



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE SALES CUBICAS DE URANIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

PRESENTA:

PISANTY BARUCH, ALEJANDRO

ASESOR: VAREA, CARMEN

Ciudad Universitaria, Distrito Federal,

1953



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

MAESTRIA

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE SALES CUBICAS DE
URANIO

Pisanty Baruch, Alejandro

S/A

Contenido	Página
Resumen	1
Introducción	5
Propiedades Ópticas	9
Dispersión de Neutrones	13
Propiedades Magnéticas	21
Estudios Teóricos	27
Dispersión Múltiple y Actínidos	39
Discusión y Conclusiones	43
Referencias	44
Figuras	54
Apéndice 1: referencia 151	
Apéndice 2: Estudio teórico de la constante dieléctrica del UTe (referencia 152)	

A la memoria de mi padre.

Sólo cuando algún feliz accidente hace que las actividades que tenemos asignadas parezcan obedecer a la disposición particular de nuestro temperamento podemos paladear las delicias del auto-engaño completo.

J. Conrad

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo no se hubiera realizado sin las aportaciones del Dr. Jaime Keller y la Dra. Carmen Varea; a ellos agradezco sus enseñanzas, su paciencia y su resistencia a la provocación. Agradezco entusiastamente a la Sra. Irma Vigil de Aragón su excelente y siempre amistoso trabajo en la preparación del manuscrito. Los cálculos a que se refiere este texto fueron posibles sólo gracias a la colaboración de Carmen de Teresa y Emilio Orgaz, y se llevaron a cabo en el CSC de la U.N.A.M. Consigno con gusto mi deuda con la Biblioteca de la División de Estudios de Posgrado por el apoyo que recibí de la Sra. Delia Pombo de Sánchez y de Heriberto, Luis y Agustín. En el balance final, los méritos de este trabajo se deben a las personas aquí citadas y a otros que, con seguridad pero sin intención, no se mencionan.

RESUMEN

Los actínidos forman compuestos con grados variables de localización electrónica; en particular las sales del uranio con elementos de los grupos V y VI, con estructura de sal de roca, presentan un grado de localización 5f intermedio entre el de los 4f de las tierras raras y los 3d de los metales de transición. Esto ha quedado en evidencia en distintos estudios experimentales y teóricos.

Los estudios de fotoemisión muestran a los electrones 5f en una banda estrecha al nivel de Fermi, originando una polarización negativa de los espines de los electrones d por el fenómeno de exclusión espectral. Las mediciones de fotoemisión con resolución angular están bien descritas por los cálculos basados en teoría de bandas. La interpretación de los espectros sigue teniendo puntos pendientes, especialmente en lo que respecta a "efectos de muchos cuerpos" que son aún más importantes en los experimentos de fotoemisión inversa. Creemos que una descripción correcta de los experimentos deberá basarse en la idea de ocupación fraccional incluyendo estados parcialmente ocupados abajo del nivel de Fermi.

De los experimentos de reflectividad se deduce que las sales UX son metálicas; además se derivan de los experimentos esquemas de bandas consistentes con los calculados por el método de cúmulos. Hemos calculado esas bandas en un trabajo, y en otro hemos encontrado que las probabilidades de transición no añaden estructura a los espectros.

La experimentación con neutrones ha permitido conocer el momento magnético local (nuestros cálculos son consistentes con ese dato), configuración electrónica, acoplamientos polieletrónicos, efectos de intercambio. Estos resultados están descritos sólo parcialmente por la teoría de campo cristalino. Además, en esta línea experimental se ha establecido la presencia de estructuras magnéticas complejas.

Otras propiedades magnéticas son consistentes con la formación de una banda 5f. Hay una discrepancia entre los momentos magnéticos medidos por neutrones y por técnicas macroscópicas, la cual se ha entendido como una polarización negativa de los electrones de conducción. La anisotropía magnética de estos cristales es enorme. Se han podido establecer los diagramas de fases magnéticos de varias soluciones sólidas UX-UY, pero no se han establecido definitivamente los mecanismos de interacción que originan las distintas fases con todas las características de cada una.

Los estudios teóricos iniciales asignaban a los electrones 5f un papel pasivo que hoy se ha abandonado; uno de los problemas más antiguos, la valencia del U en sus compuestos, sigue sin respuesta definitiva. Se entienden hoy parcialmente los ordenamientos magnéticos a través de la teoría RKKY suplementada con el efecto de superintercambio, si bien es cierto que los descubrimientos más recientes parecen exigir una teoría más detallada, como la Coqblin-Schrieffer.

Está bien establecido el importante papel que juega la

distancia entre átomos de U vecinos para determinar la posible presencia de momentos magnéticos en las sales. La teoría de campo cristalino muestra un éxito parcial, casi seguramente porque supone menos covalencia que la que realmente se presenta; de hecho algunas autoridades del campo han señalado que en el fondo se requiere un modelo tipo orbitales moleculares. Por su parte las aplicaciones de la teoría de bandas han logrado mejores concordancias con experimentos conforme se ha acudido a métodos más evolucionados. Las teorías fenomenológicas-termodinámicas tienen incluso alcance predictivo.

Otro tipo de teorías ha dado lugar al concepto de estado ligado virtual, que sigue atrayendo a muchos investigadores. Estos modelos, superados en ciertos aspectos por un modelo de transiciones localizado-itinerante que en sí no es muy útil, se relacionan con teorías recientes de ocupación fraccional muy conectadas a nivel conceptual con el manejo e interpretación de nuestros propios cálculos.

Nuestra aportación ha consistido en continuar el trabajo en el método de cúmulos, con un sustancial aumento en la experiencia del tratamiento necesario para bandas estrechas. De aquí hemos obtenido acceso a la estructura electrónica, al problema de ocupación -en la forma en que conecta con el problema localizado-itinerante- al momento magnético local, a la espectroscopía (fotoemisión y reflectividad) y a la determinación de covalencia y de contribuciones al enlace en materia condensada. Especí-

ficamente para UTe evaluamos la anchura de la banda f (aprox. 1 eV) y el momento magnético local ($2.00 \mu_B$ /f.u.); además, encontramos que es importante el enlace U·f - Te·d y que las probabilidades de transición no introducen estructura adicional en el espectro de reflectividad.

INTRODUCCION.

El objeto de estudio del presente trabajo, la estructura electrónica de las sales cúbicas de uranio, ha atraído persistentemente la atención de numerosos investigadores en los últimos años. Es notorio que muchos de los grupos dotados con técnicas muy poderosas han abordado este problema por diversas razones que le confieren importancia: en este terreno se están probando diversos conceptos generados para entender a los metales de transición y a las tierras raras. Los actínidos constituyen un territorio intermedio, frecuentemente pantanoso, en el cual nada parece funcionar del todo. Este reto se centra en las propiedades intermedias de localización de los electrones 5f: ni tan localizados como los 4f de las tierras raras, ni tan itinerantes como los d de los metales de transición.

De tal situación deriva que sean difíciles de describir las propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y aún las cristalográficas de los actínidos y sus compuestos. No es fácil, como en otros sistemas, jerarquizar por importancia las interacciones de intercambio, correlación, campo cristalino, espín-órbita, etc., y por otra parte las teorías que se han propuesto incluir todos los efectos o son imposibles de llevar a un cálculo a la vez realista y practicable, o bien quedan en términos de tantos parámetros ajustables que carecen de todo valor fundamental.

Se plantea así un desafío enorme para un grupo de investigación dotado de alguna herramienta bien definida: por un

lado, emplear todo el poder de la herramienta para buscarle límites a ella misma, para encontrar su máximo alcance y en el camino mostrar qué información útil, qué elemento de comprensión, aporta al campo de actínidos; por otra parte, aprender de los límites encontrados qué mejoras técnicas, qué avances conceptuales requiere esta herramienta, y eventualmente practicar estos cambios. En la investigación sobre actínidos un proceso como éste, practicado por numerosos grupos de trabajo, ha llevado además a echar una nueva mirada, a través de una óptica diferente, al resto de la tabla periódica.

Podemos ilustrar lo dicho en forma específica para el trabajo correspondiente a la presente tesis: desarrollamos un cálculo de estructura electrónica para el UTe que mostró las dificultades específicas del método de cúmulos en su forma actual para el tratamiento de bandas estrechas, y que nos enseñó a interpretar en términos de enlaces químicos a los coeficientes de dispersión múltiple. Las aportaciones consecuentes al campo de actínidos fueron una ratificación de las anchuras de banda $5f$ y su posición relativa al nivel de Fermi, la demostración del origen de la polarización negativa de fotoelectrones con base en el fenómeno de exclusión espectral, y la primera ilustración de la presencia de enlaces con los electrones d del anión en compuestos de U con estructura de sal de roca. En un segundo cálculo mostramos la monotonía en la dependencia entre probabilidades de transición y la frecuencia de la radiación incidente, lo cual da substancia a los esquemas de bandas basados en los espectros de reflectividad.

El segundo movimiento del proceso ha significado para nosotros conocer los límites generales para las aproximaciones mono-electrónicas en el caso de bandas estrechas, por un lado, y por otro se ha traducido en la necesidad de extender y adaptar las capacidades de nuestros programas de cálculo, concretamente en lo que respecta a efectos relativistas, simetrización, y perfeccionamiento de las condiciones de inmersión (esfera exterior).

Estamos convencidos de la vigencia actual del método de cúmulos para estudios en actínidos, particularmente con los perfeccionamientos del párrafo anterior. Esta tesis será en buena parte el hilo conductor de la presente exposición. Para sustanciarla, así sea preliminarmente, describiremos la situación actual del estudio de las sales cúbicas de uranio, con particular énfasis en el UTe como ejemplo, e incluyendo desde luego aspectos relevantes del campo de actínidos en general.

El cuadro que pintaremos es, a grandes rasgos, el de una sal con estructura de sal de roca, metálica, con constante de malla de 6.155 \AA , temperatura de Curie 102K , temperatura de Curie-Weiss 105K , ferromagnética, fuertemente anisotrópica, con una banda f de unos 2 eV de anchura capaz de excluir de su vecindad a la banda d. Redondearemos esta información con cierta amplitud refiriéndonos al resto de los UX, con X elementos de los grupos V ó VI, indicando lo que de ellos se sabe a través de mediciones magnéticas clásicas y las que emplean neutrones, de mediciones ópticas, marginalmente otros tipos de mediciones, y a través de estudios teóricos. En una sección independiente mostraremos detalles de las aplicaciones ya hechas del método

de cúmulos a problemas de actínidos, con el doble objeto de sintetizar del campo lo que nos atañe directamente, y de mostrar cuál es, y cuál más puede ser, el beneficio obtenido al estudiar sistemas de actínidos por el método de cúmulos.

PROPIEDADES OPTICAS.

Los estudios de propiedades ópticas más relevantes para nuestro trabajo han sido los de fotoemisión en sus distintas variantes y los de reflectividad. Unos y otros requieren de monocristales perfectos y grandes, pero esto es particularmente cierto para reflectividad, donde una superficie en mal estado puede volver totalmente estéril cualquier medición. Por esta razón, las mediciones básicas de fotoemisión son muy anteriores a las de reflectividad.

De hecho, los primeros espectros de fotoemisión para US datan de 1971 (1), (2). En ellos aparece un pico 1 eV abajo del nivel de Fermi cuya intensidad aumenta rápidamente con $h\nu$, que se lleva hasta 41 eV. Este comportamiento, característico de estados de d alta (3), (4), permite identificar a ese pico como d - f . Los estados de carácter p forman un pico ancho, entre 2.3 y 7 eV abajo del nivel de Fermi. Años más tarde, Erbudak y colaboradores (5), encuentran que los fotoelectrones tienen polarización contraria a la magnetización del cristal, cerca del nivel de Fermi, y asignan a éstos carácter d . Esta situación se explica en términos de la exclusión espectral f - d , que hace que haya más electrones d del espín minoritario entre los f , al nivel de Fermi (6).

La misma polarización negativa de los electrones d se detecta en USE (7), UTe (8), y UTe_xSb_{1-x} (9). Los cálculos por el modelo de cúmulos reproducen esa polarización (10). Véanse las figuras 1 a 4. (Véase también el capítulo Estudios Teóricos).

El espectro del USb tiene características similares (11), (9), (12). Los experimentos de Eib (9), (12) incluyen los efectos de la sustitución Te-Sb y demuestran la participación de los electrones 5f en el enlace químico; desgraciadamente en ellos la energía de la radiación incidente sólo se lleva hasta 11 eV. El espectro de UN está bien descrito por el método de cúmulos (6) y es similar en general a lo que ya hemos descrito. En el espectro de UAs, éste sí a alta energía incidente (1254 eV, MgK α), se observa evidencia de una transferencia de carga hacia As de aproximadamente 1 electrón (13).

Las primeras medidas de fotoemisión con resolución angular (ARPES) en actínidos son las realizadas en USb por Baptist y Cols.(14). En estos experimentos se determina la relación de dispersión de bandas electrónicas, en buen acuerdo con los cálculos LMTO-ASA de Brooks (15).

La interpretación de los espectros de fotoemisión (y tanto más en el caso de "fotoemisión inversa", vgr. radiación de frenado) está sujeta a muchas reservas en sistemas con electrones localizados, por "efectos de muchos cuerpos". Estos han sido el objeto de estudio de Sham y Wendin (16) sobre Th, Norton y Cols.(17) sobre U, UN y UO₂, y Boring y Cols.(18). De estos trabajos surge una imagen intermedia de localización para los 5f, su ubicación en la vecindad inmediata del nivel de Fermi, y algunas características sugestivas de fenómenos de valencia mixta.

La radiación de frenado (específicamente la espectroscopía isocromática de radiación de frenado, "Bremsstahlung Isochromat

Spectroscopy" ó BIS) ha mostrado la naturaleza de los estados no ocupados, inicialmente en tierras raras (19) y posteriormente en actínidos. En Th y U (20) se generó una situación ambigua porque los cálculos de bandas disponibles al realizarse ese estudio no concordaban con los experimentos y sí lo hacen los más recientes. Esto parece invalidar la conclusión de Baer de que la teoría de bandas es poco aplicable a actínidos. Baer (21) combina fotoemisión y radiación de frenado para mostrar clarísimos efectos de muchos cuerpos en US y UAs; fundamentalmente se trata del apantallamiento que los electrones localizados producen sobre la carga de electrones y agujeros, con consecuencias sobre todo en las formas de líneas espectroscópicas. También son notorios los efectos (desdoblamientos) de intercambio y/o interacción espín-órbita.

Las medidas de reflectividad han aportado datos sumamente valiosos acerca de la estructura electrónica de los actínidos (véase la revisión de Schoenes (22), (23)).

Al observar la variación de las posiciones de los picos ópticos con la carga del anión en los UX, Schoenes puede asignar los picos a transiciones caracterizadas como $p \rightarrow dt_{2g}$, $p \rightarrow de_g$, $d_{ocup} \rightarrow f_{vacío}$, $5f \rightarrow 6dt_{2g}$; las energías a que aparecen estos picos son las distancias entre los niveles correspondientes. De aquí, y en concordancia con fotoemisión y BIS, deduce Schoenes los esquemas de bandas que se ilustran (fig.5). Se sobreentiende que las alturas de los picos son arbitrarias al no disponerse de un buen cálculo de intensidades (el nuestro, como quiera, no desmiente el esquema pues muestra que los elementos de matriz de

transición tienen una variación monótona con la energía de la radiación).

