STONER E. C.: *Proc. Roy Soc. A* 165 (1938), 372; 169 (1939), 339.

[5] CAPELLMANN H., ed.: *Metallic Magnetism*. Springer 1987.

[6] HUBBARD J.: *Proc. Roy. Soc. A* 276 (1963), 238; 277 (1963), 237; 281 (1964), 401.

- [7] SECHOVSKÝ V. a HAVELA L.: *Actinide Intermetallics*, v: *Handbook of Ferromagnetic Materials*. Ed. E. P. WOHLFARTH and K. H. J. BUSCHOW. Amsterdam, North-Holland 1988, 309.
- [8] HILL H. H., v: *Plutonium 1970 and Other Actinides*, Ed. W. H. MINER. New York, AIME 1970, 2.
- [9] OTT H. R., RUDIGIER H., FISK Z., SMITH J. L.: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), 1595.
- [10] BUCHER E., MAITA J. P., HULL G. W., FULTON R. C., COOPER A. S.: *Phys. Rev.* B11 (1975), 440.
- [11] STEWART G. R.: *Rev. Mod. Phys.* 56 (1984), 755.
- [12] FISK Z., HESS D. W., PETHICK C. J., PINES D., SMITH J. L., THOMPSON J. D., WILLIS J. O.: *Science* 239 (1988), 33.
- [13] MAPLE M. B., CHEN J. W., LAMBERT S. E., FISK Z., SMITH J. L.: *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), 477.
- [14] BATLOGG B., BISHOP D. J., GOLDING B., VARMA C. M., FISK Z., SMITH J. L., OTT H. R.: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 1319.
- [15] BROHOLM C., KJEMS J., BUYERS W. J. L., PALSTRA T. T. M., MENOVSKY A. A., MYDOSH J. A.: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 1467.
- [16] TAILLEFER L., NEWBURY R., LONZARICH G. G., FISK Z., SMITH J. L.: *J. Magn. & Magn. Mater.* 63–64 (1987), 372.
- [17] DONIACH S., v: *The Actinides: Electronic Structure and Related Properties*. A. J. FREEMAN and J. B. DARBY, JR., editors. Academic Press, New York 1974, vol. II., p. 51–72.
- [18] KOELLING D. D., DUNLAP B. D., G. W. CRABTREE: *Phys. Rev.* B31 (1985), 4966.
- [19] STEGLICH F., AARTS J., BREDL C. D., LIEKE W., MESCHÉDE D., FRANZ W., SCHAEFER H.: *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979), 1892.

vyučování

KLASICKÝ A KVANTOVÝ SVĚT
VE ŠKOLE A DOOPRAVDY

Bedřich Velický, Praha

1. Vymezení tématu

Společenská relevance kvantové fyziky v době atomové energie a samočinných počítačů je zřejmá. Její kulturní význam je rovněž uznáván: změnila základním způsobem obraz světa. Není divu, že se stává součástí všeobecného i speciálního vzdělání. Právě při snahách o širokou diseminaci kvantové teorie se však ukazu-

je, že téměř šedesát let vývoje jí ani nezaručilo všeobecné přijetí a věcnou, propedeutickou zralost. Snad nejobtížnější stránkou je vztah kvantového světa ke světu „klasickému“, přesněji k naivně realistické interpretaci světa nám fenomenologicky dostupného, jejímž posledním zjemněním je klasická fyzika 19. století. Právě tento vztah je však centrální pro elementární kurzy na úrovni nejnižších ročníků vysokých škol, tím spíše škol středních. Didaktickému zpracování základů kvantové teorie se věnovalo mnoho úsilí a mnohého bylo dosaženo. Úspěchy však nejsou všeobecné, jak ukazují např. nedávné práce na experimentálních učebnicích fyziky pro gymnázia. Cílem tohoto příspěvku je nikoli suplovat tolik potřeb-

Přetištěno z publikace: *Pedagogicko-fyzikální seminář „Nové impulsy“* — Seminární materiály 8. Red. M. ČERNOHORSKÝ a J. JANÁS. Brno, OS Pedagogická fyzika FVS JČSMF 1984, 24.

Autor, RNDr. BEDŘICH VELICKÝ, CSc. (1938), je vědeckým pracovníkem Fyzikálního ústavu ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8.