Un resumen de los hallazgos experimentales de reflectividad es que los UX son metales (reflectividades de aproximadamente 100% para $\omega \approx 0$), con los esquemas de bandas citados e ilustrados aquí.

Recientemente Reihl (24)-(26) abrió una controversia al publicar nuevos espectros de fotoemisión para las soluciones UTe-USB y USB-ThSb. Creemos que la interpretación más consistente de estos espectros, incluyendo efectos de muchos cuerpos, tendrá que basarse en la coexistencia de estados electrónicos localizados e itinerantes, con "agujeros" en los localizados aún en el estado basal, en el tipo de modelo básico de Robinson y Erdős y el que actualmente desarrolla Brandow (27).

DISPERSION DE NEUTRONES.

Los neutrones pueden emplearse en distintos tipos de experimentos en sólidos; todos ellos dan resultados útiles en las condiciones apropiadas. En actínidos, en particular, los efectos de más uso son los de difracción, dispersión elástica y dispersión inelástica.

Debe ser claro para el lector que los experimentos de difracción dan datos acerca de la estructura magnética de los materiales. A diferencia de los rayos X, los neutrones tienen momento magnético y por lo mismo pueden distinguir las supermallas que se originan por los distintos ordenamientos de los momentos magnéticos en un cristal. Así, por ejemplo, es fácil distinguir los diferentes arreglos antiferromagnéticos. Si se dispone de cristales de suficiente calidad y tamaño, es posible obtener un mapa de la distribución espacial de magnetización como la anti-transformada de Fourier de la relación intensidad-vector de difracción. Esto se ha hecho, por ejemplo, en el estudio clásico de níquel de Mook (28). Para determinaciones puramente estructurales, los neutrones tienen la ventaja sobre los rayos X de que los primeros tienen intensidades de dispersión proporcionales a $Z^{1/3}$ y no, como los segundos, Z . En consecuencia, los neutrones no "pierden" a los átomos ligeros cuando están acompañados de otros pesados, y los rayos X sí. La teoría de la difracción de neutrones es muy similar a la de rayos X y no la discutiremos aquí.

La dispersión inelástica de neutrones (espectroscopía

de neutrones) se origina en la absorción de energía por distintos tipos de excitaciones: fonones, magnones, etc. Nuevamente la teoría básica es similar a la de absorción de radiación y no la discutiremos. Esta técnica es muy útil porque es posible medir con precisión el cambio de momento del neutrón junto con la energía absorbida por el cristal, de tal modo que se pueden medir directamente las relaciones de dispersión de las excitaciones elementales de que se trate.

La dispersión elástica ha sido particularmente útil en el estudio de los actínidos. La falta de monocristales de suficientes tamaño y calidad excluyó por años la posibilidad de practicar medidas de difracción y de dispersión inelástica, en tanto que sí ha habido material de la calidad suficiente para dispersión elástica. En este tipo de experimentos se obtiene, a partir de la sección transversal de dispersión, la cantidad $\mu f(\underline{K})$ donde \underline{K} es el cambio de momento, μ es el momento magnético local de los átomos del cristal y $f(\underline{K})$ es el factor de forma de dispersión.

Por otra parte, se puede establecer teóricamente un factor de forma (en la hipótesis de que el momento es muy localizado). Se escribe

$$f(\underline{K}) = \langle j_0 \rangle + \sum_i c_i \langle j_i \rangle$$

donde

$$\langle j_i(\underline{K}) \rangle = \int_0^\infty dr r^2 |u(r)|^2 j_i(Kr)$$

j_i es la función esférica de Bessel de orden i , y u es una función de onda monoeléctronica para una región (atómica) de simetría

esférica que contiene al momento magnético. Los coeficientes c_i se calculan por la simetría de cada experimento, tomando en cuenta detalladamente la estructura electrónica de los átomos que constituyen el sólido. A través de ésta, incorporan información acerca de la ocupación de estados electrónicos (atómicos), estructura de multipletes, y efectos de campo cristalino.

De esta manera, resulta el procedimiento con el que se interpretan las medidas de dispersión:

- 1) Calcular, empleando la estructura espacial y electrónica del cristal, los coeficientes c_i .
- 2) Calcular, usando las funciones de onda radiales, las integrales $\langle j_i \rangle$ y con ellas y los c_i , los factores de forma.
- 3) Comparar las factores de forma experimentales con los calculados para distintas ocupaciones, acoplamientos, multipletes y campos cristalinos, y seleccionar entre éstas la que mejor se ajuste al experimento.

El punto 1) requiere del empleo de toda la poderosa maquinaria de la teoría cuántica formal de momento angular a través de las técnicas de Racah. Entiéndase que se divide al cristal en regiones esféricas con momento magnético localizado y en cada una de ellas se resuelve el complejo problema de muchos cuerpos que es la interacción de un neutrón con los electrones del sólido. No hay teoría practicable que rebase estas aproximaciones hasta la fecha.

En muchos materiales son válidas estas aproximaciones y en esos casos la dispersión de neutrones permite conocer detalles de la estructura electrónica casi inaccesibles por otras técnicas.

Por esta razón el método es atractivo a pesar de sus desventajas (comunes por lo demás a todos los experimentos con neutrones): hay pocas instalaciones en el mundo que produzcan neutrones térmicos (y se suspendió recientemente la operación de una de las mejores, en Argonne National Laboratory, EE.UU.), y esto con baja intensidad; las interacciones entre neutrones y cristal son muy débiles. De aquí que se puedan hacer pocos experimentos, que éstos requieran tiempos largos, y que se necesiten cristales relativamente grandes y perfectos.

Se puede ampliar la información sobre este tema en la amplia revisión de Lovesey y Rimmer (29) sobre teoría de la dispersión de neutrones y en el libro de Condon y Odabasi (30) para consultar las técnicas de momento angular necesarias. Lander y Mueller (31) revisan las aplicaciones a actínidos hasta aproximadamente 1974. Para entonces sólo se habían practicado estudios completos en monocristales de US y de UO_2 .

En los primeros estudios en monocristales de US (32), Wedgwood procede en la forma señalada antes y encuentra que el momento magnético localizado reside únicamente en el átomo de U, en el cual el estado basal de Russell-Saunders es 80% del experimento. La configuración de mejor ajuste es $5f^2, ^3H_4, \Gamma_1$, suplementada con un efecto de intercambio para explicar que el estado basal no es el de campo cristalino. Según Lander y Mueller (31) no se puede asegurar definitivamente la presencia de la configuración $5f^2$ en exclusión de la $5f^3$ hasta no contar con cálculos basados en acoplamiento intermedio. Los factores

de forma de Freeman y Cols.(33) son un paso en esta dirección al basarse en promedios sobre configuraciones. Estos factores de forma se calculan a partir de las ecuaciones de Dirac-Fock y muestran pocas diferencias entre U^{+3} , U^{+4} y U^{+5} . Freeman y Cols.(33) confirman la interpretación de Wedgwood para US e insisten en la necesidad de entender esa interacción de intercambio capaz de superar a la separación de Γ_1 y Γ_4 en la aproximación de campo cristalino.

Se han practicado mediciones muy detalladas del mismo tipo en USb. Los experimentos de dispersión de neutrones en este compuesto son más fáciles de interpretar que en US por ser más anisotrópica la sección transversal magnética de USb. Lander y Cols.(34) determinan, con los factores de forma de Freeman (33) descritos arriba, el estado basal $5f^3, {}^4I_{9/2}\Gamma_8^{(1)}$ + intercambio", con una función de onda en la cual la componente $|M = 7/2\rangle$ tiene un peso relativo de 0.994 (el estado basal de campo cristalino es $|9/2\rangle$). A pesar de un peso tan alto para una función típica de campo cristalino, los estados excitados discretos que debían resultar no se observan experimentalmente. Sin embargo, la dependencia térmica de la anisotropía magnética muestra que esos niveles excitados se pueblan térmicamente y por tanto el campo cristalino no es ni mucho más fuerte ni mucho más débil que el intercambio.

Otros aspectos llamativos del USb señalados en el mismo trabajo son signos de los parámetros $A_4\langle r^4 \rangle$ y $A_6\langle r^6 \rangle$ contrarios a la experiencia, con la posible implicación de que los

electrones de conducción participan en determinar el potencial sobre los localizados, y el eje fácil $\langle 001 \rangle$ determinado experimentalmente, en contradicción con el $\langle 111 \rangle$ esperado para $\Gamma_8^{(1)}$.

Lander (35) busca explicaciones para la ausencia de niveles discretos en los experimentos en USb, incluyendo una aceptada como posible hasta la fecha: que estos niveles tengan energías demasiado altas para los experimentos hasta ahora realizados. En otra contradicción con las predicciones vía campo cristalino, se encuentra una densidad de magnetización oblata en USb (ver figura 6).

La dependencia térmica de la magnetización de USb es cercana a la de un sistema de Ising tridimensional (36). Esto y las susceptibilidades magnéticas longitudinal y transversal llevan a la imagen de espines fuertemente acoplados dentro de planos del cristal, con orientación determinada rígidamente; esta situación podría provenir de una fuerte hibridación de los estados 5f de los uranios con los p de los aniones y quizás, incluso, con los d de los uranios vecinos. El estado basal de este sistema de enlace sería diferente de, y más profundo que, el de campo cristalino. Así, el orden magnético de largo alcance provendría del enlace con 5f y de la interacción espín-órbita, más que de intercambio directo entre espines localizados (como en las tierras raras) o de la interacción entre espines itinerantes (como en la 1a. serie de transición).

Hacia 1978 se encontró, con espectroscopía de neutrones, una excitación en USb a unos 6THz (37), (38). Esta excitación,

casi sin dispersión, podría ser un excitón de campo cristalino (39) o, se cree ahora, una excitación compleja, tipo onda de espín, en la estructura de $3k$ del USb (40).

En UTe se encuentran dificultades similares a las halladas en US, falta de anisotropía de la sección transversal (32). Busch, Delapalme y Lander (41), (42) encuentran en UTe un momento magnético de $1.91 \mu_B$ localizado dentro de 1 \AA en los sitios de U. Estos autores concluyen, en su análisis de factores de forma, que el U en UTe es $5f^3$ como en USb, y que el electrón de diferencia está en la banda de conducción, con polarización contraria al momento localizado.

Inicialmente en las soluciones como $\text{USb}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$, y luego incluso en compuestos puros, se entienden más completamente los experimentos de neutrones al suponer ordenamientos magnéticos no colineales de $2k$ y $3k$ (43), (44). Buyers y Cols. (45) encuentran en UTe excitaciones de espín complejas y posibles efectos de campo cristalino. De acuerdo con Buyers algunas anomalías en las relaciones de dispersión para fonones en UTe son similares a las que se encuentran en compuestos de valencia intermedia; Lander (46) comparte esta opinión.

El UAs ha sido estudiado también detalladamente por técnicas de neutrones. En este compuesto se ha podido establecer que la transición de salto de momento a 62 K se debe al paso $\text{AFI} \rightarrow \text{AFIA}$ y a un cambio de orden de $1k$ a $2k$. En otros aspectos el UAs es muy similar al USb (47-50).

Otros fenómenos notables descubiertos en actínidos a tra-

vés del empleo de neutrones son los de transferencia de carga en URh_3 (51); la transferencia es a $\text{Rh}4d$, lo cual sugiere una revisión de los resultados de Arko y Cols. (52) para el efecto de Haas-van Alphen. Más llamativo aún es el caso de UGe_3 (isoestructural con URh_3), donde Lander y Cols. (53) detectan magnetización en los sitios de Ge; la única explicación posible es una fuerte hibridación $\text{U}5f\text{-Ge}4d$, con transferencia de carga (cfr. (54) para experimentos de efecto de Haas-van Alphen y cálculo de bandas). Murasik y Furrer (55) creen haber observado por primera vez un nivel de campo cristalino en actínidos, en UBr_3 .

Concluiremos esta sección señalando que a la enorme riqueza de información ya obtenida por neutrones, de la que sólo hemos dado una pequeña muestra, se añade desde hace unos dos años la que se obtiene de mediciones complementarias: determinaciones bajo presión, bajo esfuerzos uniaxiales, bajo campos magnéticos altos, etc. Se ha aprendido mucho acerca de las interacciones entre momentos magnéticos en actínidos pero, citando a Lander (46), "la forma microscópica exacta de estas interacciones sigue siendo motivo de controversia".

PROPIEDADES MAGNETICAS.

El estudio de las propiedades magnéticas de los actínidos y sus compuestos ha andado un largo trecho desde las primeras medidas de susceptibilidad (véase (56), (57) y refs. allí citadas) hasta las más recientes determinaciones de diagramas de fase magnéticos. El camino, aún abierto, ha incluido estudios de efecto Mössbauer, efectos de presión y de temperatura, formación de soluciones sólidas, medidas de anisotropía, etc., y los experimentos empleando neutrones que en este trabajo se reseñan por separado. Frecuentemente estas investigaciones traen a la mente a la hidra de Lerna: cada nuevo intento por aclarar un punto produce varios problemas aún más difíciles de aclarar, sin avance aparente en el inicial. Comoquiera, poco a poco se ha empezado a formar un cuadro coherente y éste es el que intentaremos examinar y presentar. Dejaremos de lado los experimentos de efecto Mössbauer por no aplicarse en general a compuestos de U, y nos enfocaremos más precisamente sobre los compuestos de uranio con estructura de sal de roca, a pesar del atractivo de las variadísimas propiedades de los compuestos intermetálicos.

Las temperaturas de Curie y de Néel de diversos compuestos de U se han determinado ya muy confiablemente (compilación en (56)) (ver tabla 1 y figuras 7 y 8). Los calcogenuros de U son ferromagnéticos y los pnicturos son antiferromagnéticos; estos últimos presentan varios ordenamientos (AFI, AFIA, etc.) dependiendo de la temperatura, y en ellos se han detectado tran-

siciones de "salto de momento" que, como se discute en el capítulo de dispersión de neutrones, parecen deberse en algunos casos a la presencia de órdenes de $2k$ y $3k$. Huang y Cols.(58) muestran que el efecto de la presión sobre la susceptibilidad magnética del US es consistente con un carácter tipo banda para los electrones 5f; Fournier y Cols.(59) dan un resultado similar para UN.

Un hecho definitivamente establecido es la discrepancia entre el momento magnético medido por dispersión de neutrones y el determinado por medidas macroscópicas de magnetización, particularmente en los UX-sal de roca (cfr. (56), (41)). En todos los casos ferromagnéticos se observa que el momento determinado por neutrones es mayor que el resultante de una medición macroscópica. En principio, la dispersión de neutrones mide el momento magnético localizado en la vecindad de los núcleos del cristal, en tanto que un experimento macroscópico mide el momento total del cristal. Así, la discrepancia entre ambos valores puede entenderse si los electrones no localizados tienen un momento magnético contrario al de los localizados. Ahora el problema planteado será entender esa polarización negativa dentro de una comprensión detallada de la estructura electrónica y magnética de estos materiales.

Una polarización negativa como la señalada sería consistente con un intercambio entre iones indirecto, a través de los electrones de conducción, como la interacción RKKY. Esto ha sido sugerido por Grünzweig-Genossar y cols.(57) y numerosos

otros autores. Como señalan Lam y Aldred (60) y Brodsky (56), la interacción RKKY también es consistente con la no monotonicidad en la variación de las temperaturas de ordenamiento y los momentos magnéticos con la distancia actínido-actínido (figs. 7 y 8). Un intercambio oscilatorio indirecto se requiere también para explicar diversas mediciones en compuestos de Np (61), (62).

Sin embargo, la teoría RKKY predice temperaturas de ordenamiento poco consistentes con las experimentales, y en el mismo trabajo de Grünzweig-Gennossar y cols. se propone suplementarla con superintercambio (intercambio a través de los aniones). Esta situación subsiste a pesar de que Grünzweig-Genossar y cols. se basaron en la ocupación $5f^2$ del U, que se ha mostrado como una asignación incorrecta.

Los UX presentan enorme anisotropía magnética; ésta ha sido ampliamente documentada. Las primeras mediciones debieron esperar la preparación de buenos monocristales de suficiente tamaño, y arrojaron resultados llamativos. Un buen ejemplo es el estudio de Busch, Delapalme y Lander (41), (42) sobre UTe y $USb_{0.8}Te_{0.2}$. Para ambos compuestos, la dirección fácil es la $\langle 111 \rangle$, y la magnetización que se detecta en las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ es simplemente la proyección de la $\langle 111 \rangle$ sobre el eje del caso. Vogt (63) extiende estas mediciones hasta campos aplicados de 200 kOe sin lograr cambiar la dirección del espín.

Los ciclos de histéresis de UTe y USE confirman esta anisotropía, mostrando además efectos de grosor de paredes de Bloch

y consecuencias de la distorsión romboédrica de los calcogenuros de U a baja temperatura, exacerbada por el campo magnético. Se llega a la saturación con un campo aplicado que es casi independiente de la dirección en la que se mide el momento, en contradicción con una anisotropía uniaxial simple (figs. 9 y 10).

El diagrama de fases del sistema $USb_{1-x}Te_x$ ha sido estudiado por Burlet y Cols. (43) (figs. 11 y 12). Estas soluciones sólidas de USb y UTe son ferromagnéticas para $x \geq 0.18$ a baja temperatura, y antiferromagnéticas abajo de esa fracción de Te; dependiendo de la concentración, el orden AF es I, IA, etc. Según estos autores, las propiedades de estas soluciones se pueden entender empleando un intercambio anisotrópico que, en UTe, se conforma con una interacción tipo RKKY entre planos (001) de magnetización $\langle 111 \rangle$ (64) y una hibridación p-f grande dentro de esos planos.

Un sistema relacionado, $UP_{1-x}Se_x$, ha sido estudiado por Troć y otros (65), (66) y muestra efectos similares incluyendo estructuras AF(3+,3-) y transición $2k - 3k$ (AFIA, 57K) (67). En este sistema las medidas calorimétricas (66) son consistentes con la presencia de una banda estrecha con alta densidad de estados al nivel de Fermi ($\gamma \approx 35 \text{ mJmol}^{-1} \text{K}^{-2}$). Se han observado fenómenos similares en $UP_{1-x}S_x$ (68), (69) y $UAs_{1-x}S_x$ (70), (71). La presencia de S en estas dos soluciones aumenta la estabilidad de la fase ferromagnética ante cambios en temperatura, presión y campo magnético aplicado, e introduce distorsión romboédrica a baja temperatura.

Se puede apreciar que el interés que suscitan las soluciones sólidas ya citadas y las que se describen a continuación proviene de que al alterar la composición, substituyendo algunos átomos por otros ligeramente diferentes, se producen cambios pequeños en el conjunto de sutiles balances entre las distintas interacciones (intercambio, hibridación, campo cristalino, enlace químico) que dan origen a unos u otros ordenamiento magnético y estructura electrónica. En estos estudios el efecto Lerna es muy notorio.

Además de los pseudobinarios ya citados (substitución parcial del anión) se han estudiado soluciones con reemplazo parcial del catión, en los que se substituye al U con Th ó con Y; ambos elementos carecen de electrones 5f, y el Y tiene la ventaja relativa de ser (generalmente) trivalente, como se supone al U en los UX. Estos estudios se consideran cruciales desde algunos puntos de vista (Cooper) porque deben explorar los detalles de la hibridación en los UX.

En $U_{1-x}Th_xAs$, Vogt y Bartholin (72) (figs. 13 y 14) practican medidas de magnetización a diferentes temperaturas, en el régimen diluído (x de 0 a 0.1), y establecen esa parte del diagrama de fases bajo campos de hasta 203 kOe. Estos sistemas son fuertemente anisotrópicos (como UAs, eje fácil $\langle 100 \rangle$). La adición de Th produce dilución magnética y cambios adicionales (la dependencia T_N-x no es lineal) que incluyen la aparición de fases moduladas y la desaparición de AFI ($H = 0$) para $x > 0.07$. El campo crítico de la transición AFIA \rightarrow AFI, con salto de momento (60), (73),

(71), se modifica importantemente con la adición de Th, lo cual sugiere que la transición está gobernada por intercambio (a nuestro entender, enlace). Fischer y Cols. (74) investigan el orden magnético en estos sistemas y caracterizan completamente las estructuras moduladas. El efecto de la presión en este sistema consiste fundamentalmente en aumentar la región modulada a expensas de la AFIA. La solución $U_{1-x}Th_xP$ tiene un número de similitudes con ésta (75) (fig. 15).

En $U_{1-x}Th_xSb$ no se presentan fases moduladas y hay una tendencia más fuerte al ferromagnetismo. Cooper y Cols. (75) estudian la variación con x del momento ordenado y proponen que con x suficientemente grande el U cambia de valencia a +4 ($5f^2$) (evidencia inicial en (77)). Reihl (24), (25) describe la misma variación suponiendo sólo que el momento 6d es antiparalelo al 5f, con mejor ajuste al experimento (fig.16).

Una proposición similar de Cooper para $U_{1-x}Y_xSb$ (78) es descartada igualmente en el mismo trabajo de Reihl, también en términos de U trivalente y no como Cooper propone, en contra de la difracción de neutrones, el estado +4 para U incluso en USb.

Troć y cols. (79), (80) intentaron diluir el U en US con iones que también tuvieran electrones f, específicamente Pr y Nd. Sin embargo, estas tierras raras introducen efectos particularmente complejos y no son diluyentes simples, por lo que estos estudios no han contribuído aún a aclarar las propiedades de los UX.

ESTUDIOS TEORICOS

En los estudios teóricos de los compuestos de actínidos se ha buscado establecer correlaciones de propiedades, estados mo-
noelectrónicos, efectos de correlación electrónica, interaccio-
nes magnéticas y el ordenamiento que de ellas resulta, y las
consecuencias de estos hechos sobre estructura cristalina, es-
pectroscopías y otras mediciones que en este trabajo se reseñan.

En los abordajes más antiguos al problema se supuso que los
electrones 5f no participan en los enlaces químicos en los actí-
nidos y sus compuestos, en analogía con los 4f de las tierras
raras. Matthias y Zachariasen (81), (82), (83) asignan en todo ca-
so un papel puramente pasivo a estos electrones, como determinan-
tes de las estructuras cristalinas "extrañas" de algunos actíni-
dos y tierras raras (v. vgr. (84), (85)) y sus anomalías en punto
de fusión. Este papel es esencialmente la sustracción de carga
s-d, que sería la que determine las propiedades de los compuestos.

Grünzweig-Genossar y Cols. (57) señalan que los electrones 5f
deben mostrar efectos de enlace, covalencia y superintercambio co-
mo ocurre con los d de los metales de transición; sin embargo,
como primera aproximación deciden despreciar estos efectos y ela-
boran una teoría para los compuestos UX con estructura de sal de
roca sobre la base de acoplamiento Russell-Saunders y campo cris-
talino para los electrones 5f de cada átomo de U, y una interac-
ción entre uranios del tipo RKKY (v. vgr. en (86)). Identifican
al U en estos compuestos como U^{+4} , (asignación disputada más
tarde, véase p. ej. (41) y (42)). Para la estructura de bandas

proponen una (sub)banda 5f con 2 electrones, estrecha, situada entre la banda p del anión y una banda 6d-7s del U, la de conducción. Así no habría electrones f al nivel de Fermi. La interacción RKKY distingue correctamente entre el orden ferromagnético de los calcogenuros y el antiferromagnético (AFI) de los pnicturos, con k_F asignada suponiendo libres a los electrones; en cambio, da lugar a predicciones erróneas de la temperatura de Curie-Weiss, por lo que se propone suplementar el intercambio entre iones con un mecanismo de superintercambio.

Entre los primeros autores que consideraron en detalle los efectos de la participación de los electrones 5f en enlaces está Hill (87), (88) (cfr. (56)), quien encontró que la distancia entre átomos de actínidos juega un papel importante en la determinación de las propiedades magnéticas de sus compuestos. Así, en los compuestos metálicos de U, si la distancia entre uranios más cercanos es menor que 3.4 \AA no se presenta orden magnético. La inversa no se cumple: hay compuestos con distancia U-U mayor que 3.4 \AA que tampoco se ordenan magnéticamente. A pesar de estas fallas, se reconoce que Hill apuntó a un factor importante, ya que una hipótesis mínima (atribuida a Goodenough (89), quien la elabora para metales de transición) es que si la distancia entre átomos con orbitales 5f es grande, estos orbitales no traslaparán y conservarán su carácter atómico, pudiendo originar momentos localizados, etc.; para distancias más pequeñas puede tenerse un traslape más significativo y se originará una banda (92b).

Para los actínidos pesados, la atracción del core ya es su-

ficientemente grande para localizar a los 5f y originar comportamiento de tierras raras, al punto de sugerirse (vgr. (90), (91)) la formación de una segunda serie de tierras raras. La discusión que subsiste al respecto es el principio de esta serie, Am ó Cm (92).

Chan y Lam (93) generan una teoría de campo cristalino para actínidos. Suponen que los electrones 5f sufren tanto el efecto de las cargas de los ligantes como una interacción con estados de conducción. Emplean el hamiltoniano de Hubbard (94) para representar un sistema de electrones localizados y electrones de conducción en el que ocurre dispersión con la malla cristalina e hibridación entre orbitales de conducción y localizados, despreciando el traslape directo entre orbitales localizados. La teoría resultante tiene la forma de una teoría de campo cristalino en tanto que se buscan los valores propios de un hamiltoniano monoeléctrico que tiene la simetría puntual de la malla cristalina. Al igual que en otras teorías de campo cristalino, se renuncia al cálculo a primeros principios y se dejan algunos parámetros libres para un ajuste semiempírico.

El trabajo adicional en esta teoría es establecer estados base apropiados, dificultad que se origina en la alta correlación intraatómica entre los electrones 5f. En los actínidos, los efectos de campo cristalino y los de la interacción espín-órbita son comparables en magnitud (desdoblamientos del orden de 10^3 cm^{-1}), lo que implica una mezcla de multipletes y deja a Γ (representación irreducible del grupo de simetría puntual de la malla) como

único buen número cuántico. En consecuencia, el primer paso para tratar el campo cristalino consiste en establecer funciones de onda atómicas, en acoplamiento intermedio, y adaptadas a la simetría del campo cristalino, tarea que sólo se logra empleando álgebra de Racah (cfr. (30)). De estos párrafos se desprende la descripción de la teoría de Chan y Lam como la diagonalización simultánea de los hamiltonianos de campo cristalino y espín-órbita en acoplamiento intermedio, con parametrización semiempírica (y dando cuenta del papel de la hibridación en el campo cristalino).

La teoría de Chan y Lam sólo puede considerarse parcialmente exitosa. Además de apuntar que sufre de la controversia acerca de la configuración electrónica del U en sus compuestos, señalaremos tres hechos fundamentales: El primero es que subsiste una fuerte discusión acerca de si se han observado experimentalmente niveles de campo cristalino (véase al respecto la sección Experimentos con Neutrones). El segundo es que en los experimentos con neutrones se determina un estado basal distinto del que predice la teoría de campo cristalino (cfr. la misma sección); se ha tratado de obviar esta divergencia superponiendo intercambio al campo cristalino (36), (95), (96). Debe entenderse que este fenómeno es peculiar de los actínidos, ya que el modelo da buenos resultados para NdSb (97) que es el análogo $4f^3$ del USb. El tercer hecho es que los signos de los parámetros de campo cristalino son contrarios a los de los análogos en tierras raras.

En vista de estas contradicciones, Lander busca un modelo

que describa mejor la estructura electrónica de los UX y propone (35) diversos efectos de la hibridación 5f-6d. Después señalará la necesidad de generar un modelo más complejo, tipo orbitales moleculares, que incluya el enlace entre los U5f y los p de los aniones (e incluso posiblemente los 6d de uranios vecinos) (37), (38). La necesidad de un modelo de esta clase se subraya al estudiar anisotropía magnética y los peculiares ordenamientos magnéticos de los UX (cfr.(98)).

La suposición de que los electrones 5f sí participan en los enlaces químicos da lugar al uso de teoría de bandas. Desde aproximadamente 1970 ésta se ha aplicado a actínidos, a través de trabajos de Davies (99), de Hill (87), (88), y Freeman y Koelling (90). Los primeros estudios, como es natural, se dirigieron a los metales puros y de hecho no siempre a sus fases estables a baja temperatura sino a las de más alta simetría, para simplificar al máximo un cálculo de por sí difícil.

Se buscó en esos trabajos establecer más claramente el papel de los electrones 5f a nivel de estados monoeléctricos, esto es, suponiendo que en todo caso los efectos de correlación podrían superponerse a los resultados de los cálculos. En los cálculos APW de alrededor de 1974, aún no se identifica el comportamiento detallado de las bandas f, sino que sólo se establece la región de "asíntotas f" donde el método falla. De este solo hecho es posible extraer una anchura de banda f del orden de 1.5 eV para U. Este número implica una severa llamada de atención respecto a la posible utilidad de todas las teorías monoeléctricas de

actínidos: los efectos de correlación son de magnitud comparable a las anchuras de banda (1-2 eV) (véase más sobre esto en (100)). Aún con esta prevención, no se han abandonado los cálculos tipo bandas porque sí contienen información útil.

Un buen ejemplo de esta utilidad está en la correlación obtenida entre cálculos con el método de cúmulos y experimentos de fotoemisión con polarización de espín en los UX (7), (10), (101) y de reflectividad (102), (103). Un estudio subsecuente en esta línea es el de (146); el trabajo con el método de cúmulos se discute con mayor detalle en otro punto.

Otros cálculos que logran describir los espectros de fotoemisión son los cálculos LMTO de Brooks (15), (104), (105), (106), que incluso se correlacionan con experimentos de ARPES (14). Brooks ha perfeccionado mucho sus cálculos, incluyendo en ellos efectos relativistas, y encuentra un importante momento magnético orbital en US ($-3.7\mu_B$, además del de espín que es $+2.05\mu_B$, para dar un momento neto $\approx 1.7\mu_B$) (108). Este carácter muy localizado de los electrones 5f sugiere una revisión global de los cálculos de bandas.

Los efectos de presión y la energía de cohesión han sido extensamente estudiados por Skriver, Johansson y Andersen (109)-(112). Se incluyen en estos trabajos efectos de localización, polarización de espín, etc., para describir la localización de los 5f en los actínidos puros como función del número atómico y la presión.

La escuela de Weinberger ha producido también diversos estudios de bandas: con la técnica KKR-ATA (113), (114) y sin la

aproximación ATA (115), (116). Mallet y Weinberger han estimado los efectos relativistas en la aproximación "single-site".

Más allá de una teoría monoeléctronica, y en un planteamiento fenomenológico, Johansson (117), (118) produce un método de interpolación para las energías de cohesión de los actínidos, basado en datos espectroscópicos y termodinámicos. De sus resultados se concluye que los electrones 5f tienen participación en el enlace en los elementos, con carácter metálico, es decir, itinerante. Johansson (119) evalúa críticamente en la literatura la interacción intraatómica de Coulomb y concluye que su magnitud no se contrapone con la adopción de una imagen deslocalizada de los 5f en los actínidos ligeros y sí, en cambio, a partir del Am los 5f serán localizados. (Cabe hacer notar aquí que el Am es superconductor (120), (153), con propiedades similares al lantano, pero la ausencia de momento magnético en su configuración f^6 se debe a la cancelación entre momento orbital y momento de espín, y no al carácter itinerante de los 5f. Véase también (121), (122), (123)).

Una visión diferente de los electrones 5f es como estados ligados virtuales (123), (124). En estos trabajos se trata a los átomos de actínidos en los metales elementales en la aproximación de Hartree-Fock utilizando las técnicas de Anderson (125), (86); se desprecian la interacción entre impurezas, la degeneración orbital y la interacción espín-órbita. En cada impureza se supone una hibridación d-f que se describe fenomenológicamente en la misma forma en que Anderson (cit.) describe la mezcla electrones libres-localizados. Los niveles 6d y 5f serán en este

caso resonancias de dispersión, estados ligados virtuales en resonancia con una banda de conducción ancha (de origen $7s$). Las interacciones de intercambio y coulombica se parametrizan muy simplistamente.

Empleando el método de Anderson, Coqblin y Cols. establecen la función de Green del problema y con ella estudian los cambios en la densidad de estados que produce el término de hibridación. El efecto de la hibridación resulta ser un aumento en la separación entre las energías de los estados d y f , un estrechamiento de la banda d , y un ensanchamiento de la banda f . El principal resultado de este trabajo es que sin hibridación los actínidos serían magnéticos desde Np , y con una hibridación fuerte el magnetismo aparece a partir del Am . Sin embargo, el paso de elementos con hibridación $d-f$ (hasta Pu) a los magnéticos tipo tierra rara (desde Am) es mucho más abrupto en los experimentos que en los cálculos de estos autores. Este defecto de los cálculos se corrige al incluir la interacción espín-órbita y la degeneración del nivel f en forma muy aproximada (un simple desdoblamiento en dos niveles f). Robinson (126) ha criticado el uso del hamiltoniano de Anderson y sus extensiones, como la de este caso, por tratarse de aproximaciones en que se identifican estados de una partícula despreciando importantes efectos de correlación intratómica.

Otro punto importante es que el término de hibridación en realidad es cero para funciones d y f con el mismo centro y ante un potencial central. El origen de la hibridación $d-f$ tampoco

puede encontrarse en términos de dos cuerpos más allá de Hartree-Fock. En cambio, se observa esta hibridación de inmediato si se considera que los orbitales d y f de átomos cercanos se superponen y forman una banda. Esta es la consideración central de Jullien y Coqblin (127) quienes suponen la presencia de bandas d y f estrechas, no consideran la 7s, y desprecian degeneración orbital, interacción espín-órbita, intercambio intraatómico y las interacciones interatómicas de Coulomb y de intercambio. Con un tratamiento de enlace fuerte ("tight-binding", TB) construyen los cambios que la hibridación produce en las densidades de estados d y f, introduciendo nuevamente parámetros ajustables que llevan a una transición no magnético-magnético más abrupta que la señalada en el párrafo anterior, con un término de hibridación menor que en ese estudio, que además se obtiene aproximadamente del tratamiento TB. A pesar de sus ventajas, este trabajo no está exento de la crítica de Robinson. Por encima de esta crítica, la idea de estados virtuales conserva su atractivo en el presente contexto (128).

Existen formalismos, en principio más poderosos que los ya resumidos, que son capaces de tratar efectos de la configuración electrónica del U en sus compuestos. El de Robinson y Erdős (126), (129)-(131) es de esta clase. Estos autores explican las transiciones de salto de momento de UP, UAs y NpC en términos de un cambio de configuración $5f^3$ a $5f^2$ al bajar la temperatura. El estado $5f^3$ (localizado) sería más estable a alta temperatura por originarse en él una alta entropía.

La teoría de Robinson y Erdős en su versión original es una extensión de la de Ramírez, Falicov y Kimball (RFK) (132), (133) para transiciones de valencia en las tierras raras, la cual se basa en la coexistencia a energías similares de una banda de conducción y un estado localizado f , con alta repulsión coulombica entre electrones f del mismo sitio y una repulsión coulombica f -conducción que sólo actúa en cada celda de Wigner-Seitz. Este sistema tiene dos posibles esquemas de ocupación dependiendo de la magnitud de la repulsión localizados-conducción, con diferentes energías libres. Así la temperatura u otras variables pueden inducir un cambio de valencia (fig. 17). Esta teoría se formuló originalmente para las tierras raras y es fundamentalmente una teoría monoeléctronica. Robinson y Erdős la llevaron más allá al escribir inicialmente un hamiltoniano tipo Hubbard (134-137) que después se pone en forma útil por la introducción de numerosos parámetros ajustables. La teoría tiene éxito parcial e incluso se aplica a las soluciones sólidas UP-US, UAs-US y UAs-UP. En todos los casos se supone que el cambio de valencia $5f^2$ a $5f^3$ es responsable de cambios en momento por átomo e , indirectamente, de la interacción entre los mismos (vía mecanismos tipo RKKY) (fig.18). Algunas divergencias con experimentos posiblemente cruciales (138) y la inclusión de un gran número de parámetros, que además no son únicos, le restan crédito a esta teoría. Cabe mencionar nuevamente que las transiciones de salto de momento han sido explicadas recientemente en términos de estructuras de varias k (49).

Sin embargo, el estado basal propuesto es una perspectiva importante y tiene conexiones con modelos más realistas en desarrollo actualmente (27). No se ha establecido aún la conexión entre el modelo de Robinson y Erdős y los descubrimientos más recientes en el terreno de las estructuras magnéticas no colineales en actínidos, y ésta merece explorarse puesto que al fin y al cabo son pequeñas diferencias en la interacción de intercambio las que originan la estabilidad de una u otra estructura. Nos limitaremos en este punto a insistir en la enorme libertad de ajuste de parámetros que vuelve poco aplicable a la teoría de Robinson en su forma actual.

En algunos trabajos de más reciente aparición, se ha enfatizado nuevamente la polémica en la asignación de valencia al U en sus compuestos (76), (78); la propuesta de Cooper al respecto es disputada por Reihl (24), (26); véanse detalles en la sección dedicada a propiedades magnéticas. Cooper ha empleado la interacción Coqblin-Schrieffer, una generalización anisotrópica de la RKKY, para estudiar el ordenamiento magnético en sistemas de $Ce^{+3}(f^1)$ y ha propuesto su extensión a actínidos (véase esa misma sección para referencias).

En lo discutido hasta este punto se observará que realmente no se define qué se ha de entender por "localizado". El punto de vista más extendido refiere este concepto a la magnitud del efecto energético que origina la adición de un electrón al estado que se discute, que es la energía de correlación coulombica U para la mayoría de los autores. En general se acepta que si la energía del estado aumenta, al ocuparlo con un electrón adicional,

en un valor mayor que su anchura (W), se le debe considerar localizado, mientras que si el desplazamiento es menor que la anchura de banda ($U < W$) el estado es itinerante. Al respecto cabe destacar la contribución de Keller (139), quien encontró que aunque la derivada de la energía de un estado respecto a su ocupación puede ser grande para ciertos valores de la ocupación, para otros puede ser pequeña; esto quiere decir que hay una ocupación alrededor de la cual es estable la energía de un estado, y puede asociársela a dicho estado. Este hecho se emplea regularmente en los cálculos del Departamento de Química Teórica.

Podemos concluir la presente sección citando a Freeman (91), que señala que la correlación coulombica en los actínidos ligeros es suficientemente pequeña como para estudiarlos con teoría de bandas, y a Cooper (100) que sugiere partir del polo opuesto: teorías que contengan al menos parte de la correlación, a las que se superpongan los efectos de delocalización. Esto muestra el estado de la teoría de actínidos hasta la fecha.

UN APENDICE AL CAPITULO DE ESTUDIOS TEORICOS: DISPERSION
MULTIPLE Y ACTINIDOS.

El modelo de cúmulos (140)-(144) se ha aplicado en diversos estudios de las sales cúbicas de uranio (5), (10), (7), (101), (102), (145), (146). En estos trabajos se ha estudiado la estructura electrónica de los UX a partir de un potencial monoeléctrico tipo $X_{\alpha\beta}$ construido en la partición del espacio "muffin-tin" (143), (144), (147) y se ha aplicado la teoría de dispersión múltiple (143), (144), (148) a un cúmulo de 4 átomos de U y cuatro del calcógeno correspondiente en vértices alternos de un cubo; este cúmulo tiene la estequiometría y la simetría puntual del sólido y se ha demostrado en estudios previos (143), (149) que el número de vecinos que contiene es suficiente para un cálculo representativo del material, si se recuerda que este cúmulo está descrito con condiciones a la frontera de inmersión en materia condensada. La ref. (146) se reproduce al final de este trabajo.

La aplicación de la teoría de Lloyd a estos sistemas es un reto formidable al método al requerir frecuentes inversiones de matrices complejas de orden 100, en muchos casos mal condicionadas, si se incluyen los electrones d del Te; esto se hizo únicamente en (146), y resultó en diferencias significativas con el estudio previo de Keller (10) al apuntar a un importante enlace Uf-Te·d cerca del nivel de Fermi.

En los cálculos citados la densidad de estados electrónicos por unidad de volumen $n(E)$ se construye a través del análisis de carga

$$n(E) = \sum_{iL} n_L^i(E) \quad (L = (\ell, m))$$

donde la contribución del átomo i , momento angular L , $n_L^i(E)$, se construye como

$$n_L^i(E) = R_L^i(E) n_L^{i,0}(E)$$

En esta expresión $n_L^{i,0}(E)$ es la densidad de estados generada en el átomo i (con carácter L) cuando éste se sumerge solo en el potencial intersticial representativo del sólido (aproximación "single-site"); esta cantidad, como función de la energía, presenta un pico único centrado en la energía de la resonancia ℓ y con una anchura que generalmente decrece rápidamente al aumentar ℓ , debido a la dependencia en $\ell(\ell+1)$ del "potencial centrífugo".

El "coeficiente de dispersión múltiple" (CDM), $R_L^i(E)$, se evalúa como

$$R_L^i(E) = \frac{\text{Im } G_{LL}^{+ii}(E)}{\text{Im } g_L^i(E)}$$

G^+ es el propagador monoeléctrico del sólido y g el calculado en la aproximación "single-site". Tanto g como n^0 se construyen sin información explícita de la estructura del sólido, número de vecinos de cada átomo y distancia entre ellos, de modo que en lo esencial contienen sólo información acerca de la naturaleza química del material. En cambio, la construcción de G^+ involucra todos los detalles de estructura, etc. del material, junto con el potencial que da origen a g y n^0 . Al construir R se está aislando la parte "single-site" y en consecuencia los CDM contienen sólo los efectos derivados de la vecindad de unos átomos con otros en relaciones espaciales definidas, a distancias bien determinadas; en otras palabras, los CDM contienen

sólo los efectos de enlace químico sobre la estructura electrónica de la materia condensada. De allí la utilidad de analizar la densidad de estos vía los CDM: proporcionan directamente un análisis de carga en los términos usuales del químico.

De este análisis, aplicado a los calcogenuros de uranio, surge la explicación de la polarización negativa de los fotoelectrones cercanos al nivel de Fermi; éste aparece en un pico de densidad f que origina exclusión espectral $f-d$, de modo que al nivel de Fermi el espín que es mayoritario en los f (y por tanto en cada átomo de U) es minoritario en los d , que por otra parte fotoemiten con mayor probabilidad que los f a baja energía incidente (146), (8), (150).

Las propiedades ópticas de los UX también quedan explicadas por estos cálculos, al estar sus consecuencias en estrecha concordancia con los experimentos y con los esquemas de bandas propuestos con base en ellos (102), (23), (103), (151).

En nuestro estudio de la constante dieléctrica del UTe (152) (ver apéndice 2) hemos aportado elementos que confirman la interpretación de Schoenes de sus experimentos de reflectividad (23), es decir, los esquemas de bandas ilustrados en la figura 5.

El cálculo para UTe de (146) utiliza un valor para la constante de malla que no está sujeto a la crítica de Schoenes (23) a Keller (10). Todos los cálculos de cúmulos dan

valores de momento magnético local razonables.

Los cálculos actuales de dispersión múltiple presentan así un conjunto de aspectos satisfactorios en el uso de esta herramienta. En el futuro próximo esperamos resultados aún más comparables con experimentos apropiados al incluirse en los programas efectos relativistas, simetría, cálculo corregido del potencial intersticial, y condiciones a la frontera mejoradas por "esfera exterior". Al incluir en los cálculos la interacción espín-órbita será posible además estudiar varios aspectos del magnetismo de los materiales, como interacción entre momentos vecinos, anisotropía, etc. Como todos los cálculos basados en aproximaciones monoeléctricas, la comparación de resultados teóricos y experimentales continuará sujeta a tomar en cuenta correctamente los efectos de correlación. El método de cúmulos es prometedor porque, dando cuenta en forma sencilla y directa de los efectos de enlace, proporcionará parámetros para teorías multielectricas más sofisticadas. En el momento actual el método llena los requisitos de Lander para una teoría monoeléctrica satisfactoria de los actínidos y son sólo la ausencia de efectos relativistas y las dificultades computacionales superables con el uso de simetría las que limitan su extensa aplicación.

DISCUSION Y CONCLUSIONES.

Creemos haber mostrado en las páginas anteriores una panorámica del estado actual de la investigación sobre estructura electrónica y propiedades conexas de actínidos, con énfasis en los compuestos de uranio con estructura de sal de roca y en particular detallando las propiedades del UTe. Quizás el aspecto sobresaliente sea la cantidad y variedad de problemas abiertos, de cabos sueltos, que hemos señalado. Sin negar los enormes avances que el campo ha tenido, siguen sin resolverse del todo algunos de los problemas planteados desde los primeros años de investigación, y esto en buena medida porque los problemas fundamentales que plantean siguen siendo problemas abiertos. En última instancia éstos se reducen a la teoría de sistemas donde coexisten electrones altamente localizados con electrones itinerantes y, más difícil aún, a la teoría de estados de localización intermedia.

Se ha apuntado a esta situación al referirnos a las distintas técnicas experimentales y a los diversos enfoques teóricos aplicados a los actínidos. La síntesis de unos y otros nos ha permitido subrayar el éxito actual, y futuro posible, del método de cúmulos a la investigación de actínidos.

REFERENCIAS.

1. Eastman, D.E. y Kuznietz, M., J. Appl. Phys. 42, 1396 (1971).
2. Eastman, D.E. y Kuznietz, M., Phys. Rev. Lett. 26, 846 (1971).
3. Shirley, D.A., Phys. Rev. B 5, 4709 (1972).
4. Brundle, C.R., Nota de la Escuela de Espectroscopía, Fac. de Química, UNAM, 1979.
5. Erbudak, M., Greuter, F., Meier, B., Reihl, B. y Keller, J., Solid State Commun. 30, 439 (1979).
6. Keller, J. y Erbudak, M., J. Physique 40 C4-22 (1979).
7. Erbudak, M., Greuter, F., Meier, F., Reihl, B., Vogt, O. y Keller, J., J. Appl. Phys. 50, 2099 (1979).
8. Eib, W., Erbudak, M., Greuter, F. y Reihl, B., Phys. Lett. 68 A, 391 (1978).
9. Eib, W., Erbudak, M., Greuter, F. y Reihl, B., J. Physique 40, C4-72 (1979).
10. Erbudak, M. y Keller, J., Phys. Rev. Lett. 42, 115 (1979).
11. Baptist, R., Naegele, J. y Baer, J., J. Physique 40, C4-40 (1979).
12. Eib, W., Erbudak, M., Greuter, F. y Reihl, B., J. Phys. C (Solid State Phys.) 12, 1195 (1979).
13. Greuter, F., Hauser, E., Oelhafen, P., Güntherodt, H.J., Reihl, B. y Vogt, O., Physica 102 B, 117 (1980).
14. Baptist, R., Belakhovsky, M., Brooks, M.S.S., Pinchaux, R., Baer, Y. y Vogt, O., Physica 102 B, 63 (1980).
15. Allen, R. y Brooks, M.S.S., J. Physique 40, C4-19 (1979).
16. Sham, T.K. y Wendin, G., Phys. Rev. Lett. 44, 817 (1980).

17. Norton, P.R., Tapping, R.L., Creber, D.K. y Buyers, W.J.L., Phys. Rev. B 21, 2572 (1980).
18. Boring, M., Cowan, R.D. y Martin, R.L., Phys. Rev. B 23, 445 (1981).
19. Lang, J.K., Baer, Y. y Cox, P.A., Phys. Rev. Lett. 42, 74 (1979).
20. Baer, Y. y Lang, J.K., Phys. Rev. B 21, 2060 (1980).
21. Baer, Y., Physica 102 B, 104 (1980).
22. Schoenes, J., Phys. Repts. 63, 301 (1980).
23. Schoenes, J., Phys. Repts. 66, 187 (1980).
24. Reihl, B., Mårtensson, N., Eastman, D.E. y Vogt, O., Phys. Rev. B 24, 406 (1981).
25. Reihl, B., Eastman, D.E., Mårtensson, N. y Vogt, O., "Actinides - 1981" (LBL-12441), p. 74, 1981.
26. Reihl, B., Mårtensson, N., Heimann, P., Eastman, D.E. y Vogt, O., Phys. Rev. Lett. 46, 1480 (1981).
27. Brandow, B.H., en "Workshop on the Electronic Structure of the Actinides", Los Alamos, 1981.
28. Mook, H.A., Phys. Rev. 148, 495 (1966).
29. Lovesey, S.W. y Rimmer, D.E., Rep. Prog. Phys. 32, 333 (1969).
30. Condon, E.U. y Odabasi, H., Atomic Structure, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1980, caps. 3 y 5.
31. Lander, G.H. y Mueller, M.H., en The Actinides, Freeman, A.J. y Darby, J.B., eds., Academic Press, N. York, 1974, vol. I, p. 303.
32. Wedgwood, F.A., J. Phys. C. (Solid State Phys.) 5, 2427 (1972).

33. Freeman, A.J., Desclaux, J.P., Lander, G.H. y Faber, J., Phys. Rev. B 13, 1168 (1976).
34. Lander, G.H., Mueller, M.H., Sparlin, D.M. y Vogt, O., Phys. Rev. B 14, 5035 (1976).
35. Lander, G.H., en Crystal Fields in Metals and Alloys, A. Furrer (ed.), Plenum Press, N. York, 1976, pag. 213.
36. Lander, G.H., Sinha, S.K., Sparlin, D.M. y Vogt, O., Phys. Rev. Lett. 40, 523 (1978).
37. Lander, G.H., Stirling, W.G. y Vogt, O., J. Physique 40, C4-36 (1979).
38. Lander, G.H., Stirling, W.G. y Vogt, O., Phys. Rev. Lett. 42, 260 (1979).
39. Lander, G.H. y Stirling, W.G., Phys. Rev. B 21, 436 (1980).
40. Jensen, J. y Bak, P. Phys. Rev. B 23, 6180 (1981).
41. Busch, G., Vogt, O., Delapalme, A. y Lander, G.H., J. Phys. C (Solid State Phys.) 12, 1391 (1979).
42. Delapalme, A., Busch, G., Vogt, O. y Lander, G.H., J. Physique 40, C4-74 (1979).
43. Burlet, P., Quézel, S., Rossat-Mignod, J., Vogt, O. y Lander, G.H., Physica 102 B, 271 (1980).
44. Burlet, P., Quézel, S., Rossat-Mignod, J., Vogt, O. y Bartholin, H., "Actinides 1981" (LBL-12441), p. 134.
45. Buyers, W.J.L., Murray, A.F., Holden, T.M., Svensson, E.C., DuPlessis, P. de V., Lander, G.H. y Vogt, O., Physica 102 B, 291 (1980).
46. Lander, G.H., "Actinides 1981" (LBL-12441), p.13

47. Sinha, S.K., Lander, G.H., Shapiro, S.M. y Vogt, O.,
Physica 102 B, 174 (1980).
48. Stirling, W.G., Lander, G.H. y Vogt, O., Physica 102 B,
249 (1980).
49. Rossat-Mignod, J., Burlet, P., Quézel, S. y Vogt, O.,
Physica 102 B, 237 (1980).
50. Rossat-Mignod, J., Burlet, P., Bartholin, H., Tchapoutian, R.,
Vogt, O., Vettier, C. y Lagnier, R., Physica 102 B, 177 (1980).
51. Delapalme, A., Lander, G.H. y Brown, P.J., J. Phys. C 11,
1441 (1978).
52. Arko, A.J., Brodsky, M.B., Crabtree, G.W., Karim, D.,
Koelling, D.D., Windmiller, L.R. y Ketterson, J.B., Phys.
Rev. B 12, 4102 (1975).
53. Lander, G.H., Reddy, J.F., Delapalme, A. y Brown, P.J.,
Phys. Rev. Lett. 44, 603 (1980).
54. Arko, A.J. y Koelling, D.D., Phys. Rev. B 17, 3104 (1978).
55. Murasik, A. y Furrer, A., Physica 102 B, 185 (1980).
56. Brodsky, M.B., Rep. Prog. Phys. 41, 1547 (1978).
57. Grünzweig-Genossar, J., Kuznietz, M. y Friedman, F., Phys.
Rev. 173, 562 (1968).
58. Huang, C.Y., Laskowski, R.J., Olsen, C.E. y Smith, J.L.,
J. Physique 40, C4-26 (1980).
59. Fournier, J.M., Beille, J., Boeuf, A., Vettier, C. y
Wedgwood, A., Physica 102 B, 282 (1980).
60. Lam, D.J. y Aldred, A.T., en The Actinides, A.J. Freeman y
J.B. Darby, eds., Academic Press, N. York, 1974, Vol. I, p. 109.
61. Lam, D.J., Dunlap, B.D., Aldred, A.T. y Nowik, I., Am. Inst.
Phys. Conf. Proc. 10, 83 (1973).

62. Lam, D.J. y Fradin, F.Y., Phys. Rev. B 9, 238 (1974).
63. Vogt, O., Physica 102 B, 206 (1980).
64. Wedgwood, F.A. y Kuznietz, M., J. Phys. C (Solid State Phys.) 5, 3012 (1972).
65. Troć, R., Leciejewicz, J. y Lander, G.H., J. Mag. Magn. Mat. 21, 173 (1980).
66. Blaise, A., Troć, R., Lagnier, R. y Mortimer, M., "Actinides 1981" (LBL-12441), p. 235.
67. Troć, R., en "Workshop on the Electronic Structure of the Actinides", Los Alamos, 1981.
68. Lander, G.H., Kuznietz, M. y Cox, D.E., Phys. Rev. 188, 963 (1969).
69. Maglic, R.C., Lander, G.H., Mueller, M.H., Crangle, J. y Williams, G.S., Phys. Rev. B 10, 1943 (1974).
70. Suski, W., Palewski, T. y Mydlarz, T., Int. J. Magnetism 4, 305 (1973).
71. Lander, G.H., Mueller, M.H. y Reddy, J.F., Phys. Rev. B 6, 1880 (1972).
72. Vogt, O. y Bartholin, H., J. Mag. Magn. Mat. 15-18, 1249 (1980).
73. Troć, R. y Lam, D.J., Phys. Stat. Sol (b) 65, 317 (1974).
74. Fischer, P., Schefer, J. y Vogt, O., Physica 102 B, 192 (1980).
75. Troć, R., Leciejewicz, J. y Mydlarz, T., "Actinides 1981" (LBL-12441), p. 147.
76. Cooper, B.R., Vogt, O. y Siemann, R., J. Mag. Magn. Mat. 15-18, 1249 (1980).
77. Cooper, B.R. y Vogt, O., J. Physique 40, C4-66 (1979).
78. Cooper, B.R., Physica 102 B, 41 (1980).

79. Troć, R., Niedzielski, R., Leciejewicz, J. y Murasik, A.,
J. Mag. Magn. Mat. 15-18, 1251 (1980).
80. Troć, R., Physica 102 B, 233 (1980).
81. Matthias, B.T., Zachariasen, W.H., Webb, G.W. y Engelhardt,
J.J., Phys. Rev. Lett. 18, 781 (1967).
82. Zachariasen, W.H., J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3487 (1973).
83. Zachariasen, W.H., en The Metal Plutonium, A.S. Coffinberry
y W.N. Miner (eds.), Univ. of Chicago Press, Chicago, 1961,
p. 99.
84. Zachariasen, W.H. y Ellinger, F.H., Acta Cryst. 16, 369 (1963).
85. Zachariasen, W.H. y Ellinger, F.H., Acta Cryst. 16, 777 (1963).
86. Kittel, C., Quantum Theory of Solids, J. Wiley, N. York, 1963.
87. Hill, H.H. y Kmetko, E.A., en Heavy Element Properties,
W. Müller y H. Blank, eds., North Holland, Amsterdam, 1976,
p. 17.
88. Kmetko, E.A. y Hill, H.H., J. Phys. F (Metal Phys.) 6, 1025
(1976).
89. Goodenough, J.B., Magnetism and The Chemical Bond, Interscience,
N. York, 1963.
90. Freeman, A.J. y Koelling, D.D., en The Actinides, A.J. Freeman
y J.B. Darby (eds.), Academic Press, N. York, 1974, Vol. I, p. 51.
91. Freeman, A.J., Physica 102 B, 3 (1980).
92. a) Smith, J.L., en "Workshop on the Electronic Structure
of the Actinides", Los Alamos, 1981.
b) Smith, J.L. y Kmetko, E.A., J. Less Common Met. (rem. a pub.)
93. Chan, S.-K. y Lam, D.J., en The Actinides, A.J. Freeman y
J.B. Darby (eds.), Academic Press, N.York, 1974, p. 1.

94. Hubbard, J., Proc. Phys. Soc. London 92, 921 (1967).
95. Lander, G.H. y Lam, D.J., Phys. Rev. B 14, 4064 (1976).
96. Lander, G.H. y Mueller, M.H., Phys. Rev. B 10, 1994 (1974).
97. Furrer, A., Buyers, W.J.L., Nicklow, R.M. y Vogt, O., Phys. Rev. B 14, 179 (1976).
98. Sinha, S.K., Lander, G.H., Shapiro, S.M. y Vogt, O., Phys. Rev. B 23, 4556 (1981).
99. Davies, H.L., Durham Conf. 1971.
100. Cooper, B.R., Physica 102 B, 383 (1980).
101. Erbudak, M. y Keller, J., en Theoretical Aspects and New Developments in Magneto-Optics, NATO Advanced Institute Series B, Plenum Press, N. York, 1979.
102. Schoenes, J., Vogt, O. y Keller, J., Solid St. Comm. 32, 873 (1979).
103. Schoenes, J., Physica 102 B, 45 (1980).
104. Brooks, M.S.S. y Glötzel, D., J. Mag. Magn. Mat. 15-18, 873 (1980).
105. Brooks, M.S.S. y Glötzel, D., Physica 102 B, 51 (1980).
106. Kelly, P.J. y Brooks, M.S.S., Physica 102 B, 81 (1980).
107. Baptist, R., Belakhovsky, M., Brooks, M.S.S., Pinchaux, R., Baer, Y. y Vogt, O., Physica 102 B, 63 (1980).
108. Brooks, M.S.S., en "Workshop on the Electronic Structure of the Actinides", Los Alamos, 1981.
109. Skriver, H.L., Johansson, B. y Andersen, O.K., "Actinides-1981" (LBL-12441) p. 83.
110. Skriver, H.L., Johansson, B. y Andersen, O.K., en "Workshop on the Electronic Structure of the Actinides", Los Alamos, 1981.

111. Skriver, H.L., Johansson, B. y Andersen, O.K., Phys. Rev. Lett. 41, 42 (1978).
112. Skriver, H.L., Johansson, B. y Andersen, O.K., Phys. Rev. Lett. 44, 1230 (1980).
113. Weinberger, P. y Podloucky, R., Phys. Rev. B 22, 645 (1980).
114. Podloucky, R. y Weinberger, P., Physica 102 B, 59 (1980).
115. Mallett, C.P., "Actinides-1981" (LBL-12441), p. 85.
116. Weinberger, P., Podloucky, R., Mallett, C.P. y Neckel, A., J. Phys. C (Solid State Phys.) 12, 801 (1979).
117. Johansson, B. y Rosengren, A., Phys. Rev. B 11, 1367 (1975).
118. Johansson, B., Skriver, H.L., Mårtensson, N., Andersen, O.K. y Glötzel, D., Physica 102 B, 12 (1980).
119. Johansson, B., Phys. Rev. B 11, 2740 (1975).
120. Smith, J.L. y Haire, R.G., Science 200, 535 (1978).
121. Smith, J.L., en Superconductivity in d- and f- band Metals, H. Suhl y M.B. Maple (eds.), Academic Press, N. York, 1980, p. 37.
122. Hill, H.H., Physica 55, 186 (1971).
123. Coqblin, B., Galleani d'Agliano, E. y Jullien, R., en Superconductivity in d- and f- band Metals, R.D. Parks (ed.), Academic Press, N. York (1972).
124. Jullien, R., Galleani d'Agliano, E. y Coqblin, B., Phys. Rev. B 6, 2139 (1972).
125. Anderson, P.W., Phys. Rev. 124, 41 (1961).
126. Robinson, J.M., Phys. Repts. 51, 1 (1979).
127. Jullien, R. y Coqblin, B., Phys. Rev. B 8, 5263 (1973).
128. Erbudak, M., y Meier, F., Physica 102 B, 134 (1980).

129. Robinson, J.M. y Erdős, P., Phys. Rev. B 8, 4333 (1973).
130. Robinson, J.M. y Erdős, P., Phys. Rev. B 9, 2187 (1974).
131. Robinson, J.M. y Erdős, P., Am. Inst. Phys. Conf. Proc. 10, 1070 (1973).
132. Ramírez, R.M., Falicov, L.M. y Kimball, J.C., Phys. Rev. B 2, 3383 (1970).
133. Ramírez, R.M. y Falicov, L.M., Phys. Rev. B 3, 2425 (1971).
134. Hubbard, J., Proc. Roy. Soc. A 277, 237 (1964).
135. Hubbard, J., Proc. Roy. Soc. A 285, 542 (1965).
136. Haley, S.B. y Erdős, P., Phys. Rev. B 5, 1106 (1972).
137. Haley, S.B., Phys. Rev. B 17, 337 (1978).
138. Steinitz, M. y Grünzweig-Genossar, J., J. Physique 40, C4-34 (1979).
139. Keller, J., J. Physique 40, C4-84 (1980).
140. Keller, J., Am. Inst. Phys. Conf. Proc. 10, 514 (1973).
141. Keller, J., en Computational Methods for Large Molecules and Solids, F. Herman (ed.), Plenum Press, N. York, 1973, p. 341.
142. Keller, J., J. Phys. C (Solid State Phys.) 3, 241 (1972).
143. Pisanty, A., Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, U.N.A.M., 1977.
144. Keller, J., Varea, C. y Pisanty, A., en Fundamentos de Química Cuántica (Seminario Latinoamericano de Química Cuántica), México, 1980.
145. Erbudak, M. y Keller, J., Z. Phys. B 32, 281 (1979).
146. Pisanty, A., Orgaz, E., de Teresa, M.C. y Keller, J., Physica 102 B, 78 (1980).

147. de Teresa, M.C., Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, U.N.A.M., 1978.
148. Lloyd, P. y Smith, P.V., Adv. Phys. 21, 69 (1972).
149. Martínez Magadán, J.M., Tesis de Licenciatura, FES-Cuautitlán, U.N.A.M., 1982.
150. Lander, G.H., Physica 102 B, 387 (1980).
151. Schoenes, J., J. Mag. Magn. Mat. 15-18, 865 (1980).
152. Pisanty, A., Orgaz, E., de Teresa, M.C. y Keller, J., Post-deadline paper II-25, "Acnitides-1981". Asilomar, Calif., EE.UU.
153. Smith, J.L., Stewart, G.R., Huang, C.Y. y Haire, R.G., J. Physique 40, C4-138 (1979).
154. Wooten, F., Optical Properties of Solids, Academic Press, N. York, 1972.

FIGURAS.

1. Espectros de fotoemisión de US y UN (145).
2. Polarización de espín electrónico en UTe ferromagnético.
La curva continua representa los resultados de un cálculo de cúmulos; las barras representan los resultados experimentales (10).
3. Densidad local de estados en UTe, según (10).
4. Densidades locales de estados en US y UN, según (10).
5. Niveles de energía propuestos a partir de mediciones de reflectividad (23).
6. Formas de la densidad de magnetización y los correspondientes factores de forma (35).
7. Temperaturas de ordenamiento magnético de sales 1:1 de actínidos como función de la distancia entre actínidos más cercanos (60).
8. Momentos magnéticos (determinación macroscópica) de sales 1:1 de actínidos como función de la distancia entre actínidos más cercanos (60).
9. Ciclo de histéresis del USe a lo largo del eje $\langle 100 \rangle$ a 4.2 K (63).
10. Magnetización del UTe para distintas direcciones del campo, como función de la temperatura (63).
11. Ciclos de histéresis en el sistema UTe_xSb_{1-x} (43).
12. Diagrama de fases magnético para el sistema UTe_xSb_{1-x} (43).
13. Diagramas de fases magnéticos de algunos compuestos $U_xTh_{1-x}As$ (72).
14. Estructuras de espín de compuestos $U_xTh_{1-x}As$ (72).
15. Diagrama de fases tentativo para el sistema U-Th-P. Círculos llenos: mediciones magnéticas, círculos vacíos: difracción de neutrones (66).

16. Momento magnético ordenado en $U_x\text{Th}_{1-x}\text{Sb}$. a) experimental, b) teoría de Cooper, c) modelo de Reihl (24).
17. Distribución de electrones en estados localizados (guiones verticales) y estados de bandas; G es la repulsión coulombica, Δ la energía del estado localizado, ξ el nivel de Fermi (126).
18. Niveles de energía en (A) la fase deslocalizada y (B) la fase localizada de algunas sales 1:1 de actínidos según (126). T' es la temperatura de transición entre ambas fases.

Compound	$d_{\lambda n}$ (nm)	Magnet- ism	Ordering temperature (K)	θ Curie- Weiss (K)	Ordered moment $\mu_B(\text{f.u.})$	Effective moment $\mu_B(\text{f.u.})^{-1}$
PaC†	0.3576	TIP†	—	—	—	—
UC	0.351	TIP®	—	—	—	—
NpC	0.354	AF	310	—	—	3.4
		F	220	—	2.1	—
PuC	0.352	AF	100	—	0.8	1.0
UN	0.3458	AF	52	-320	0.75	3.1
NpN	0.3463	F	87	100	1.4	2.4
PuN	0.3468	AF	13	-200	—	1.1
AmN†	0.353	F	—	—	—	1.4
CmN†	0.356	F	109	—	—	7.0
UP	0.3952	AF	125	35	1.7	3.2
		—	—	—	1.9	—
NpP	0.3967	CAF	130	125	—	2.8
		—	74	—	1.8, 2.3	—
PuP	0.4002	F	126	130	0.8	1.1
UAs	0.4086	AF	127	~30	1.9	3.4
		—	63	—	2.2	—
NpAs	0.4126	CAF	175	~190	2.5	2.6
		—	140	—	—	—
PuAs§	0.414	F	129	129	0.35	0.97
AmAs†	0.415	AF	13	—	—	1.1
CmAs†	0.418	F	140	—	—	6.6
USb	0.438	AF	241	~95	2.8	3.8
NpSb	0.4418	AF	205	~150	~2.5	2.3
PuSb	0.4412	F	85	90	0.6	1.0
AmSb	0.4412	TIP	—	—	—	—
UBi	0.4500-	AF	~285	~105	~3.0	~4.1
	0.4523	—	—	—	—	—
US	0.3881	F	180	~180	1.7	2.25
NpS	0.3908	AF	20	-150	0.9	2.2
PuS	0.3915	TIP	—	—	—	—
USE	0.4062-	F	160-190	~180	2.0	~2.4
	0.4072	—	—	—	—	—
PuSe	0.4082	TIP	—	—	—	—
UTe	0.4356	F	~104	~105	2.2	2.6
PuTe	0.4349	TIP	—	—	—	—

Tabla 1. Propiedades magnéticas de compuestos de actínidos tipo sal de roca (56).

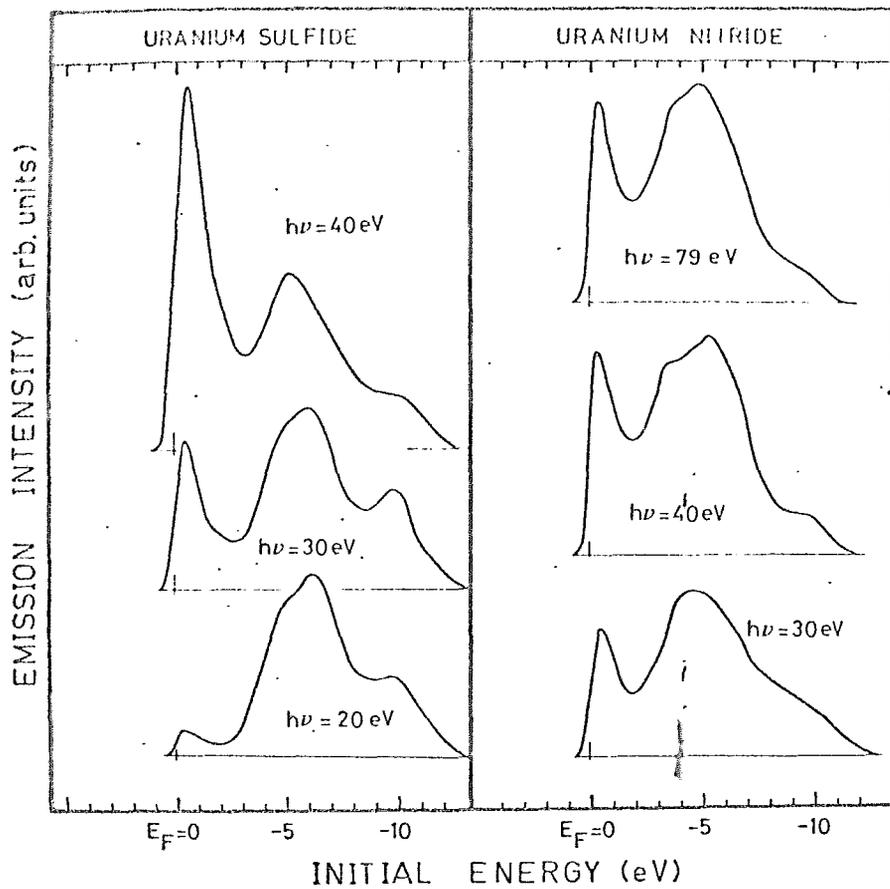


Figura 1.

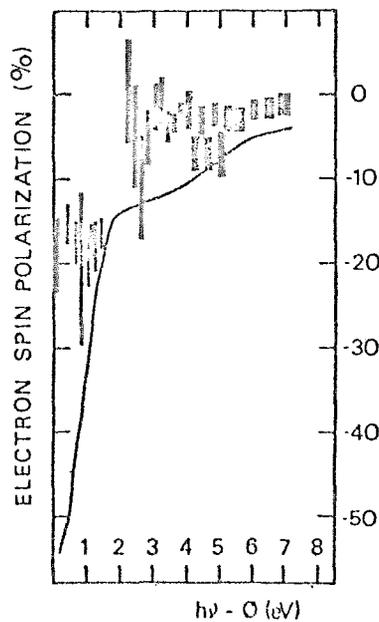


Figura 2.

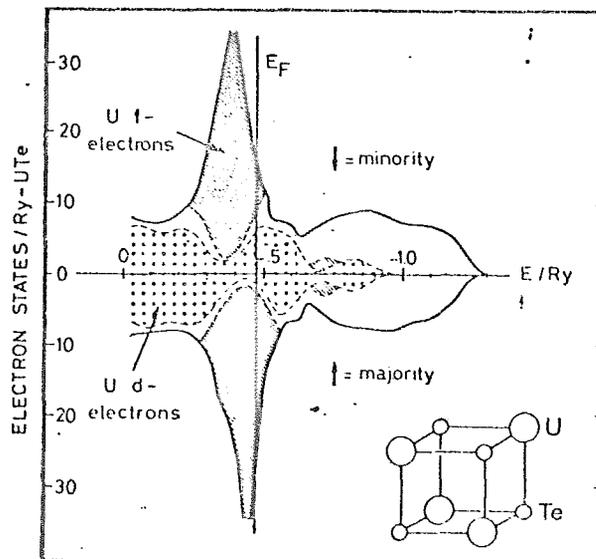


Figura 3.

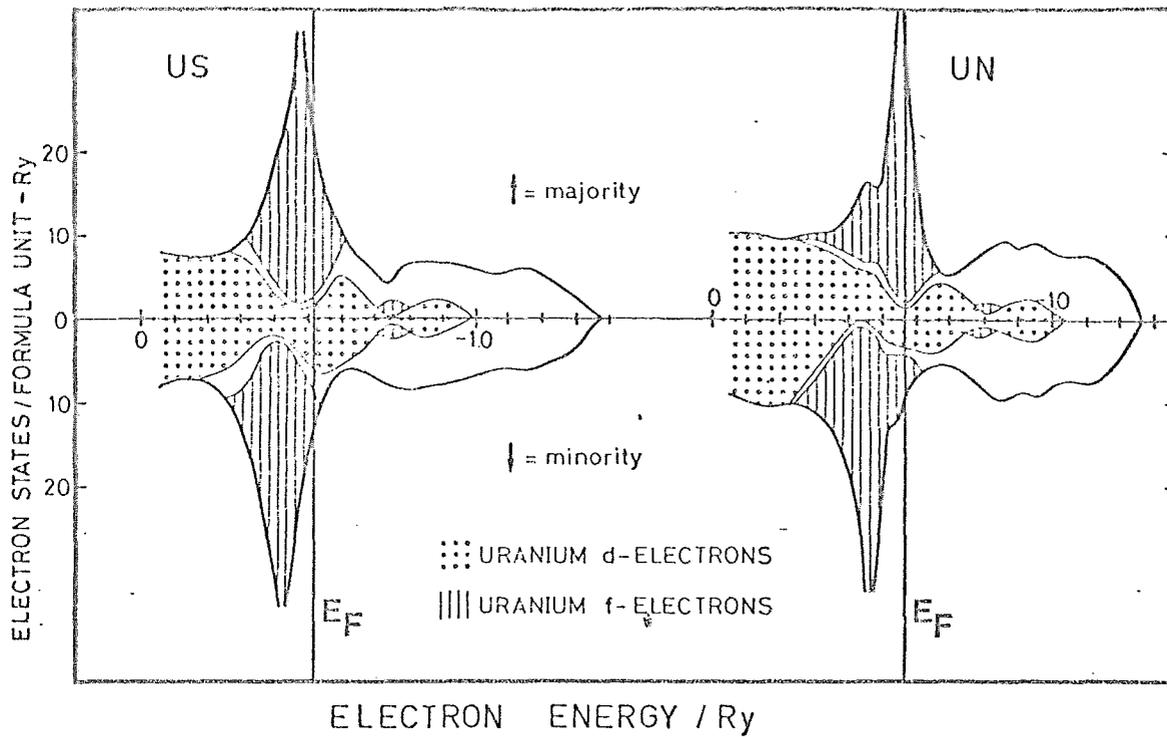


Figura 4.

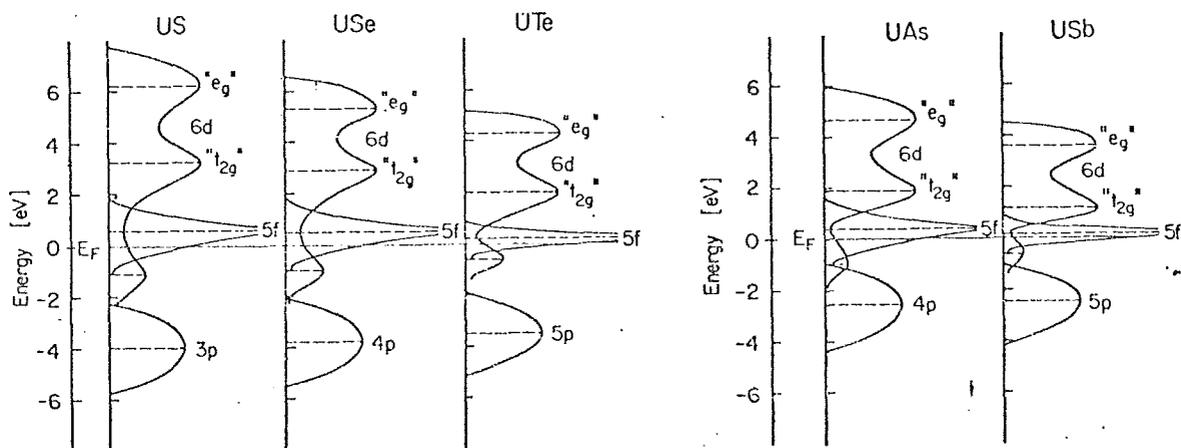


Figura 5.

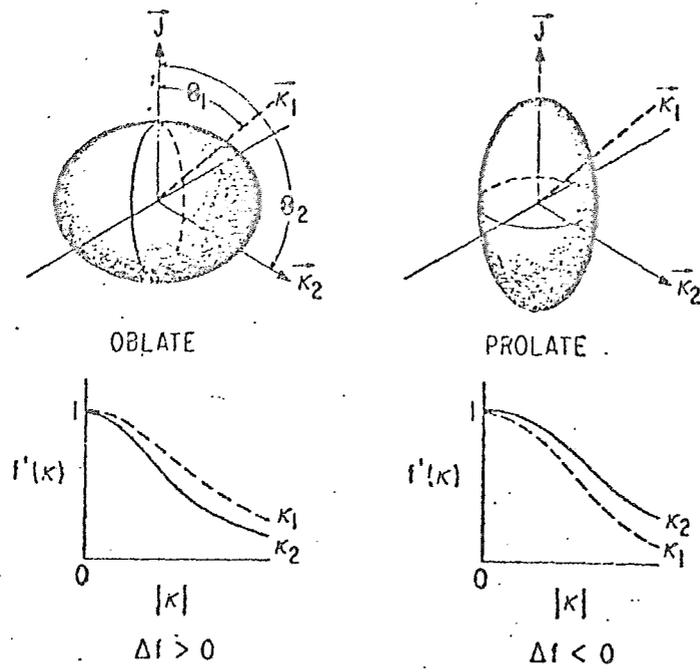


Figura 6.

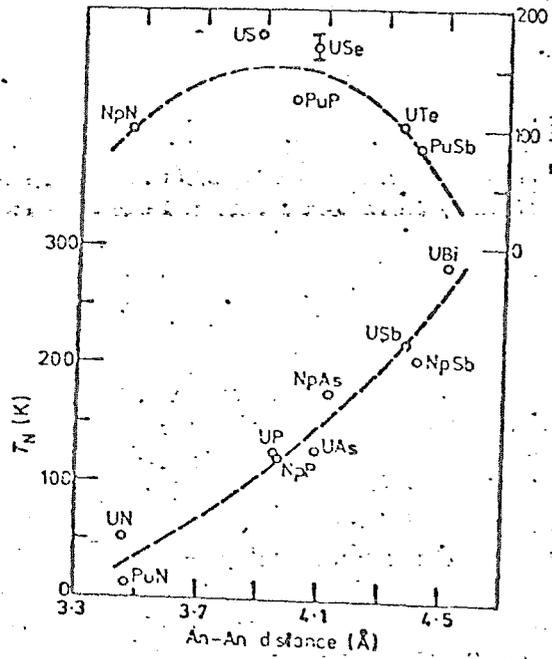


Figura 7.

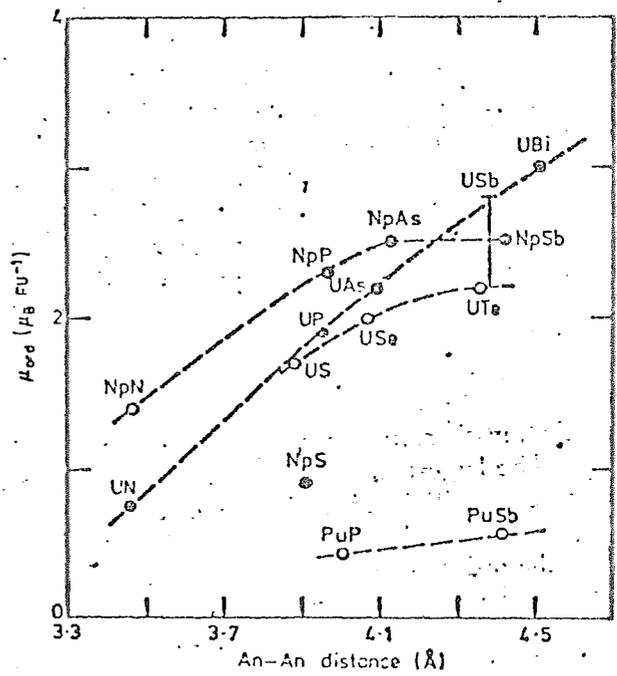


Figura 8.

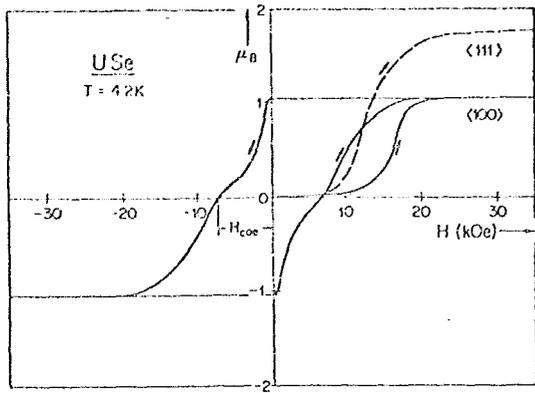


Figura 9.

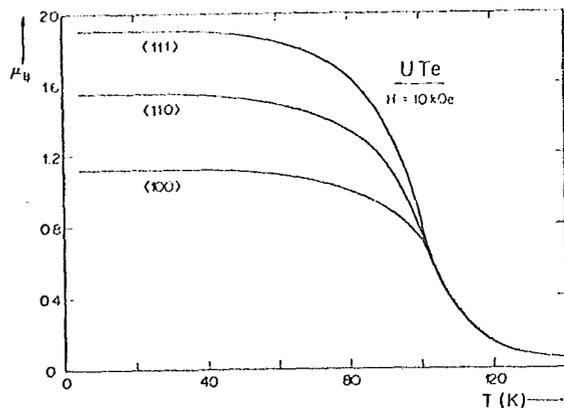


Figura 10.

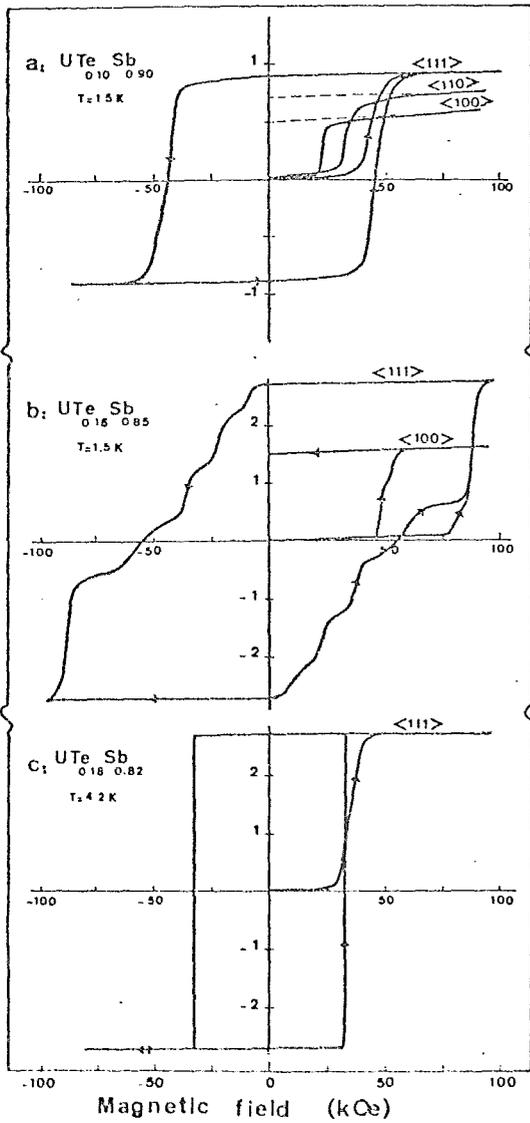


Figura 11.

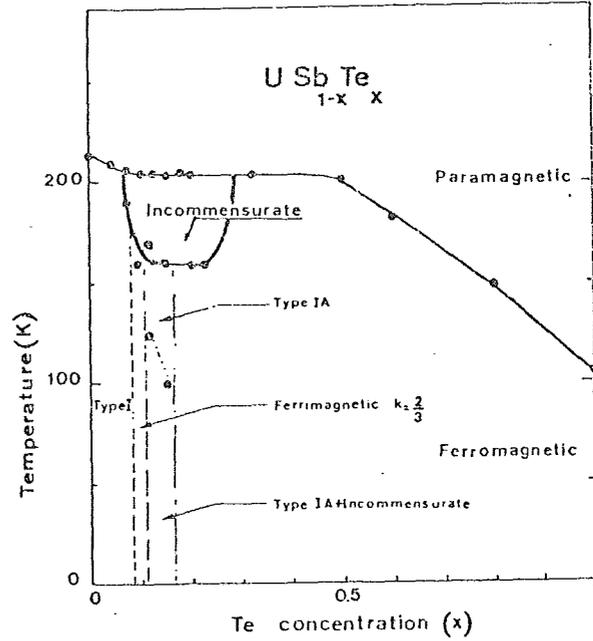


Figura 12.

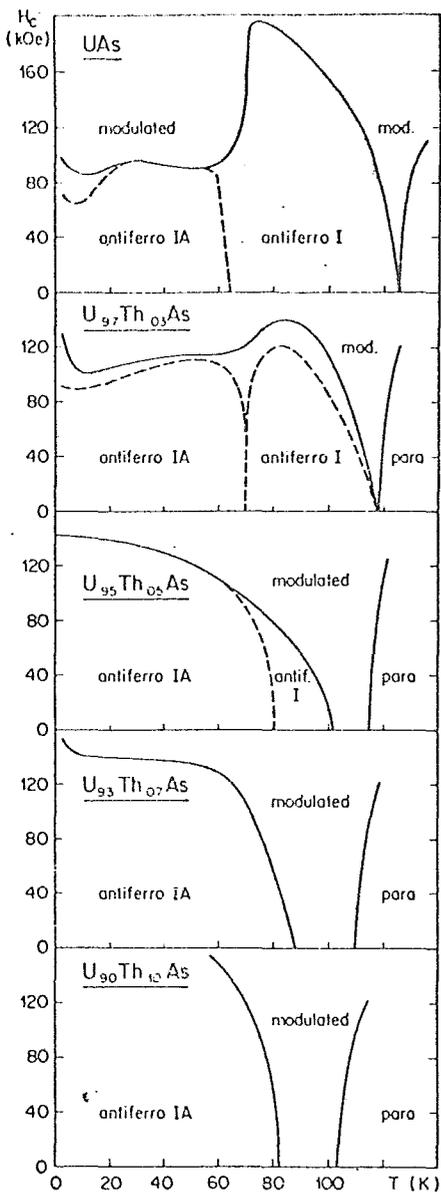


Figura 13.

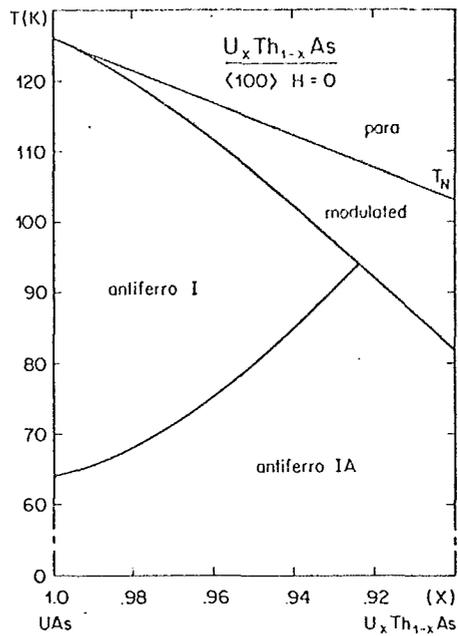


Figura 14.

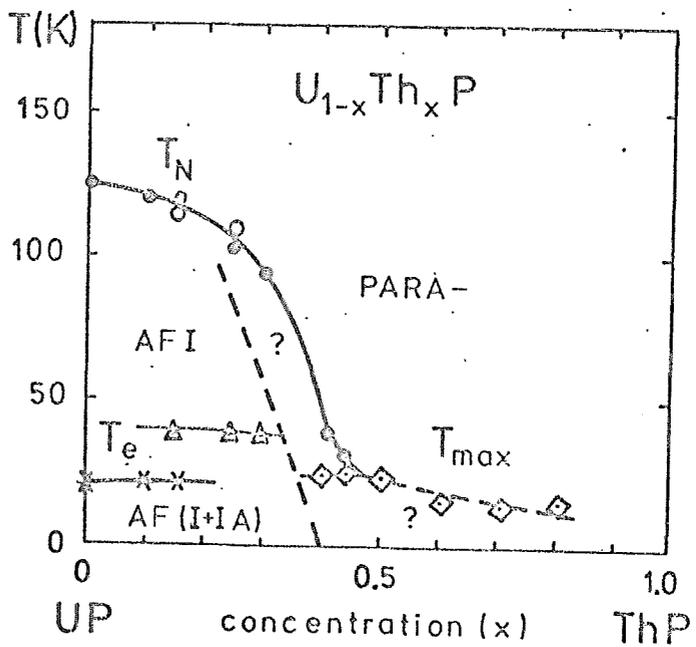


Figura 15.

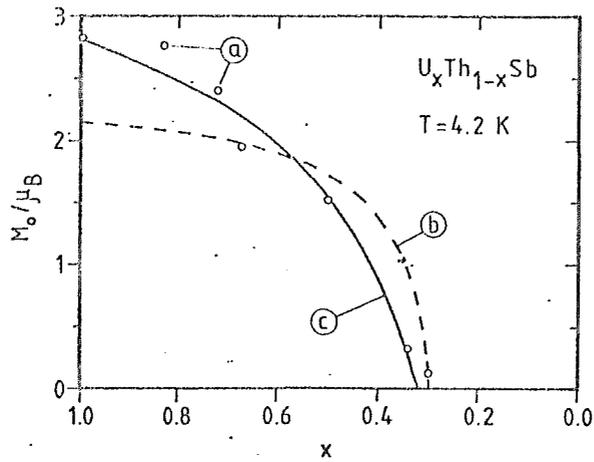


Figura 16.

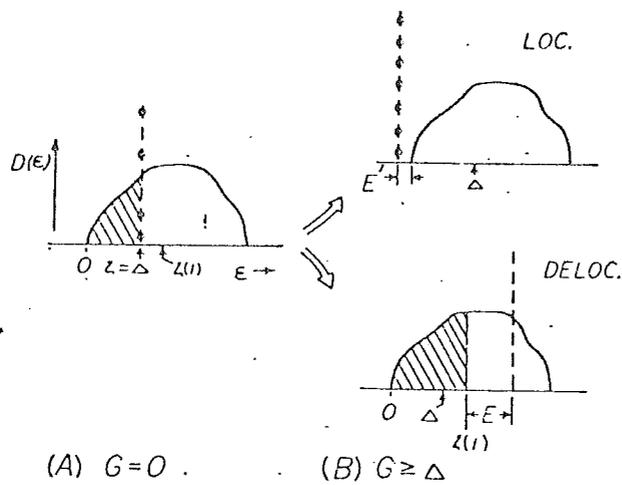


Figura 17.

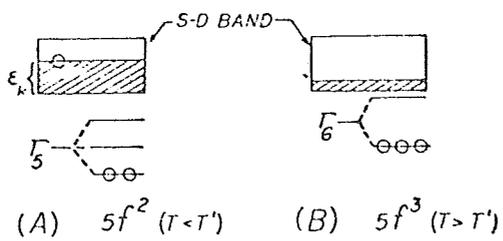


Figura 18.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF MAGNETIC UTe

Alejandro PISANTY, Emilio ORGAZ, Ma. del CARMEN DE TERESA and Jaime KELLER
 División de Estudios de Posgrado, Fac. de Química, UNAM, México 20, D.F.

A novel analysis is presented for the electronic structure of UTe, pointing out the important contributions of uranium p and d states as well as tellurium d states not previously studied. Also found is the f-band splitting. Full analysis for both electron spins brings out uranium-f to tellurium-d bonding and shows peculiar d-electron features only recently measured.

Very pure UTe crystals have been studied in the last few years, in particular regarding XPS, photoelectron spin polarization (ESP) [1], and optical properties [2], all of which require partial-wave analysis of the electronic density of states (DOS) for proper interpretation. Magnetic properties show that this ferromagnetic compound's ordered moment is smaller than its effective moment [3], which points to a special electronic structure. It has been found to have a negative d-electron magnetization relative to the f localized states. A cluster multiple-scattering calculation of the electronic structure of this compound has been carried out to study the details of this behaviour.

The cluster method used has proven its validity [4], convergence [5] and usefulness [6], and has been used with good results in a preliminary study of this material [7] which did not include tellurium d-electrons and used a coarse energy mesh. It is an extension of the Lloyd-type formalism [8] in which the full electron propagator G^+ within the material is computed on the basis of an overlapping-charges potential with muffin-tin (MT) space-partitioning and constant interstitial potential. Exchange is modeled through $X_{\alpha\beta}$ with universal parameters. Multiple-scattering (MS) ratios are defined by

$$r_L^i(E) = \frac{\text{Im } G_L^{\#}(E)}{\text{Im } g_L^i(E)},$$

where propagators (g is for single scattering) are used in the mixed space-angular-momentum representation. If the density of states is written

as

$$n(E) = \sum_L r_L^i n_L^i(E) \\ = \sum_L r_L^i \frac{2}{\pi} E^{1/2} \int_0^{R_{ws}} |\psi_L|^2 r^2 dr$$

($n_L^i(E)$ is the DOS for a single atom inside the material), it is clear that the MS ratios provide an atom-partial-wave analysis of charge. This expression also has the advantage of not involving numerical differentiation, a common source of error in sharp resonances.

UTe is studied within such a formalism by performing a MS analysis on a cubic cluster of four U and four Te-atoms located in sites of the NaCl structure. This cluster is seen to represent the material both sufficiently and conveniently on the basis of previous work with the method [4-7, 9]. Fermi levels are computed by numerical integration and checked with one-point formulae for the integrated DOS. Phase-shifts of successively lower l are omitted from the computations upon moving away from resonances as their contribution to the DOS becomes negligible (a priori criteria have failed in predicting this since we find most f or d peaks in the DOS have long tails). Magnetic effects are included from the start, in the atomic charge densities used to construct the potential; the assumed f-moment per formula unit was $2.00 \mu_B$ localized at the U atom.

The present study, although similar to the previous calculation cited, allows for a more

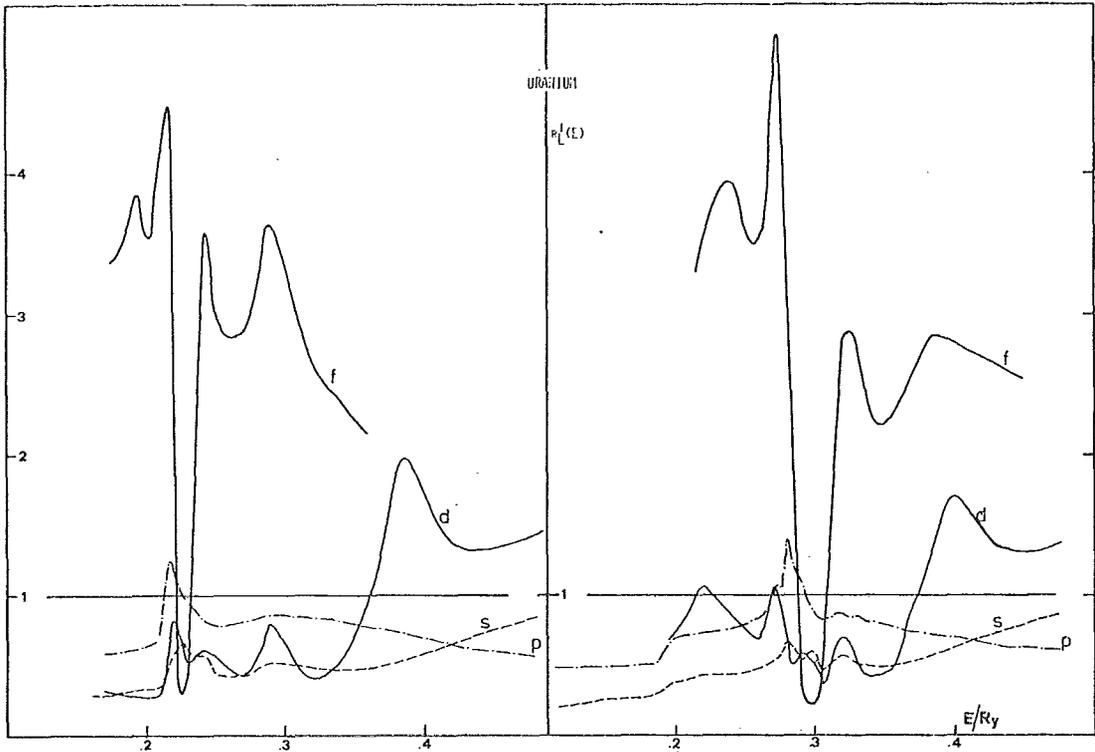


Fig. 1. Spin-majority and spin-minority MS ratios for U.

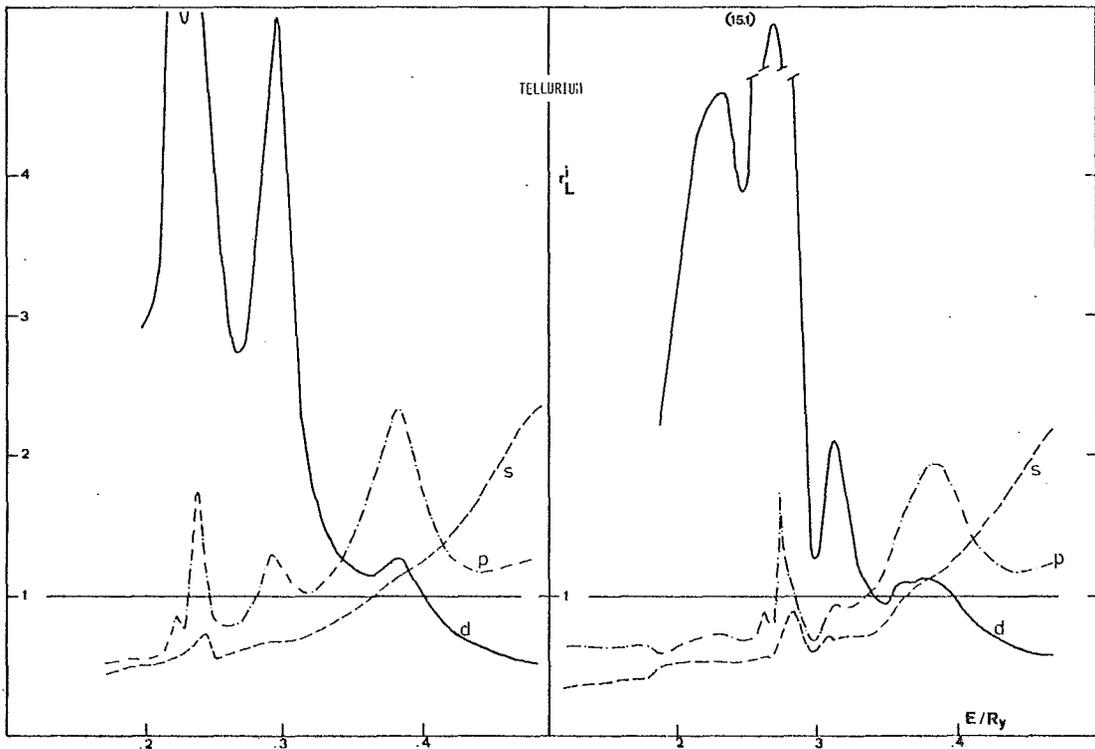


Fig. 2. Spin-majority and spin-minority MS ratios for Te.

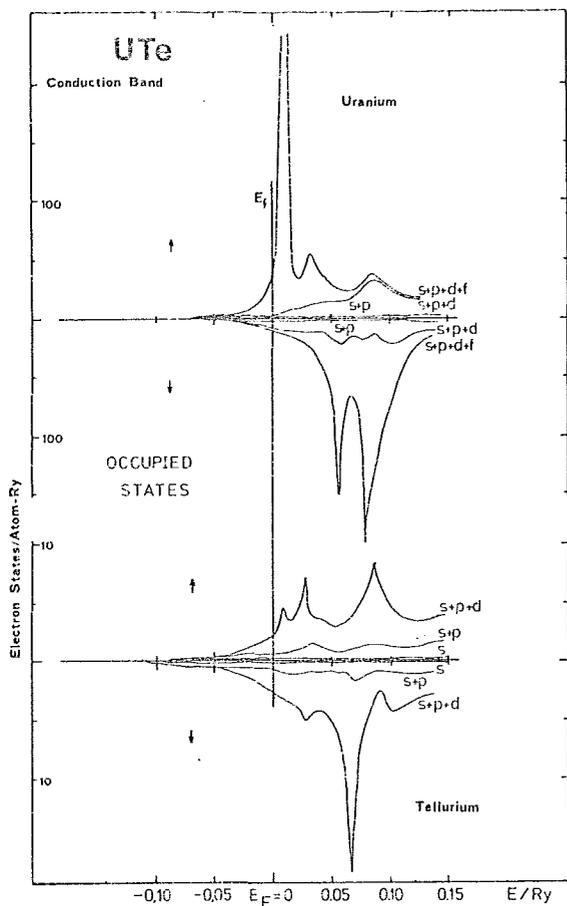


Fig. 3. Partial-wave analysis of U and Te contributions to the DOS (notice change of scale for Te).

detailed analysis of the conduction band electrons. The added features are: the splitting of the f-band is found and a novel approach is used to follow the full modulation of s, p and d U and Te

electrons. Tellurium d-electrons are included for the first time. We find that they make a considerable contribution near and above the Fermi level, where also strong U-f to Te-d bonding is found. Figs. 1-3 show partial-wave analysis of DOS and MS ratios.

References

- [1] W. Eib, M. Erbudak, F. Greuter and B. Reihl, *Phys. Lett.* A68 (1978) 391.
- [2] J. Schoenes, this Conference.
- [3] For example, M.B. Brodsky, *Rep. Progr. Phys.* 41 (1978) 103.
- [4] J. Keller, *J. Phys.* C4 (1971) 3143.
- [5] A. Pisanty, Tesis profesional, UNAM (1977).
- [6] J. Keller, 1972 XVIII Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, AIP Conf. Proc. 10 (1973) 514.
J. Keller, *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids*, F. Herman, A.D. McLean and R.K. Nesbet, eds. (Plenum Press, 1973) 341-356 and *J. Phys.* C3 (1972) 241.
J. Keller, J. Fritz and A. Garritz, *J. Phys.* C4 (1974) 379.
J. Keller, J. Fritz, *Proc. Vth Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors* (1973); *J. Non-Cryst. Solids* (1974).
J. Keller, *Int. J. Quantum Chem.* 9 (1975) 583. Paper presented at the Sanibel Symposia (1973).
A. Garritz and J. Keller, in: *Proc. Int. Conf. on the Electronic and Magnetic Properties of Liquid Metals* (University of Mexico Publications, 1978).
Ferromagnetic Ni was treated with the same technique: J. Keller and M. Castro, *J. Magn. Magn. Mater.* 17-19 (1980) 856.
- [7] M. Erbudak and J. Keller, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 115.
- [8] P. Lloyd and P.V. Smith, *Advan. Phys.* 21 (1972) 69.
P. Lloyd, *Proc. Phys. Soc.* 90 (1967) 207 and 90 (1967) 217.
- [9] J. Keller, A. Pisanty, M.C. de Teresa and M. Erbudak, *Phys. Lett.* A71 (1979) 90.

APENDICE 2.

ESTUDIO TEORICO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DEL UTe (152).

La parte imaginaria de la constante dieléctrica, ϵ_2 , de un material se origina en la absorción de radiación electromagnética por el mismo. La contribución de las transiciones interbanda se puede evaluar como

$$\epsilon_{2\ell\ell'}(\omega) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2}{m\omega} \right)^2 \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} n_\ell(E) n_{\ell'}(E + \hbar\omega) |M_{\ell\ell'}(E, E + \hbar\omega)|^2 dE$$

en la aproximación intraatómica y esférica (ver Refs. (22), (23), (154)). En esta expresión ω es la frecuencia angular de la radiación, n_ℓ es la densidad local de estados con número cuántico de momento angular ℓ , y el elemento de matriz $M_{\ell\ell'}$, está dado por

$$M_{\ell\ell'} = \langle R_\ell | \nabla | R_{\ell'} \rangle$$

donde las R son funciones de onda radiales para los electrones dentro de las esferas de Wigner-Seitz.

Evaluamos ϵ_2 para las transiciones d-f en el átomo de uranio del UTe, por aplicarse más correctamente a esos estados las citadas aproximaciones intraatómica y esférica, y encontramos que los elementos de matriz tienen una variación monótona con ω en el intervalo que exploran los experimentos de reflectividad. Como consecuencia, toda la estructura de ϵ_2 proviene de las densidades locales de estados, como se supone en la interpretación de Schoenes (23) de las ϵ_2 experimentales.

Nuestro estudio resulta así en una confirmación de los esquemas de bandas de Schoenes (23) que se reproducen en la figura 5.